

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 2

УДК 539.3:541.64

ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИКАПРОАМИДА ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ЖИДКОГО ГЕЛИЯ

И. И. Перепечко, П. Д. Голубъ

Измерена скорость распространения продольных и сдвиговых волн в поликарбонате (ПКА) на частотах 5 и 1 МГц в интервале температур 4,2–240° К. Обнаружено, что ниже 58° К скорость звука в ПКА не зависит от температуры. Установлено, что «протяженность» низкотемпературного плато зависит от частоты ультразвуковых колебаний и от вида волн, распространяющейся в ПКА. В образцах с невысокой степенью кристалличности наблюдалась аномальная зависимость скорости звука от кристалличности. При температурах, меньших 157° К, скорость звука уменьшалась с возрастанием кристалличности. Из акустических измерений рассчитаны динамический модуль Юнга, динамический модуль сдвига, модуль всестороннего сжатия, коэффициент Пуассона, а также дебаевские температуры и теплоемкости ПКА.

Из широкого класса полиамидов наиболее исследованными являются найлон-6,6, найлон-6,10 и найлон-6 (поликарбонат (ПКА), капрон). Изучение релаксационных свойств ПКА проводили главным образом динамическими механическими методами. Чаще всего исследования вели на частотах порядка 1 Гц с помощью крутильного маятника, на котором определяли компоненты комплексного модуля сдвига [1–4].

Однако поведение этого полимера мало изучено в низкотемпературной области, и практически отсутствуют работы, в которых исследовалось бы его вязкоупругое поведение вблизи температуры жидкого гелия.

Цель данной работы — исследование молекулярной подвижности и обусловленных ею релаксационных процессов в ПКА в интервале температур 4,2–240° К ультразвуковым методом.

Аппаратура и методика измерений

Измерения проводили импульсно-фазовым методом на частотах 1 и 5 МГц. В качестве преобразователей применяли кварцевые пластинки X и АС-срезов для генерирования продольных и сдвиговых волн соответственно. Блок-схема установки для измерения скорости ультразвука данным методом изображена на рис. 1.

Видеоимпульс, поступающий с первого канала генератора 1 на кварцевый излучатель 2, преобразуется последним в акустический импульс. Пройдя исследуемый образец 4, акустический импульс попадает на второй кварц 3, где преобразуется в электрический импульс, который подается затем на аттенюатор 5, широкополосный усилитель 6 и далее на осциллограф 8, ждущая развертка которого запускается генератором 7, синхронизирующим работу всей установки. В то же время 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 сравнивания подбирается равной амплитуде и длительности первой полуволны прошедшего акустического импульса. Этот импульс сравнения задерживается относительно зондирующего на промежуток времени, необходимый акустическому импульсу для прохождения образца, и подается в противофазе. При наложении импульса сравнения и первой полуволны прошедшего импульса в итоге получается нулевая линия, отчетливо фиксируемая на экране осциллографа. Зная время пробега импульса Δt , отсчитываемое по шкале генератора 1,

имеющего калиброванную временную задержку, и длину образца d , легко подсчитать скорость распространения акустического импульса в образце

$$C = \frac{d}{\Delta\tau} \quad (1)$$

Поскольку акустический импульс проходит через звукопроводы и задерживается ими, необходимо учитывать эту задержку. Это достигается путем измерения времени прохождения импульса в звукопроводах без образца во всей области температур. Тогда

$$\Delta\tau = \tau - \tau_0, \quad (2)$$

где τ — время задержки акустического импульса относительно зондирующего, τ_0 — время задержки импульса в звукопроводах.

Таким образом

$$C = \frac{d}{\tau - \tau_0} \quad (3)$$

Исследуемый образец помещали в гелиевый криостат (рис. 2), по высоте которого над уровнем жидкого гелия устанавливался значительный градиент температуры.

Рис. 1. Блок-схема установки. Пояснение см. текст

Поскольку коэффициенты линейного расширения звукопроводов и помещенного между ними образца различны, возникла проблема акустического контакта, успешно разрешенная ранее [5]. Для осуществления акустического контакта использовали смесь, состоящую из одной части кремнийорганического масла ГКЖ-94 и двух частей мелкодисперсного нитрида бора.

Регулирование температуры производили автоматическим регулятором [6] в несколько усовершенствованном виде, а измерение ее — термопарой медь-константан с точностью до $0,1^\circ\text{K}$.

Образцы ПКА с $M=30\,000$ изготавливали цилиндрической формы диаметром 22 мм и толщиной 5 мм. Кроме образцов из исходного материала (плотность $\rho=1,143 \text{ г/см}^3$, степень кристалличности $\kappa=39\%$), исследовали ПКА, отожженный в течение 2 час. при 180° ($\rho=1,150 \text{ г/см}^3$, $\kappa=46\%$) и подвергнутый после отжига закалке быстрым охлаждением до комнатной температуры ($\rho=1,137 \text{ г/см}^3$, $\kappa=34\%$).

Результаты и их обсуждение

Характерным для всех образцов ПКА является наличие на кривой $C=f(T)$ участка, расположенного вблизи $4,2^\circ\text{K}$, где скорость ультразвука не зависит от температуры (рис. 3). Подобный факт ранее [7] наблюдали в полиэтилене высокого давления.

Температура перехода T_n , ниже которой скорость продольных волн в ПКА, измеренная на частоте 5 МГц, не зависит от температуры, составляет 58°K . Существование горизонтального участка на кривой $C=f(T)$ вблизи $4,2^\circ\text{K}$ дает нам основание полагать, что при температурах ниже T_n «выморожены» все релаксационные процессы, которые влияют на вязкоупругие свойства полимера.

Исходя из феноменологической релаксационной теории, выражение для скорости ультразвука в линейных полимерах можно представить в виде [8, 9].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_g^2} + \rho \int_0^\infty \frac{L(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4)$$

где C_g — значение скорости звука при $\omega\tau \rightarrow \infty$, $L(\tau)$ — плотность спектра времен запаздывания, ω — частота ультразвука.

В области низкотемпературного плато при $T \rightarrow 0$ все времена релаксации τ_i неограниченно возрастают, что соответствует случаю $\omega\tau \rightarrow \infty$ (или по крайней мере $\omega\tau \gg 1$). При этом условии $C=C_g$, как это следует из уравнения (4).

Положение точки T_n на температурной шкале зависит от частоты, причем при повышении частоты величина T_n смещается в сторону более высоких температур. Так, при измерениях на частоте 1 Мгц для исходного образца ПКА $T_n=54^\circ\text{K}$, а на частоте 5 Мгц $T_n=58^\circ\text{K}$. Это, вероятно, происходит в связи с тем, что для более высоких частот случай $\omega^2\tau^2 \gg 1$ реализуется при более высоких температурах.

Это подтверждает релаксационный характер рассматриваемого явления и означает, что при измерении на более высоких частотах релаксационный спектр «вымораживается» при более высоких температурах.

Следует отметить, что ниже $T=157^\circ\text{K}$ (рис. 3) наблюдается аномальная зависимость скорости звука от кристалличности, а именно: в образце из

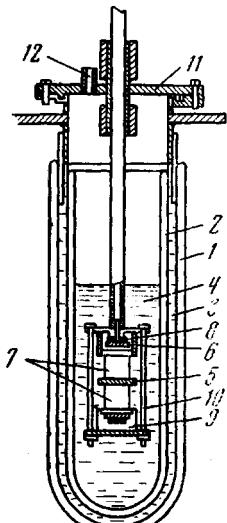


Рис. 2

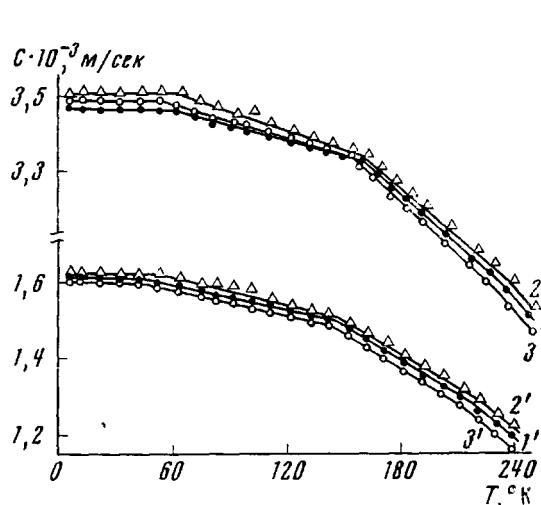


Рис. 3

Рис. 2. Гелиевый криостат:

1 — азотный дьюар, 2 — гелиевый дьюар, 3 — жидкий азот, 4 — жидкий гелий, 5 — исследуемый образец, 6 — пьезопреобразователь, 7 — звукопроводы, 8 — электрод, 9 — квадердержатель, 10 — прижимная шпилька, 11 — капка, 12 — отверстие для заливки гелия

Рис. 3. Скорость продольных (1'-3') и сдвиговых волн (1'-3') в исходном (1, 1'), закаленном (2, 2') и отожженном (3, 3') образцах ПКА

исходного ПКА с большей χ скорость звука меньше, чем в закаленном образце, имеющем меньшую χ . Такая аномальная зависимость скорости звука от кристалличности в ПКА сохраняется на обеих частотах эксперимента.

Уменьшение C и динамического модуля E' с ростом ρ ниже T_c аморфной прослойки наблюдали ранее в политрифтторхлорэтилене и полизтилене [10, 11], что, по-видимому, связано с особенностями надмолекулярной организации ряда кристаллических полимеров. Можно предположить, что такая зависимость C от χ является результатом конкуренции двух процессов. С одной стороны, в результате кристаллизации увеличивается общая доля и размеры кристаллитов, что должно приводить к росту скорости звука и модуля упругости. С другой — при кристаллизации может уменьшиться плотность аморфной прослойки, что должно приводить к уменьшению эффективности межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, и к уменьшению скорости звука.

Можно ожидать, что последний процесс превалирует в случае полимеров, для которых справедлива структурная модель Хоземана — Бонара. Этот эффект должен иметь место в том случае, когда плотность аморфной прослойки еще достаточно велика и когда ее уменьшение будет достаточно ощутимым. Этому условию соответствует область температур, расположенных ниже T_c аморфной прослойки.

В связи с этим становится понятным, что аномальная зависимость скорости ультразвука от кристалличности в ПКА наблюдается лишь в слабо закристаллизованных образцах (χ не более 40%). В хорошо отожженных образцах ($\chi=40-50\%$) скорость звука, как обычно, возрастает с ростом кристалличности.

Различные виды зависимости скорости ультразвука от χ могут быть описаны в рамках феноменологической релаксационной теории [12].

Можно ожидать, что характер зависимости скорости звука от степени кристалличности будет зависеть от соотношения между спектрами времен запаздывания полностью закристаллизованного и полностью аморфного полимера, а также от частоты и соответствующих времен запаздывания. Так как с изменением температуры и частоты воздействия эти соотношения могут изменяться, то точка инверсии, в которой меняется характер зависимости скорости звука от кристалличности, может зависеть от частоты ультразвуковых колебаний. Несколько удивительным является то,

Энергии активации релаксационных процессов в поликапроамиде

Переходы	U, ккал/моль							
	наши результаты			данные [15]				
	закаленный образец	исходный образец	отожженный образец	Иллерс	Вада	Исида	Накаджима, Сaito	
T_a	1,8	2,0	2,2	—	—	—	—	—
γ	9,1	9,8	10,3	11	16	—	—	9
β	17,7	19,0	21,8	22	21	14,5	17	

что такая точка инверсии для ПКА на частоте 5 Мгц наблюдается при $T=157^\circ\text{K}$, хотя T_c аморфных областей этого полимера составляет 300–325° К.

При определенных температурах на кривых зависимости скорости ультразвуковых волн от температуры (рис. 3) наблюдаются резкие изломы, обусловленные изменением температурных коэффициентов скорости звука $|\Delta C/\Delta T|$. Выше температуры каждого такого перехода температурный коэффициент скорости звука возрастает. Так, в исходном образце ПКА такими температурами являются 160 и 235° К на частоте 5 Мгц, в отожженном образце 162 и 236° К и в закаленном — 154 и 227° К.

Ранее [13, 14] отмечалось, что подобные изломы на температурной зависимости скорости звука указывают на изменение характера молекулярной подвижности в полимере и свидетельствуют о появлении того или иного релаксационного процесса, связанного с этим видом молекулярного движения. Принимая во внимание положение температур переходов на температурной шкале и значение энергии активации (таблица), можно полагать, что в этих областях происходят релаксационные процессы, обусловленные соответственно γ и β -релаксацией.

Температурные переходы, обнаруженные нами при 150–160° К, обусловлены явлением γ -релаксации. В полиамидах γ -релаксация объясняется [1–3] совместными движениями групп CH_2 между амидными группами, а также, возможно, некоторым кручением амидных групп [15].

Переходы, расположенные при 227–236° К, обусловлены размораживанием подвижности кинетических элементов, содержащих амидные группы и находящихся в аморфных областях ПКА (β -релаксация). Интересно, что с увеличением χ переходы соответствуют более высоким температурам.

С возрастанием кристалличности полимерные цепи в аморфной прослойке находятся в более «напряженном» состоянии и, следовательно, движение их элементов значительно «заторможено». По этой же причине можно ожидать увеличения энергии активации с ростом степени кристалличности, что и подтверждается данными таблицы.

Абсолютные величины $|\Delta C/\Delta T|$ выше точек переходов заметно различаются. Так, при температурах выше T_n исходного образца $|\Delta C/\Delta T|=1,27 \text{ м/сек}\cdot\text{град}$, при температурах, расположенных выше γ -переходов, $|\Delta C/\Delta T|=4,27 \text{ м/сек}\cdot\text{град}$, а для температур выше β -перехода $|\Delta C/\Delta T|=5,33 \text{ м/сек}\cdot\text{град}$.

Абсолютная величина температурного коэффициента скорости звука, по всей видимости, зависит от массы кинетического элемента цепи полимера, ответственного за данный вид молекулярного движения. Кроме того, температурный коэффициент скорости звука оказывается зависящим от степени кристалличности ПКА, причем он имеет более высокое значение для образцов с меньшей степенью кристалличности, что указывает на то, что оба температурных перехода, связанных с γ - и β -релаксацией, обусловлены молекулярной подвижностью в аморфной прослойке полимера.

Смещение температур переходов при изменении частоты ультразвука позволило рассчитать энергию активации U соответствующих релаксационных процессов по формуле

$$U=2,303 R \left(\lg \frac{\omega_1}{\omega_2} \right) \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} = 4,56 \left(\lg \frac{\omega_1}{\omega_2} \right) \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \quad (5)$$

Значения энергии активации, полученные нами для ПКА, а также полученные другими авторами [15] для полiamидов, приведены в таблице.

Измерения скорости сдвиговых волн C_c в ПКА на тех же частотах (рис. 3) показывает, что качественно зависимость $C_c=f(T)$ повторяет соответствующие зависимости для продольных волн.

При этом следует отметить заметное уменьшение температурного коэффициента скорости звука $|\Delta C/\Delta T|$ по сравнению с продольными волнами. Так, абсолютная величина его выше T_n , γ и β -переходов в случае сдвиговых волн частотой в $5 \text{ Мгц} - 1,0; 3,2$ и $4,2 \text{ м/сек}\cdot\text{град}$ соответственно. Отношение абсолютных величин температурных коэффициентов скорости звука продольных и сдвиговых волн примерно одинаково для всех температурных переходов и составляет 1,3.

Характерной особенностью для всех исследуемых образцов является смещение точек T_n , γ и β -переходов вдоль температурной шкалы в сторону более низких температур на кривой $C_c=f(T)$ относительно их положений на кривой $C_n=f(T)$ (рис. 3). Если рассматривать исходный образец ПКА, то соответствующие температуры переходов на сдвиговых волнах $T_n=45^\circ \text{K}$, $T_\gamma=145^\circ \text{K}$, $T_\beta=216^\circ \text{K}$.

Величина энергии активации, рассчитанная по сдвигу температурных зависимостей скорости звука сдвиговых волн в ПКА на частотах 5 и 1 Мгц , имеет несколько меньшее значение по сравнению с предыдущими расчетами U для продольных волн. Например, в исходном образце энергия активации T_n , γ и β -переходов составила $1,5; 9,2$ и $18,1 \text{ ккал/моль}$ соответственно.

Наличие данных о распространении продольных и сдвиговых волн в одном и том же образце ПКА позволило нам по известным соотношениям рассчитать величины E' , динамического модуля сдвига G' , модуля всестороннего сжатия K_s' и коэффициента Пуассона σ (рис. 4). Обращают на себя внимание достаточно высокие значения модулей при $4,2^\circ \text{K}$. Так, для исходного ПКА при этой температуре $E'=8,01 \cdot 10^{10}$; $G'=2,94 \cdot 10^{10}$ и $K_s'=9,74 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$.

Если экстраполировать по известным формулам [8] значения E' к полностью кристаллическому и полностью аморфному ПКА, то получим следующие величины: $E_k'=10,5 \cdot 10^{10}$ и $E_a'=6,92 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$.

Динамический модуль Юнга при $4,2^\circ \text{K}$ имеет тот же порядок, что и модуль упругости кристаллитов вдоль оси полимерной цепи ($25 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$), измеренный рентгеновским методом при 20° [16]. Различие сравниваемых модулей в 2,5 раза можно отнести за счет того, что

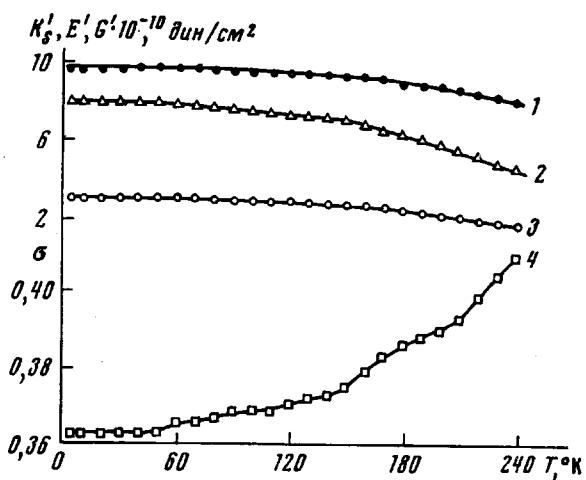


Рис. 4. Зависимость K_s' (1), E' (2), G' (3) и σ (4) от температуры

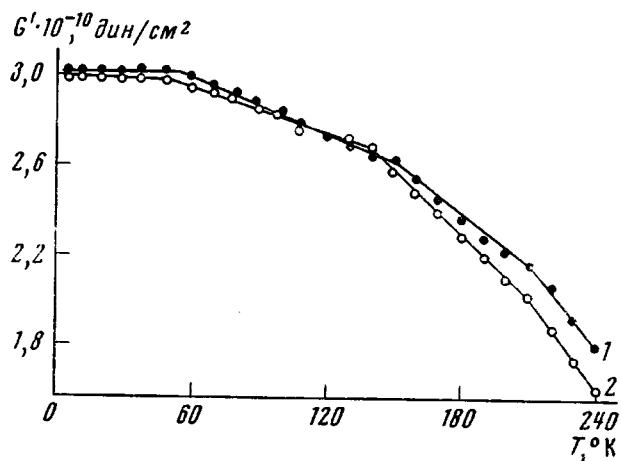


Рис. 5. Зависимость G' для ПКА ($\rho=1,150 \text{ г/см}^3$) от температуры при частоте 5 (1) и 1 Мгц (2)

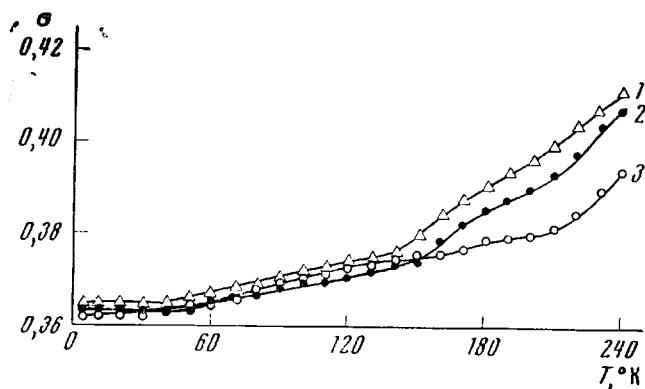


Рис. 6. Зависимости коэффициента Пуассона в ПКА с $\kappa=34\%$ (1), 39 (2) и 46% (3) от температуры

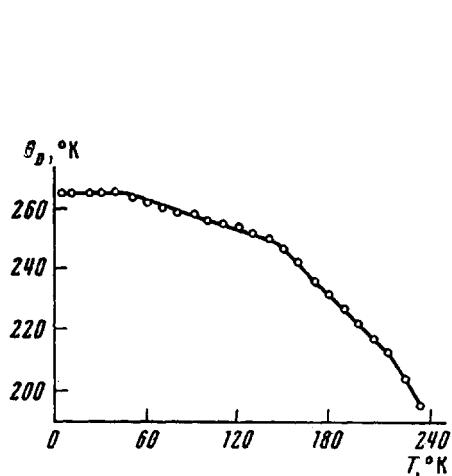


Рис. 7. Дебаевские температуры исходного ПКА

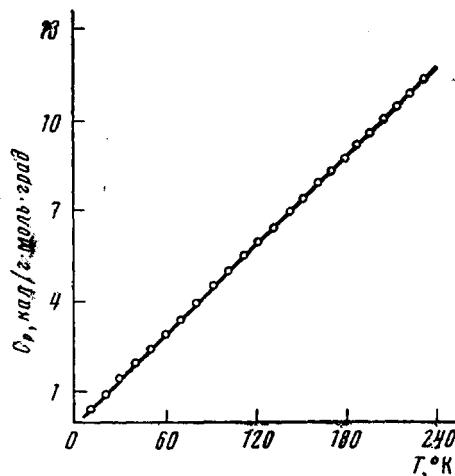


Рис. 8. Теплоемкость ПКА, рассчитанная из акустических измерений

данные Сакурады относятся к монокристаллу ПКА, а наши результаты — к поликристаллическому полимеру. Сравнение E_a' при 4,2°К с модулями упругости кристаллитов, измеренных перпендикулярно главной цепи ПКА при 293°К ($E_{\perp} = 4,4 \cdot 10^{10}$ и $7,3 \cdot 10^{10}$ дин/см²), дает еще лучшее согласие. Так как модуль упругости, измеренный рентгеновским методом в направлении, перпендикулярном цепи, определяется лишь межмолекулярным взаимодействием, то хорошее согласие с E_a' при 4,2°К указывает на корректность проведенного расчета.

Величины коэффициентов Пуассона для всех образцов ПКА дают значения ~0,36—0,37 при 4,2°К, причем с увеличением степени кристалличности величина коэффициента Пуассона уменьшается во всей области температур, охватываемой экспериментом (рис. 5). Эти факты становятся понятными, если принять во внимание, что коэффициент Пуассона исследуемого материала в какой-то мере связан с его свободным объемом. Тогда большие значения величины σ можно отнести за счет рыхлой упаковки аморфной прослойки полимера, а уменьшение σ с возрастанием x — за счет уменьшения свободного объема в результате увеличения плотности упаковки полимерных цепей в кристаллических областях.

Из рис. 6 видно, что в области низкотемпературного плато (ниже T_n) динамический модуль сдвига не зависит от частоты, в то время как при температурах выше T_n имеет место дисперсия (зависимость G' от частоты), величина которой возрастает с повышением температуры, а G' увеличивается с ростом частоты. Такое же поведение наблюдается и для остальных модулей упругости.

Отсутствие дисперсии скорости звука и динамических модулей упругости ниже T_n подтверждает высказанное выше предположение о том, что в этой области полностью «выморожен» релаксационный спектр полимера.

Из акустических измерений были рассчитаны дебаевские температуры по следующей формуле [17]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{3p}{4\pi} \cdot \frac{N_A p}{M} \right)^{1/3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{C_c^3} + \frac{1}{C_n^3} \right) \right], \quad (6)$$

где h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, N_A — число Авогadro, p — число атомов в молекуле.

В выражение (6) входят значения молекулярного веса вещества и число атомов в молекуле, определение которых для полимеров является достаточно сложной задачей. Однако эту операцию можно опустить, если идти по следующему пути. Пусть среднее число повторяющихся элементов

цепи в одной макромолекуле будет n , а молекулярный вес одного такого элемента полимера M_0 , тогда молекулярный вес полимера можно представить в виде произведения $M=M_0 \cdot n$. В свою очередь $p=p_0 \cdot n$, где p_0 — число атомов в повторяющемся элементе цепи. Тогда входящее в выражение (6) отношение будет $p/M=p_0/M_0$.

Повторяющийся элемент цепи ПКА имеет вид $\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$, отсю-

да легко видеть, что $p_0=19$, а $M_0=113$.

В области температур жидкого гелия значение θ_D максимально и составляет 265°K (рис. 7).

Согласно теории Тарасова [18], теплоемкость может быть рассчитана по следующим формулам:

$$C_p = \begin{cases} \pi^2 R \frac{T}{\theta_1} \\ 43,272 \cdot \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2, \\ \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 \end{cases}, \quad (7)$$

где $\theta_3=\theta_D$ представляют собой характеристическую температуру Дебая, а θ_1 и θ_2 связаны с θ_D соотношениями $\theta_1=1,5\theta_D$, $\theta_2=1,125\theta_D$.

Если принять во внимание теоретические расчеты Вундерлиха [19], то следует воспользоваться для вычисления теплоемкости первой из предлагаемых формул (7) (рис. 8).

Экспериментальные данные по теплоемкости ПКА в области температур $4,2-240^\circ\text{K}$ нам неизвестны, и потому не представлялось возможным сопоставить рассчитанные нами значения с результатами прямых калориметрических измерений.

Воспользовавшись значениями теплоемкости, полученными в [20] для температур ниже $4,2^\circ\text{K}$, и подставляя их значения в третью из формул (7), которая используется в этом случае, мы подсчитали температуру Дебая θ_k для ПК, оказавшуюся равной 197°K .

Сравнение этой величины θ_k с полученной выше из акустических измерений θ_D показывает, что калорическая температура Дебая оказывается меньше вычисленной из акустических данных. Различие этих температур обусловлено, видимо, ангармонизмом, который не учитывает теория Дебая. Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
21 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Smieder, K. Wolf, *Kolloid-Z.*, **134**, 149, 1953.
2. A. E. Woodward, J. A. Saueger, G. W. Dealey, P. E. J. Kline, *J. Colloid. Sci.*, **12**, 363, 1957.
3. T. Kawaguchi, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, 56, 1959.
4. N. Tokita, *J. Polymer Sci.*, **20**, 515, 1956.
5. В. Е. Сорокин, И. И. Перепечко, *Приборы и техника эксперимента*, 1970, № 5, 217.
6. Я. Г. Пономарев, *Приборы и техника эксперимента*, 1966, № 6, 248.
7. И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин, *Высокомолек. соед.*, **B13**, 171, 1971.
8. И. И. Перепечко, *Акустич. ж.*, **13**, 143, 1967.
9. И. И. Перепечко, *Механика полимеров*, 1969, 437.
10. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, *Высокомолек. соед.*, **B10**, 148, 1968.
11. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, *Высокомолек. соед.*, **B12**, 484, 1970.
12. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Л. А. Ушаков, А. Я. Светов, Б. А. Гришинкин, *Пласт. массы*, 1970, № 8, 43.
13. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, *Пласт. массы*, 1967, № 7, 56.
14. E. A. Friedman, A. J. Ritger, R. D. Andrews, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4243, 1969.
15. А. Вудворд, Дж. Сойер, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 329.
16. Сакурада, Ито, Накамае, *Химия и технология полимеров*, **2**, 19, 1964.
17. У. Мэзон, *Динамика решетки*, «Мир», 1968, стр. 64.
18. В. В. Тарасов, *Ж. физ. химии*, **24**, 111, 1950.
19. B. Wunderlich, L. D. Jones, *J. Macromolec. Sci.*, **B3**, 67, 1969.
20. W. Reese, J. E. Tuckeg, *J. Chem. Phys.*, **43**, 105, 1965.