

УДК 541.64:539(2+3)

## ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН И ДИНАМИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ В ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ<sup>1</sup>

© 1999 г. И. И. Перепечко, В. А. Данилов, Е. Б. Волошинов, В. В. Нижегородов

Московский государственный технический университет МАМИ  
105839 Москва, Б. Семеновская, 38

Поступила в редакцию 17.12.98 г.

Принята в печать 17.03.99 г.

Исследованы температурные зависимости скорости продольных и сдвиговых упругих волн, а также динамических модулей Юнга и сдвига в полибутилентерефталате в интервале 4.2–290 К на ультразвуковых (5 МГц) и низких (220 и 4 Гц соответственно для продольных и сдвиговых волн) частотах. Установлено, что в указанном интервале температур как скорости продольных и сдвиговых волн, так и динамические модули Юнга и сдвига зависят от частоты, причем эта зависимость сохраняется даже при  $T \rightarrow 0$  К и существенно увеличивается с ростом температуры. Введены параметры для количественной оценки дисперсии скорости упругих волн и динамических модулей упругости. Установлена связь между характером температурной зависимости дисперсии скорости звука и релаксационными процессами, протекающими в полибутилентерефталате как при низких (порядка 4.2 К), так и при более высоких температурах.

Одним из малоизученных вопросов в физике полимеров является частотная зависимость (дисперсия) скорости распространения упругих волн. Это в первую очередь относится к дисперсии скорости акустических волн при низких температурах, а также к зависимости этой дисперсии от температуры. В настоящее время имеются экспериментальные данные о зависимости дисперсии скорости упругих волн от температуры лишь для двух аморфных полимеров – эпоксидной смолы и ПК [1, 2]. Однако данные полимеры содержат метильные группы, что приводит к появлению у них специфических акустических свойств при низких температурах.

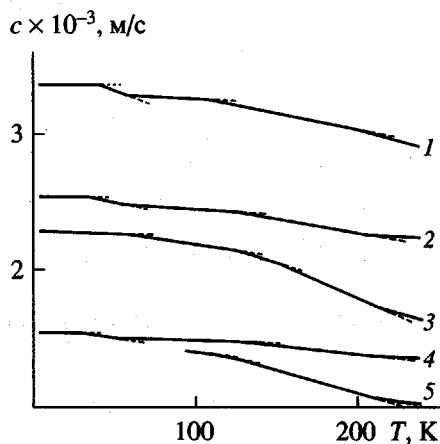
В связи с этим представляется интересным изучить зависимость дисперсии скорости звука от температуры в линейных кристаллических полимерах в широком интервале температур. Наиболее показательным было бы изучение дисперсии скорости акустических волн в таких полимерах при  $T \rightarrow 0$  К, где в соответствии с представлениями классической релаксационной теории все ре-

лаксационные процессы термоактивационного типа должны быть “выморожены”. В этом случае величина дисперсии и ее зависимость от температуры позволили бы получить дополнительную информацию о механизме релаксационных процессов, протекающих в полимерах.

В качестве такого объекта мы выбрали линейный аморфно-кристаллический полибутилентерефталат (ПБТ), который исследовали методами акустической спектроскопии в интервале 4.2–293 К. Следует отметить, что при низких температурах (при  $T \rightarrow 0$  К) ПБТ акустическими методами ранее не изучался.

Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости скорости продольных и сдвиговых волн в интервале 4.2–293 К на нескольких частотах в диапазоне 4–10<sup>7</sup> Гц. Это позволило нам исследовать зависимость дисперсии скорости упругих волн от температуры при изменении частоты в  $2.3 \times 10^4$  раз в случае продольных и в  $1.25 \times 10^6$  раз в случае сдвиговых волн.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32853).



**Рис. 1.** Температурная зависимость скорости упругих волн в ПБТ: 1 –  $c_{2n}$  ( $f_2 = 5$  МГц), 2 –  $c_{2k}$  ( $f_2 = 5$  МГц), 3 –  $c_{1k}$  ( $f_1 = 220$  Гц), 4 –  $c_{2n}$  ( $f_2 = 5$  МГц), 5 –  $c_{1n}$  ( $f_1 = 4$  Гц).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали отечественный ПБТ с плотностью  $\rho = 1.317$  г/см<sup>3</sup> и  $M = 6 \times 10^4$ . Скорость упругих волн определяли с помощью нескольких различных методов, каждый из которых был типичен для данного диапазона частот.

Результаты измерения скоростей продольных  $c_l$  и сдвиговых  $c_s$  УЗ-волн ( $f = 5$  МГц) в неограниченной среде использовали для расчета динамического модуля Юнга  $E'_2$ , модуля сдвига  $G'_2$  и модуля всестороннего сжатия  $K'_s$ . Учитывая полученные таким образом значения  $E'_2$ , мы рассчитали скорость продольных УЗ-волн ( $f_2 = 5$  МГц) в стержне по формуле

$$c_{2n} = \sqrt{E'_2 / \rho} \quad (1)$$

Одновременно проводили прямые измерения  $E'_1$  и скорости продольных волн в стержне на низких (220 Гц) частотах. В этом случае

$$c_{1n} = \sqrt{E'_1 / \rho} \quad (2)$$

Измерение  $E'_1$  и  $c_{1n}$  осуществляли с помощью метода вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца в интервале температур 4.2–500 К на частоте 220 Гц [3].

Динамический модуль сдвига  $G'_1$  и низкочастотную скорость сдвиговых волн

$$c_{1t} = \sqrt{G'_1 / \rho} \quad (3)$$

определяли с помощью автоматизированного обратного крутильного маятника [4]. Образцы ПБТ в этом случае изучали в интервале 77–540 К. Здесь и далее индекс 1 относится к низким частотам, а индекс 2 – к ультразвуковым.

Относительная погрешность определения скорости упругих волн в интервале 4.2–293 К не превышала 1%.

Чтобы можно было сопоставлять результаты определения скорости продольных УЗ-волн (распространяющихся в неограниченной среде) с результатами низкочастотных измерений  $c_{1n}$  ( $f_1 = 220$  Гц), пришлось воспользоваться формулой (1), подставив в нее значения  $E'_2$ , найденные из УЗ-измерений. Полученные таким образом значения  $c_{2n}$  сопоставляли с  $c_{1n}$ . Результаты измерения сдвиговых волн на УЗ-частотах  $c_{2t}$  можно было непосредственно сравнивать с величинами  $c_{1t}$ , полученными на инфразвуковых частотах.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты изучения температурной зависимости скоростей продольных и сдвиговых волн приведены на рис. 1. Наибольший интерес представляют зависимости  $c-f(T)$  для продольных и сдвиговых УЗ-волн. Анализ этих графиков показывает, что в случае продольных волн скорость ультразвука  $c_{2t}$  в интервале 4.2–40 К практически не зависит от температуры. При дальнейшем повышении температуры (при  $T > T_1 = 40$  К)  $c_{2t}$  линейно убывает с температурой вплоть до  $T_2 = 58$  К. Кроме температур  $T_1$  и  $T_2$  на графике  $c_{2t} - f(T)$  имеются еще две точки  $T_3 = 107$  К и  $T_4 = 193$  К, в которых скачкообразно изменяется температурный коэффициент скорости продольных УЗ-волн. Наибольший интерес представляют температурные переходы  $T_1$  и  $T_2$ . Их расположение хорошо характеризует температуры, при которых начинает “размораживаться” ( $T_1 = 40$  К) и завершается ( $T_2 = 58$  К) один и тот же релаксационный процесс. Низкотемпературное плато ранее наблюдалось у ряда линейных кристаллических полимеров, таких, например, как ПЭ и ПТФЭ [5]. В настоящее время известно, что независимость скорости ультразвука от температуры при  $T < T_1$  вплоть до 0 К связана с тем, что при  $T < T_1$  оказываются выморожены процессы “переброса”, которые определяющим образом влияют на теплопроводность

кристаллических диэлектриков. Известно, что теплопроводность таких диэлектриков обусловлена фонон-фононным взаимодействием. При столкновении тепловых фононов в случае, когда  $T \rightarrow 0$  К, полный квазимпульс системы не сохраняется и часть его передается решетке. В этом и проявляются процессы "переброса", приводящие к конечной величине теплопроводности диэлектрических кристаллов. Процессы "переброса" ("U-процессы") имеют характерное время  $\tau_u$ . При  $\omega\tau_u \gg 1$  процессы переброса "вымораживаются". Распространение УЗ-волн в диэлектрических кристаллах описывается формулами, которые практически не отличаются от формул, к которым приводит релаксационная теория. Основное отличие заключается в том, что в формулах классической релаксационной теории фигурирует параметр  $\omega\tau_k$ , где  $\omega$  – частота ультразвука,  $\tau_k$  – время релаксации вектора плотности теплового потока ("время релаксации теплопроводности"), а в формулах микроскопической теории используется параметр  $\omega\tau_u$ . Очевидно, что в данном случае  $\tau_u = \tau_k$ .

Таким образом, в интервале температур между  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 1) "разыгрывается" релаксационный процесс, обусловленный взаимодействием УЗ-волн с процессами "переброса". Следует заметить, что подобный процесс в ПБТ наблюдался впервые, как и обе его "границы" ( $T_1$  и  $T_2$ ). Интересно, что выше и ниже  $T_1$  и  $T_2$  скорость ультразвука линейно зависит от температуры и хорошо описывается известной формулой [6]

$$c = c_0[1 - \delta_i(T - T_0)], \quad (4)$$

где  $T_0$  – температура перехода,  $\delta = 1/c\Delta c/\Delta T$  – температурный коэффициент скорости упругих волн  $i = 1$  или  $2$ ;  $\delta_1$  соответствует значениям  $T < T_0$ , а  $\delta_2$  – значениям  $T > T_0$ ;  $c_0$  – скорость упругих волн при  $T_0$ .

Температурный переход, обнаруженный при 107 К скорее всего представляет собой низкотемпературную границу  $\gamma$ -релаксации. Этот процесс обусловлен подвижностью четырех или более метиленовых групп в аморфных областях и ранее наблюдался в ряде алифатических полиамидов. Его энергия активации составляет 42 кДж/моль. Иногда полагают, что процесс связан с движением карбонильных и гликольных групп.

На температурной зависимости скорости продольных УЗ-волн в тонком стержне ( $c_{2l}-f(T)$ ) сохраняется общая схема температурных переходов, типичная для распространения ультразвука в неограниченной среде ( $c_{2l}-f(T)$ ). Однако в случае низкочастотных ( $f = 220$  Гц) продольных волн на зависимости  $c_{1ll} - f(T)$  фактически отсутствует

низкотемпературное плато, и скорость звука  $c_{1ll}$  при понижении температуры вплоть до 4.2 К слабо возрастает. Это не удивительно, так как условие  $\omega\tau_u \gg 1$  на столь низких частотах, по-видимому, не выполняется. На зависимости  $c_{1ll} - f(T)$  при 58 К наблюдается температурный переход, который является началом некоторого релаксационного процесса.

Анализ результатов, приведенных на рис. 1, показывает, что температурная зависимость скорости сдвиговых УЗ-волн  $c_{2l} - f(T)$  качественно повторяет общие закономерности, типичные для продольных УЗ-волн. При этом оказалось, что температуры, ограничивающие наиболее низкотемпературный релаксационный процесс ( $T_1 = 30$  и  $T_2 = 50$  К) ниже, чем в случае продольных волн. При изучении зависимости  $c_{1l} - f(T)$  на инфракрасных частотах область низкотемпературного плато не была достигнута.

Таким образом, в линейном кристаллическом полимере, каким является ПБТ, при низких температурах на графиках  $c_l = f(T)$  и  $c_r = f(T)$  на УЗ-частотах наблюдается низкотемпературное плато, существование которого указывает на то, что при  $T < T_1$  на частотах порядка  $10^6$  Гц "выморожены" все релаксационные процессы, в том числе и те, которые обусловлены фонон-фононным взаимодействием (т.е. процессы "переброса"). В то же время при измерениях на низких частотах условие  $\omega\tau_u \gg 1$  не выполняется и процессы "переброса" не могут быть выморожены. Это приводит к тому, что в области низкотемпературного плато (при  $T < T_1$ ) проявляется дисперсия скорости упругих волн, если сопоставлять значения скоростей  $c_l$  и  $c_r$ , измеренные на частотах, отличающихся на несколько порядков.

Ранее было показано, что в качестве количественного критерия дисперсии можно использовать параметр

$$\alpha = \frac{\Delta c 100\%}{c \lg f_2/f_1} \quad (5)$$

В этой формуле  $\Delta c = c_2 - c_1$ , а скорость упругих волн  $c_2$  и  $c_1$  соответствует частотам  $f_2$  и  $f_1$ . Параметр  $\alpha$  имеет простой физический смысл: он характеризует величину дисперсии скорости распространения акустических волн при изменении частоты в 10 раз (удельная дисперсия).

Результаты расчетов параметров дисперсии для продольных ( $\alpha_l$ ) и сдвиговых ( $\alpha_r$ ) акустических волн приведены на рис. 2. Наиболее интересными оказались результаты изучения дисперсии продольных волн, так как они охватывали об-

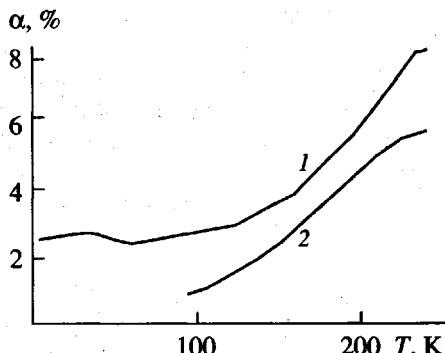


Рис. 2. Температурная зависимость дисперсии скорости продольных  $\alpha_l$  (1) и сдвиговых  $\alpha_t$  (2) волн ПБТ.

ласть температур вплоть до 4.2 К. На зависимости  $\alpha_l - f(T)$  в интервале 4.2–50 К наблюдается слабо выраженный максимум, вершина которого расположена между 30 и 40 К. Интересно отметить, что примерно в этом интервале есть два излома на зависимости  $c_{2ll} - f(T)$  ( $T_1 = 33$  К и  $T_2 = 58$  К). Температурные переходы при  $T_1$  и  $T_2$ , как указано выше, ограничивают область температур, в которой происходит релаксация, обусловленная "вымораживанием" процессов "переброса". Отсюда следует, что максимум на температурной зависимости дисперсии скорости продольных упругих волн при низких температурах соответствует релаксации, обусловленной "вымораживанием" процессов "переброса". Необходимо заметить, что максимум на зависимости  $\alpha_l - f(T)$  никогда не наблюдался.

При дальнейшем повышении температуры, начиная с 60 К, удельная дисперсия скорости продольных волн  $\alpha_l$  линейно зависит от температуры и лишь в некоторых точках скачком изменяется температурный коэффициент  $\alpha_l$ . Это имеет место при 125, 160, 197 и 235 К. В указанной области температур (60–235 К) зависимость  $\alpha_l - f(T)$  ведет себя в известной степени аналогично зависимости  $c_{2ll} - f(T)$ . Различие (и очень существенное) заключается в том, что скорость звука линейно убывает с повышением температуры, а дисперсия линейно возрастает с увеличением  $T$ . Ранее мы отмечали, что два температурных перехода на зависимости  $c_{2ll} - f(T)$ , наблюдаемые при измерениях на частоте 5 МГц ( $T_{1\gamma} = 125$  К и  $T_{2\gamma} = 208$  К), соответствуют процессу  $\gamma$ -релаксации в ПБТ. На зависимости  $\alpha_l - f(T)$  этому релаксационному процессу соответствует область температур от  $T_1 = 125$  К до  $T_2 = 235$  К. При этом величина дисперсии  $\alpha_l$  возрастает от 3 до 8.2%. Более детальный анализ результатов, приведенных на

рис. 2, показывает, что процесс  $\gamma$ -релаксации является мультиплетным. Действительно, в интервале 125–235 К имеют место два, а возможно и три релаксационных процесса, что хорошо согласуется с результатами других исследователей [3, 5].

Наиболее четко на зависимости  $\alpha_l - f(T)$  проявляется самый низкотемпературный  $\gamma$ -процесс, который ограничен температурами 125 и 160 К. Этому процессу соответствует изменение дисперсии на 1% (от 3 до 4%). Интересно отметить, что процессу "переброса" в ПБТ соответствует незначительное изменение величины удельной дисперсии скорости продольных волн от 2.6% при 4.2 К до 2.7% при 30 К.

Дисперсия скорости сдвиговых волн в ПБТ  $\alpha_t$  была изучена нами (рис. 2) в интервале 95–240 К, в котором зависимость  $\alpha_t - f(T)$  в известной мере повторяет зависимость  $\alpha_l - f(T)$ . Отличие заключается лишь в том, что величина дисперсии скорости сдвиговых волн  $\alpha_t$  значительно ниже  $\alpha_l$ , и все температурные переходы на зависимости  $\alpha_t - f(T)$  выражены более слабо, чем в случае продольных волн. Величина удельной дисперсии скорости сдвиговых волн при 95 К  $\alpha_t = 0.95\%$ , что в 2.8 раза ниже  $\alpha_l = 2.7\%$ . При более высоких температурах это различие становится меньше. Например, при 240 К,  $\alpha_t = 5.8\%$ , а  $\alpha_l = 8.5\%$ .

Иногда полагают, что частотной зависимостью (дисперсией) динамических модулей упругости полимеров, особенно при низких температурах, можно пренебречь. На самом деле это довольно распространенное мнение противоречит теории и нашим экспериментальным данным. Результаты проведенных измерений динамического модуля Юнга  $E$  на частотах  $f_1 = 220$  Гц и  $f_2 = 5$  МГц, а также динамического модуля сдвига  $G'$  на частотах  $f_1 = 4$  Гц и  $f_2 = 5$  МГц представлены на рис. 3.

В качестве параметра (удельная дисперсия), характеризующего частотную зависимость модуля упругости, была использована величина [1]

$$\beta = \frac{\Delta M 100\%}{M_1 \lg f_2/f_1}, \quad (6)$$

где  $M$  – любой из динамических модулей упругости;  $\Delta M = M_2 - M_1$ ;  $M_1$  и  $M_2$  – модули, измеренные на частотах  $f_1$  и  $f_2$ . Экспериментальные данные, представленные на рис. 3, показывают, что во всем использованном нами интервале температур (4.2–240 К) динамические модули упругости зависят от частоты. Эта зависимость сохраняется даже при  $T \rightarrow 0$  и существенно возрастает при повышении температуры. Наиболее сильно зависит от частоты динамический модуль Юнга.

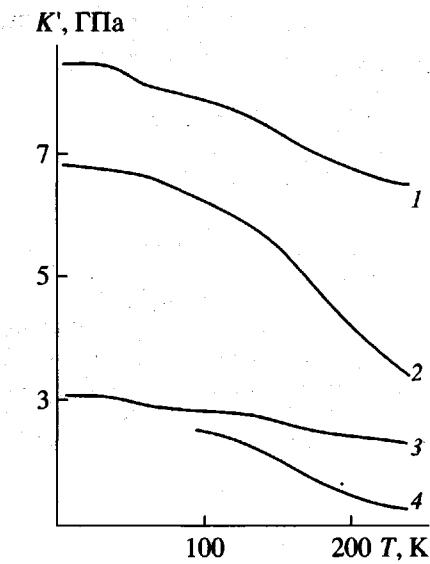


Рис. 3. Температурная зависимость динамических модулей упругости ПБТ: 1 –  $E'_2$  ( $f_2 = 5$  МГц), 2 –  $E'_1$  ( $f_1 = 220$  Гц), 3 –  $G'_2$  ( $f_2 = 5$  МГц), 4 –  $G'_1$  ( $f_1 = 4$  Гц).

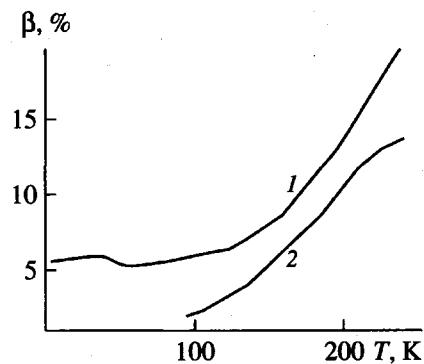


Рис. 4. Температурная зависимость дисперсии динамических модулей ПБТ  $\beta_1$  (1) и  $\beta_l$  (2).

Например, при 4.2 К у ПБТ  $E'_1 = 6.8$  ГПа ( $f_1 = 220$  Гц), а  $E'_2 = 8.4$  ГПа ( $f_2 = 5$  МГц). Таким образом, даже при такой низкой температуре повышение частоты в  $2.3 \times 10^4$  раз приводит к увеличению  $E$  на 23.5%. При более высоких температурах зависимость  $E'$  от частоты значительно увеличивается. Так, при  $T = 240$  К  $E'_1 = 3.43$  ГПа, а  $E'_2 = 6.48$  ГПа. При том же, что и в первом случае повышении частоты  $E$  ПБТ возрастает на 89%.

Анализ результатов расчета параметров дисперсии  $\beta$  динамических модулей упругости  $E$  и  $G'$

(рис. 4) позволяет сделать вывод о том, что характер зависимости величин  $\beta_l$  и  $\beta_t$  от температуры не отличается существенно от зависимостей  $\alpha_l - f(T)$  и  $\alpha_t - f(T)$ . При этом величины  $\beta_l$  и  $\beta_t$  в 2 с лишним раза превышают соответствующие значения  $\alpha_l$  и  $\alpha_t$ . В интервале 4.2–60 К на зависимости  $\beta_l = f(T)$  наблюдается пологий максимум, аналогичный тому, что имеется на зависимости  $\alpha_l = f(T)$ . Начиная с 60 К,  $\beta$  линейно возрастает с температурой до 123 К. При этом удельная дисперсия динамического модуля Юнга  $\beta_l$  увеличивается от 5.1 до 6.4%. При повышении температуры от 123 до 158 К  $\beta_l$  линейно возрастает от 6.4 до 8.5%. При  $T > 158$  К  $\beta_l$  растет более интенсивно и при  $T = 195$  К достигает величины 12.9%. При дальнейшем повышении температуры дисперсия возрастает и при 240 К  $\beta_l = 20.4\%$ . Следует отметить, что изломы на зависимости  $\beta_l - f(T)$  проявляются более четко, чем на зависимости  $\alpha_l - f(T)$ . Если каждый такой излом на зависимости  $\beta - f(T)$  рассматривать как некоторый температурный переход, соответствующий началу или окончанию релаксационного процесса, то можно сделать вывод о мультиплетности процесса  $\gamma$ -релаксации. Анализ результатов, представленных на рис. 4, приводит к выводу, что в области 60–240 К наблюдаются по крайней мере две релаксационные области. Одна из них заключена в интервале 123–158 К, другая расположена между 158 и 195 К.

Зависимость  $\beta_l - f(T)$  повторяет в общих чертах зависимость  $\beta_t - f(T)$ , однако температурные переходы в этом случае выражены слабее.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Перепечко И.И., Данилов В.А., Нижегородов В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 8. С. 1438.
- Перепечко И.И., Данилов В.А., Нижегородов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1158.
- Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
- Максимов А.В., Кузьмин В.П., Перепечко И.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 2012.
- Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977.
- Perepechko I. // Proc. 10th Int. Conf. on Composite Materials. Whistler, British Columbia, Canada. 1995. V. 5. P. 445.

## Frequency Dependence of the Low-Temperature Acoustic Wave Velocity and Dynamic Elastic Modulus in Poly(butylene terephthalate)

I. I. Perepechko, V. A. Danilov, E. B. Voloshinov, and V. V. Nizhegorodov

*Moscow State Technical University (Moscow Automechanical Institute, MAMI),  
Bol'shaya Semenovskaya ul. 38, Moscow, 105839 Russia*

**Abstract**—Temperature variations of the velocity of longitudinal and shear elastic waves and the dynamic Young's and shear moduli of elasticity in poly(butylene terephthalate) (PBT) were studied in the range 4.2–290 K. The measurements were performed at ultrasonic (5 MHz) and low (220 and 4 Hz for the longitudinal and shear waves, respectively) frequencies. It was found that both the elastic wave velocities and the dynamic moduli of elasticity are frequency-dependent, the dependence being retained even at very low temperatures ( $T \rightarrow 0$  K) and much more pronounced with increasing temperature. Parameters quantitatively describing the dispersion of the elastic wave velocities and the dynamic moduli were introduced. A relationship between the character of the temperature variation of the ultrasound velocity dispersion and the relaxation processes in PBT at low (near 4.3 K) and higher temperatures was established.