

УДК 534.8

АНОМАЛЬНОЕ ЗАТУХАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ 4,2 К

Участник В. И.

В диапазоне частот 0,9—9 МГц и интервале температур 4,2—300 К приведены результаты исследования аномального затухания продольных ультразвуковых волн в кристаллических полимерах. Показана зависимость величины затухания от термообработки и вальцевания образцов.

Аномальные акустические потери в полимерах объяснялись наличием примесей [1], релаксацией CH_3 -групп с учетом квантовомеханического туннелирования последних через потенциальный барьер, релаксацией теплопроводности и известным механизмом Ахизера [2]. Ниже будут приведены дополнительные экспериментальные данные, свидетельствующие о сильном аномальном затухании ультразвука в полиэтилене и других кристаллических полимерах.

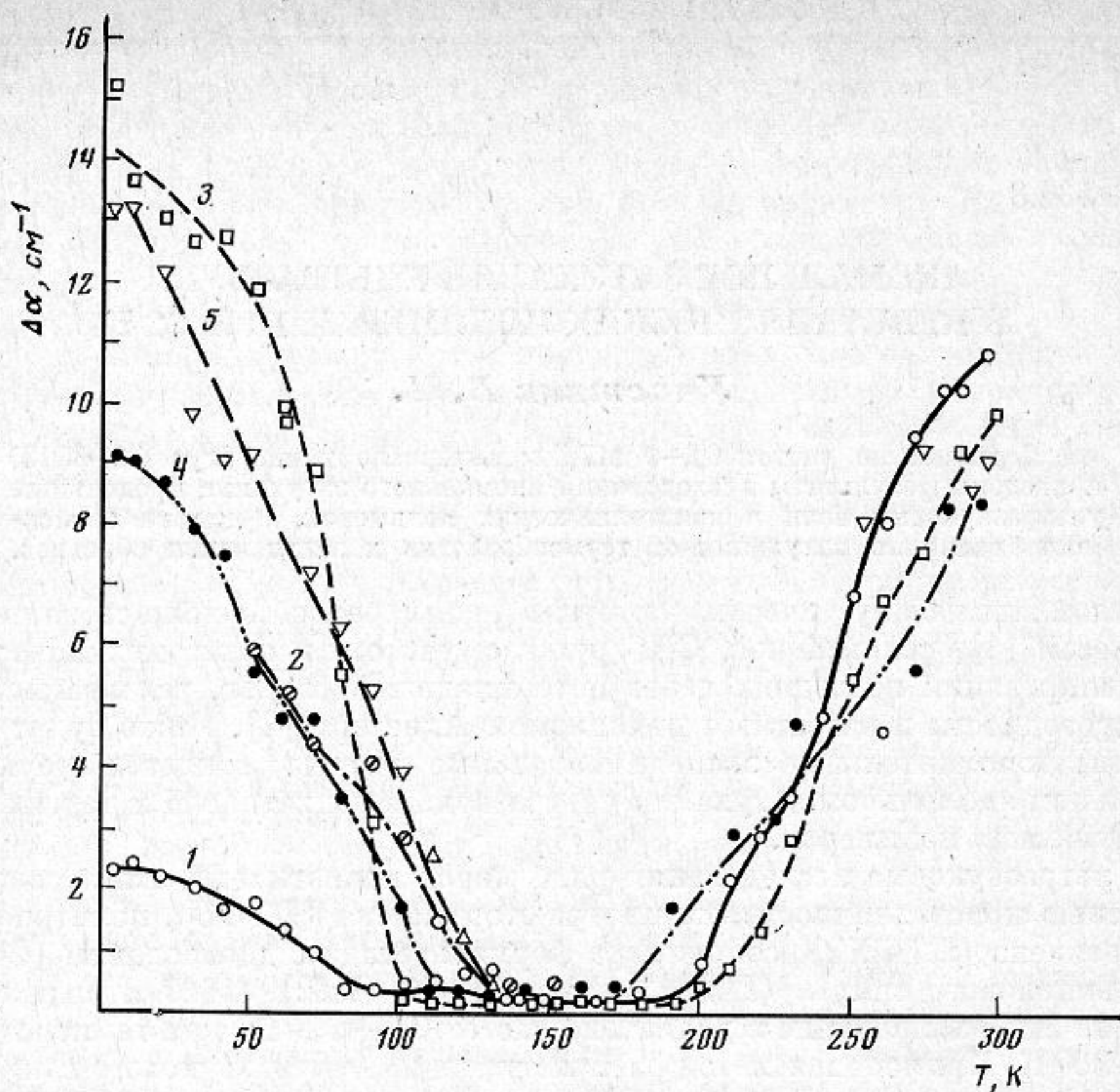
Ультразвуковые исследования ряда марок полиэтилена, отличающихся степенью кристалличности, политетрафторэтилена (ПТФЭ), политрифторхлорэтилена (ПТФХЭ), сополимера формальдегида с диоксоланом (СФД), поливинилового спирта (ПВС), полиамида 12 (П12), П610 и ряда полиимидов были выполнены в диапазоне частот 0,9—9 МГц при температурах 4,2—300 К. Применялся метод распространения ультразвукового импульса через составную систему буфер из нержавеющей стали — изучаемый образец — буфер. Двухканальный метод определения затухания продольных ультразвуковых волн обеспечивал точность измерения 10%. Приращение затухания $\Delta\alpha$ оценивалось по отношению к минимуму потерь, полученному для всех рассмотренных полимеров в интервале температур 100—200 К. С целью устранения систематических ошибок, связанных с усадкой образцов и расслаиванием системы при понижении температуры, усилие сжатия составной системы передавалось через пружину.

На фигуре показаны характерные зависимости $\Delta\alpha$ для трех типов полиэтилена — полиэтилена среднего (ПЭСД) — (1), низкого (ПЭНД) — (2) и высокого давления (ПЭВД) — (3). Аномальное затухание при 4,2 К на частоте 3 МГц составляет 14 см^{-1} (ПЭВД), 8—9 (ПЭНД), 2,2 (ПЭСД), 9 (ПТФЭ), 3,7 (ПТФХЭ), 2—2,2 (СФД), 1,7 (ПВС), 1,4—1,6 (П12, П610) и менее 1 см^{-1} (полиимиды). Полученное аномальное затухание для полиалканимида [3] ($1,8 \text{ см}^{-1}$ на частоте 5 МГц) примерно соответствует нашим данным для полиамидов.

Обращает внимание зависимость величины аномального затухания ультразвука от способа изготовления полиэтилена. Проведенная нами термообработка образца ПЭВД при температуре 100°C позволила снизить величину максимальных потерь до 9 см^{-1} (фигура, кривая 4). И наоборот вальцевание образцов ПЭСД вызывало увеличение максимальных потерь до значения $13,2 \text{ см}^{-1}$ (фигура, кривая 5). Аналогичный факт получен и в случае ПТФЭ. В отвальцованном образце потери $\Delta\alpha$ возросли до $12,6 \text{ см}^{-1}$ на частоте 3 МГц.

Поэтому представляло интерес рассмотреть частотную зависимость аномального затухания при 4,2 К. На примере отвальцованного образца ПЭСД мы получили значения $\Delta\alpha$ (4,2 К), равные $12,4 \text{ см}^{-1}$ (0,94 МГц), $13,2$ (3 МГц) и $14,5 \text{ см}^{-1}$ (8,7 МГц). Для приращения внутреннего трения при 4,2 К (обратной величины добротности материала) получено устойчивое уменьшение потерь с ростом частоты.

На основании приведенных данных можно сделать следующие выводы: за исключением поликарбоната аномальное затухание ультразвука при



Температурная зависимость приращения затухания ультразвука на частоте 3 МГц. 1 — ПЭСД, 2 — ПЭНД, 3 — ПЭВД, 4 — термообработанный ПЭВД, 5 — отвальцованный ПЭСД

4,2 К получено в частично-кристаллических полимерах, не содержащих CH_2 группы; обнаруженное, правда, в сравнительно нешироком диапазоне, отсутствие частотной зависимости затухания, по-видимому, свидетельствует, что механизм Ахиезера, согласно которому $\alpha \sim \omega^2$, где ω — круговая частота, не описывает экспериментальные данные; влияние условий получения образцов и их обработки указывают на возможность рассеяния ультразвука микронеоднородностями, напряжениями, дислокациями.

Согласно работе [4], в случае $\omega > \omega_{\text{max}}$ (по данным эксперимента $\Delta\alpha/f$ уменьшается с ростом частоты) плотность Λ таких образований может быть оценена по формуле

$$(1) \quad \alpha_i = \frac{4Gb^2\Lambda}{\pi^2BV_i},$$

где G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, V — постоянная демпфирования. Поскольку V пропорциональна тепловой энергии E_0 , то рост α_i при $T \rightarrow 0$ и отсутствие частотной зависимости $\Delta\alpha$ полностью соответствуют экспериментальным данным. С учетом наиболее эффективного фонон-фононного механизма потерь по Мэзону [5]

$$(2) \quad V = \frac{0,0532\eta}{(1-\nu)^2}, \quad \text{где} \quad \eta = D \left(\frac{E_0 K}{C_V \bar{V}^2} \right).$$

Здесь ν — коэффициент Пуассона, K — коэффициент теплопроводности, C_V — теплоемкость при постоянном объеме, \bar{V} — средняя дебаевская скорость звука, D — нелинейная постоянная, рассчитываемая через коэффициенты Грюнайзена [5]. С помощью известных акустических и тепловых параметров ПЭВД при 4,2 К можно оценить характерный размер неоднородности L , полагая, что максимум ультразвуковых потерь $\Delta\alpha/f$ приходит-

ся на частоту ~ 100 кГц. Полагая для полиэтилена $D=100$, получим $L\sim 3$ нм, т. е. по порядку величины это соответствует размерам кристаллитов и другим элементам надмолекулярной организации полиэтилена. Согласно работе [6], в полимерах следует ожидать значительной акустической нелинейности.

Автор выражает благодарность Л. К. Зарембо за полезное обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вудворт А. Е. Механизм механических потерь в полимерах при очень низких температурах.— В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968, с. 108—118.
2. Перепечко И. И., Волошинов Е. Б. Влияние колебаний решетки на квантовомеханическое туннелирование метильных групп в полимерах при низких температурах.— Высокомолекуляр. соед., 1976, т. 18Б, № 8, с. 616—620.
3. Перепечко И. И., Волошинов Е. Б. Скорость и поглощение ультразвука в полиалканиде вблизи температуры жидкого гелия.— Акуст. ж., 1977, т. 23, № 5, с. 694—700.
4. Гранато А., Люкке К. Струнная модель дислокации и дислокационное поглощение.— В кн.: Физическая акустика/Под ред. Мэзона У.— т. IVA, М.: Мир, 1969, с. 261—321.
5. Мэзон У. Влияние примесей и фононных процессов на затухание.— В кн.: Физическая акустика/Под ред. Мэзона У. т. IIIB. М.: Мир, 1968, с. 285—343.
6. Зарембо Л. К., Шкловская-Корди В. В. О генерации гармоник при распространении ультразвуковых продольных и сдвиговых волн в твердых телах.— Физика тв. тела, 1970, т. 12, с. 3637—3639.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
16.XII.1980