

УДК 534.21

МЕХАНИЗМ ДИССИПАЦИИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ЛИНЕЙНЫХ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

В. В. КЛЕПКО*, Б. Б. КОЛУПАЕВ*, Е. В. ЛЕБЕДЕВ*, Б. С. КОЛУПАЕВ**

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

**Ровенский государственный гуманитарный университет

Получено 11.11.2009

Изложены результаты изучения акустических свойств типичного представителя линейных гибкоцепных полимеров – поливинилхлорида – в области (290...350) К на частоте 0.4 МГц. Рассмотрены различные механизмы диссипации энергии ультразвуковых колебаний. Показано, что термоупругие эффекты и фононная вязкость не оказывают заметного влияния на прямое поглощение ультразвука. Теоретически определенные порядки этих величин согласуются с экспериментальными значениями для локального и сегментального демпфирования структурных элементов полимера.

Викладено результати вивчення акустичних властивостей типового представника лінійних гнучколанцюгових полімерів – полівінілхлориду – в області (290...350) К на частоті 0.4 МГц. Розглянуті різні механізми дисипації енергії ультразвукових коливань. Показано, що термопружні ефекти й фононна в'язкість не дають помітного впливу на пряме поглинання ультразвуку. Теоретично визначені порядки цих величин узгоджуються з результатами експеримента для локального й сегментального демпфування структурних елементів полімера.

The paper deals with stating of results of studying of acoustic properties of polyvinyl chloride, being a typical representative of linear flexible-chain polymers, in temperature range of (290...350) K at frequency of 0.4 MHz. Various mechanisms of energy dissipation of ultrasonic vibrations are considered. It is shown that the thermoelastic effects and phonon viscosity insignificantly effect the direct absorption of ultrasound. The theoretically determined orders of these values occur consistent with experimental results for the local and segmental damping of structural elements of the polymer.

ВВЕДЕНИЕ

Акустические свойства высокомолекулярных соединений исследуются очень широко для решения узловых задач физики полимеров [1], а также с целью интенсивного практического использования этих материалов [2]. Наименее исследованными остаются линейные гибкоцепные полимеры, поскольку в аморфных полимерах могут существовать только флуктуационные структурные элементы с конечными временами жизни τ_i [3]. Благодаря этому при воздействии на систему внешним полем макромолекулы могут проявлять различные формы подвижности [4]. Это обусловлено тем, что $\tau_i = \tau_{1,i} + \tau_{2,i}$, где $\tau_{1,i}$ – время “оседлой” жизни, а $\tau_{2,i}$ – время жизни конкретного структурного элемента в составе надмолекулярного образования [5]. При прохождении волны напряжения через линейный полимер, благодаря наличию ангармонических колебаний структурных элементов, деформация системы (например, сжатие) вызывает изменение скорости движения фононов [6]. Кроме того, поскольку в линейных гибкоцепных полимерах наблюдается существенное различие в величине энергии меж- и внутримолекулярного взаимодействия, это должно проявиться в отличии величин скоростей движения фононов в зависимости от направления их распро-

странения. В конечном итоге, между такими фононными группами возникает периодическая разность температур. В течение времени релаксации τ между указанными группами происходит теплообмен, что приводит к увеличению энтропии системы и, следовательно, к поглощению энергии. Однако такая термоупругая диссипация энергии не является единственным источником потерь. Оказалось, что существуют и другие механизмы механических потерь в полимерах [7]. Так, установлено, что структурные элементы полимера будут реагировать на внешнее динамическое воздействие изменением кинетической гибкости, определяемой в опытах по измерению градиентной зависимости характеристической вязкости [5]. Однако вопрос о характере поглощения акустических волн в полимерах еще далек от своего окончательного решения.

Соответственно, цель данной работы состоит в исследовании термоупругого поглощения, связанного с нагреванием сжатых мест линейного полимера и обуславливающего потерю акустической энергии при переходе тепла от нагретых мест к холодным путем теплопроводности при условии, что $\tau_{1,i} \leq t \leq \tau_{2,i}$ (где t – период действия внешней силы) определить потери энергии, обусловленные структурной перестройкой, т.е. кинетической гибкостью макромолекул. Кроме того, предполагается

тся для случая сдвиговой волны рассчитать величину диссипации энергии за счет фоновой вязкости и исследовать эффект вязкости сжатия в поливинилхлориде.

1. МОДЕЛЬ

Вслед за Френкелем [4] считаем, что в линейном гибкоцепном полимере каждая макромолекула образует длинную цепь без боковых ветвей, за исключением тех, которые являются частью мономерной цепи. Поливинилхлорид (ПВХ) как типичный их представитель не имеет больших боковых групп, которые могли бы давать вклад в деформацию, и способен к образованию флуктуационных структур в виде микроблоков или суперсеток [8]. При этом считаем, что $\tau_{1,i} < t < \tau_{2,i}$ (здесь t – период ультразвуковых колебаний). Представим макромолекулу ПВХ или другого линейного полимера в виде “жемчужного ожерелья” [4], где скелетные атомы углерода для поливинилового цепи изображаются в виде “бисерин” и взаимодействуют между собой через потенциальные силы [2]. В качестве потенциала интрамолекулярного взаимодействия выберем атом-атомный потенциал Леннарда – Джонса [4]. Более слабые физические связи, которые реализуются в виде интермолекулярных сил, представим потенциалом Морзе [2]. Предполагаем, что под действием ультразвукового поля связи не распадаются и существенно не изменяются ввиду малости возбуждающего напряжения.

Первоначально определим поглощение ультразвуковой волны за счет деформирования системы в виде сжатия – растяжения, что приводит к локальному изменению ее плотности и температуры. Как следствие, происходит теплообмен “нагрев – охлаждение” между такими областями, который вызывает ангармоничность колебаний структурных элементов, приводящую к диссипации энергии.

Соотношение между сжатием, выраженным через относительное изменение плотности $\Delta\rho/\rho$, и изменением скорости $\Delta v/v$, а также температуры $\Delta T/T$ для ПВХ может быть определено через постоянную Грюнайзена [9] в виде

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta v}{v} = \gamma \frac{\Delta\rho}{\rho}. \quad (1)$$

В соответствии с идентичностью потенциалов интер- и интрамолекулярного взаимодействия [7] для линейных полимеров параметр Грюнайзена будет иметь вид

$$\gamma = \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu}, \quad (2)$$

где ν – коэффициент Пуассона. Оказалось, что для ПВХ при $T = 293$ К его величина составляет 5.27 и по мере повышения температуры нелинейно возрастает, достигая значения 5.95 при $T = 383$ К [10].

Исходя из условия $\omega\tau \ll 1$ (время релаксации $\tau \ll t$), коэффициент поглощения α_1 , обусловленный теплообменом между рассмотренными группами фононов (соотношение (1)), определим как [11]

$$\alpha_1 = 4.34 \frac{C_V T \gamma^2 \omega^2 \tau}{\rho v_l^3}, \quad (3)$$

где C_V – удельная теплоемкость на 1 см³; ρ – плотность; ω – частота колебаний; v_l – скорость продольной волны.

Рассмотрим процесс распространения энергии ультразвуковых колебаний по цепи главных валентностей макромолекулы. При этом потенциал интрамолекулярного взаимодействия (Леннарда – Джонса) имеет вид [7]:

$$U(r) = A \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{m_1} - \left(\frac{a}{r} \right)^{m_2} \right], \quad (4)$$

где A – энергия диссоциации связи; a , r – соответственно равновесное расстояние и расстояние между центрами взаимодействующих структурных элементов в любой момент времени ($a = r$ при $U(r) = 0$, когда $T = 0$ К); $m_1 = 12$; $m_2 = 6$. Тогда сила, с которой данный структурный элемент воздействует на удаленный от него на расстояние r другой элемент, составит

$$\begin{aligned} F(r) &= - \frac{\partial U(r)}{\partial r} = \\ &= \frac{A}{a} \left[m_1 \left(\frac{a}{r} \right)^{m_1+1} - m_2 \left(\frac{a}{r} \right)^{m_2+1} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Согласно утверждению Кирквуда – Райзмана [4], цепь главных валентностей макромолекулы линейного полимера можно рассматривать как суперкристалл [3]. Пусть $U(r_{ij})$ – потенциальная энергия взаимодействия между двумя его структурными элементами, расстояние между которыми равно r_{ij} . Выбрав в объеме системы центр i -го элемента за начало отсчета и просуммировав по всем структурным элементам при $i \neq j$, найдем энергию U_i взаимодействия i -го элемента со всеми другими в виде

$$U_i = \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (6)$$

Соответственно полная потенциальная энергия системы, содержащей N структурных элементов,

составит

$$U = \frac{1}{2} N U_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(r_{ij}). \quad (7)$$

Учитывая, что для ПВХ $M = 1.4 \cdot 10^5$ и $N = 7.2 \cdot 10^{27}$ (г·моль) $^{-1}$, поверхностными эффектами можно пренебречь. Однако следует заметить, что различия в величине энергии меж- и внутримолекулярного взаимодействия усложняет точное определение вида потенциала (7). Поэтому в первом приближении используем теорию Бормана–Кармана (гармоническое приближение) и представим соотношение (7) в виде [12]

$$U = U_0 + \frac{1}{2} f \xi^2 - \frac{1}{3} \beta \xi^3, \quad (8)$$

где $\xi = r - a$;

$$f = \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=a} > 0;$$

$$\beta = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r=a} > 0;$$

$U_0 = U(0)$ – потенциальная энергия системы в равновесном состоянии. При этом тепловая часть свободной энергии единицы объема системы равна [5]:

$$\psi = -NkT \ln \frac{2\pi kT}{h\bar{\omega}}, \quad (9)$$

где

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \ln \omega_n;$$

ω_n – частоты отдельных нормальных колебаний ($\omega_n = 2\pi\nu_n$) структурных элементов; k – постоянная Больцмана. Таким образом, линейный полимер ведет себя как совокупность осцилляторов с разными частотами. Соответственно, при $r = a$, используя соотношения (4) и (8), имеем:

$$f_1 = \frac{72U_0}{a^2}, \quad (10)$$

$$\beta_1 = \frac{756U_0}{a^3}. \quad (11)$$

Для анализа процесса распространения сдвиговой волны рассмотрим интермолекулярное взаимодействие между элементами структуры линейных полимеров, которое описывается потенциалом Морзе [2]

$$u(r) = D[e^{-2\gamma(r-b)} - 2e^{-\gamma(r-b)}], \quad (12)$$

где D – минимальное значение $u(r)$ при $r = b$. Дифференцируя $u(r)$ дважды по r и принимая $r - b = \xi$, получаем

$$f = 2D\beta^2 [2e^{-2\gamma\xi} - e^{-\gamma\xi}] \quad (13)$$

и при $\xi = 0$ имеем

$$f_2 = 2D\gamma^2, \quad \beta_2 = 3D\gamma^3 \quad \text{где} \quad \gamma = \frac{1.61}{b}. \quad (14)$$

После соответствующих преобразований находим, что

$$f_2 \approx \frac{5D}{b^2}, \quad \beta_2 = \frac{12D}{b^3}, \quad (15)$$

где b – межмакромолекулярное расстояние. При этом средняя длина свободного пробега фононов, распространяющихся по цепи главных валентностей l_1 и за счет межмолекулярного взаимодействия l_2 , будет [5]

$$l_{1,2} = a(b) \frac{f_{1,2}^3}{\beta_{1,2}^2} \frac{1}{kT}. \quad (16)$$

Зная величины l_i ($i = 1, 2$), определим среднее время релаксации τ между горячими и холодными фононами как

$$\tau = \frac{l}{\bar{v}}, \quad (17)$$

где l – среднее значение длины свободного пробега фононов; \bar{v} – средневзвешенное значение скорости распространения ультразвуковых колебаний в системе. Ее величина составляет

$$\bar{v}^3 = \frac{3v_t^3}{2 + (v_t/v_l)^3}. \quad (18)$$

Здесь v_t и v_l – соответственно скорость распространения сдвиговой и продольной волн в полимере.

Используя феноменологический подход [13], рассмотрим поглощение звука, связанное со сдвиговой η и объемной χ вязкостью тела. Для поперечных волн поглощение α_2 на 1 см обычно записывается в виде

$$\alpha_2 = \frac{\omega^2}{2\rho v_t^3} \eta, \quad (19)$$

а для продольных волн –

$$\alpha_3 = \frac{\omega^2}{2\rho v_l^3} \left(\frac{4}{3} \eta + \chi \right). \quad (20)$$

Знание величины ψ (9) позволяет получить соотношения для расчета сдвиговой вязкости

$$\eta = \frac{\psi\tau}{3}, \quad (21)$$

и вязкости сжатия

$$\chi = \frac{\gamma^2 \lambda T}{v_l^2}, \quad (22)$$

где λ – коэффициент теплопроводности системы.

При анализе диссипативных процессов в полимерах необходимо также учитывать наличие демпфирующей силы, которая действует на единицу длины структурного элемента со стороны внешнего силового или энергетического поля [14]. Для этого предполагают, что восстановление равновесия в фоновом газе требует увеличения энтропии S системы, а это по мере повышения T приводит к дополнительной диссипации энергии ($\text{tg } \delta_2$) звуковой волны [13]. При этом демпфирующая сила F , действующая на единицу длины кинетического элемента линейного полимера и являющаяся причиной кинетической гибкости (реакция изолированной макромолекулы на внешнее растягивающее воздействие), определяется из соотношения [5]

$$F = -B \frac{dh}{dt}, \quad (23)$$

где B – внутренняя вязкость; dh/dt – скорость деформирования макромолекулы, тогда [14]

$$\text{tg } \delta_4 = \frac{B\omega}{\omega_0^2 M}, \quad (24)$$

где ω_0 – собственная частота колебаний структурного элемента; M – эффективная масса элемента на единицу длины; δ – фазовый сдвиг осциллирующего напряжения.

С помощью полученных соотношений, а также экспериментальных результатов проанализируем диссипацию энергии ультразвуковых колебаний в линейных полимерах.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования поглощения ультразвуковых волн выполнены в ПВХ марки С-6359 М (ГОСТ 14332-78) с молекулярной массой $1.4 \cdot 10^5$ и $T_g = 354$ К производства ЗАО “Каустик” (Башкортостан). Акустические свойства ПВХ определялись на частоте 0.4 МГц импульсным методом с проходящим сигналом, совместно с методом вращающейся пластины [6]. Результирующие погрешности составляли $\Delta v_l/v_l = (0.5 \dots 1.0) \%$; $\Delta v_t/v_t = (1.0 \dots 2.0) \%$; $\Delta \alpha_{l,t}/\alpha_{l,t} = (5 \dots 7) \%$. В ПВХ внутрицепные связи имеют длину $a = 1.54 \cdot 10^{-10}$ м, а физические – $b = (3.0 \dots 4.0) \cdot 10^{-10}$ м. По величине энергии или

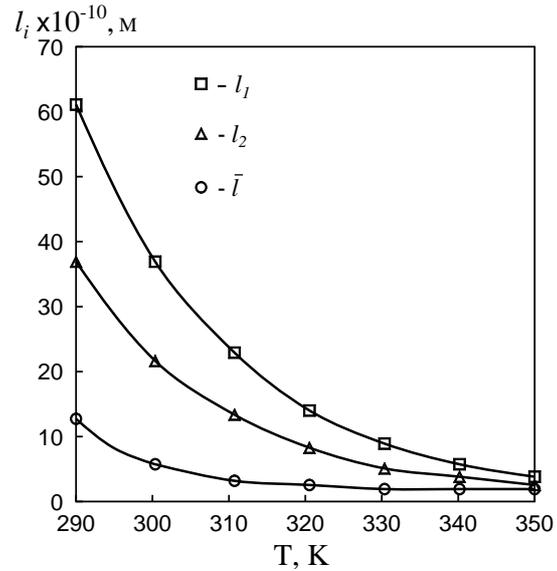


Рис. 1. Температурная зависимость длины свободного пробега фонона в ПВХ

прочности связи они также отличаются. Так, $A \approx 100$ ккал/моль; $D \approx 10$ ккал/моль [4].

Рассмотрим поведение ПВХ в ультразвуковое поле частоты 0.4 МГц в температурном интервале $293 \text{ К} \leq T \leq T_g = 358 \text{ К}$. Проведенные расчеты величины длины свободного пробега фононов l_1 по цепи главных валентностей ПВХ, выполненные согласно соотношения (16), показали, что при $T = 293 \text{ К}$ она равна $6.5 \cdot 10^{-9}$ м. При этом $l_2 = 8.9 \cdot 10^{-10}$ м. Таким образом, основной перенос энергии ультразвуковых колебаний в ПВХ происходит по внутримолекулярным связям. По мере повышения температуры величины l_1 и l_2 уменьшаются (рис. 1), достигая значений $(2 \dots 3) \cdot 10^{-10}$ м при температуре стеклования $T = T_g$. Характерно, что во всем диапазоне температур $290 \text{ К} \leq T \leq 350 \text{ К}$ величины l_1 и l_2 нелинейно уменьшаются, причем выполняется неравенство $l_1 > l_2$. Усреднив l_i ($i = 1, 2$) по величине \bar{l} и рассчитав согласно формуле (18) средневзвешенное значение скорости распространения ультразвуковой волны, на основании соотношения (17), определим время релаксации τ . Оказывается, что в исследованной области температур величина τ изменяется в диапазоне $(5.2 \cdot 10^{-13} \dots 2.1 \cdot 10^{-12})$ с. Это соответствует граничной частоте $\omega_r = \tau^{-1}$ порядка $(1.9 \cdot 10^{12} \dots 4.8 \cdot 10^{11}) \text{ с}^{-1}$. Таким образом, выполняются условия $\omega_r \gg \omega$ и $\omega \tau \ll \pi$ [13], что подтверждает возможность использования для анализа диссипативных процессов полученные ранее соотношения.

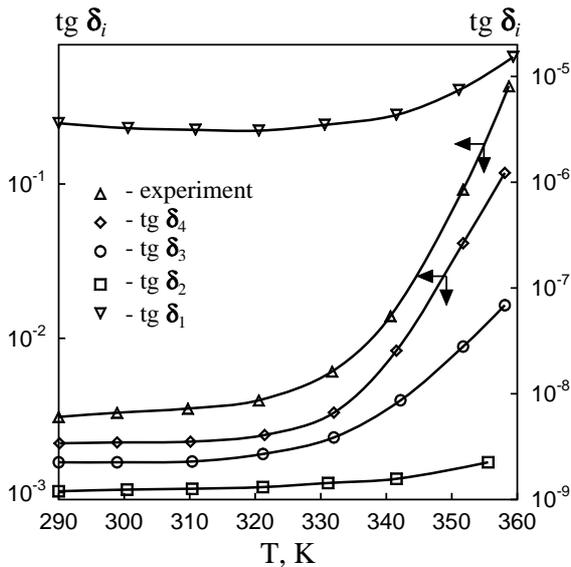


Рис. 2. Температурная зависимость $\text{tg } \delta_i$ ($i=1, \dots, 4$) в ПВХ

Первоначально оценим, согласно соотношению (3), диссипацию энергии ультразвуковых колебаний за счет теплообмена между горячими и холодными фоновыми группами. Ее величина $\text{tg } \delta_1$ изменяется в диапазоне $(7.0 \cdot 10^{-6} \dots 2.0 \cdot 10^{-5})$ при $293 \text{ K} < T \leq T_g$ ПВХ (рис. 2). Расчет сдвиговой фоновой вязкости, выполненный на основе соотношений (9), (17) и (21), показал, что для исследованной температурной области она равна $(3.0 \cdot 10^{-5} \dots 7.0 \cdot 10^{-6}) \text{ Па} \cdot \text{с}$. Согласно формуле (19), это вызывает потерю энергии волны, обусловленную сдвиговой фоновой вязкостью, на величину $\text{tg } \delta_2$ ($1.4 \cdot 10^{-9} \dots 3.6 \cdot 10^{-9}$).

Также было определено поглощение продольных ультразвуковых волн в ПВХ, вызванное эффектом объемной вязкости (20). Оказалось (согласно формуле (22)), что величина вязкости сжатия χ лежит в пределах $(1.5 \dots 6.0) \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, что соответствует $\text{tg } \delta_3$, равному $(5.0 \cdot 10^{-9} \dots 6.0 \cdot 10^{-8})$. Причина появления данного эффекта состоит в том, что ультразвуковая волна, проходя через линейный полимер, изменяет распределение тепловых фононов, вызывая нарушение равновесного распределения энергии. Восстановление равновесия в фоновом газе требует увеличения энтропии, что и приводит к поглощению звука, характеризуемого величиной $\text{tg } \delta_3$.

Оценим диссипацию энергии ультразвуковых колебаний, обусловленную внутренней вязкостью системы (формула (24)). Проведенные расчеты показали, что соответствующий параметр $\text{tg } \delta_4$ в тем-

пературной области $290 \text{ K} < T \leq T_g$ возрастает в диапазоне $(3.1 \cdot 10^{-3} \dots 1.2 \cdot 10^{-1})$. С учетом аддитивности диссипации энергии ультразвуковых колебаний следует, что общие потери энергии за счет рассмотренных механизмов составляют

$$\text{tg } \delta = \sum_{i=1}^4 \text{tg } \delta_i \approx \text{tg } \delta_4, \quad (25)$$

поскольку $\text{tg } \delta_4 \gg \text{tg } \delta_1 > \text{tg } \delta_3 > \text{tg } \delta_2$. При этом полученный результат удовлетворительно согласуется с данными эксперимента. Так, при $T = 290 \text{ K}$ найдено $\text{tg } \delta = 4.0 \cdot 10^{-3}$, а при $T = 350 \text{ K}$ – $\text{tg } \delta = 1.4 \cdot 10^{-1}$.

ВЫВОДЫ

Диссипация энергии ультразвуковых колебаний в ПВХ обусловлена двумя тепловыми эффектами – термоупругим, связанным с нагреванием сжатых мест материала, что вызывает потерю акустической энергии при переходе тепла от нагретых тел к холодным, и фоновой вязкостью. Установлено, что максимальный вклад в величину общих потерь энергии ультразвуковых колебаний вносят структурные элементы ПВХ при локальной (при $T < T_g$) и сегментальной (при $T \geq T_g$) подвижности.

Фоновая вязкость (сдвиговая и вязкость сжатия) лишь в незначительной степени действует непосредственно на акустическую волну, преобразуя ее энергию в тепловую энергию фононов. Основная часть энергии ультразвуковой волны оказывает демпфирующее действие на кинетические элементы ПВХ при их торможении фоновым газом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (код проекта 0106U000490).

1. Малкин А. Я. Применение непрерывного релаксационного спектра для описания вязкоупругих свойств полимеров // Высокомолек. соед., А.– 2006.– 48, N 1.– С. 49.
2. Колупаев Б. Б. Исследование вязкоупругих свойств металлонаполненного ПВХ на основе потенциала меж- и внутримолекулярного взаимодействия // ИФЖ.– 2007.– 80, N 1.– С. 178.
3. Френкель С. Я., Цыгельный И. М., Колупаев Б. С. Молекулярная кибернетика.– Львов: Свит, 1990.– 168 с.

4. Френкель С. Я. Макромолекула / Энциклопедия полимеров. Том 2. – М.: Сов. энцикл., 1974.
5. Колупаев Б. С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем.– Львов: ЛГУ, 1980.– 203 с.
6. Мэзон У. Физическая акустика. Том 2, часть Б.– М.: Мир, 1969.– 420 с.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров.– М.: Химия, 1973.– 295 с.
8. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров.– Л.: Химия, 1976.– 316 с.
9. Векленко Б.А. $1/\omega$ спектр тепловых акустических фононов // УФЖ.– 2006.– **51**, N 3.– С. 241.
10. Клепко В. В., Колупаев Б. Б., Колупаев Б. С. Моделирование тепловых процессов у линейных гнучко-ланцоговых полимеров // Успіхи полімерної науки. До 80-річчя від дня народження академіка НАН України Ю. С. Ліпатова.– Київ–Львів, 2007.– С. 241.
11. Клепко В. В., Колупаев Б. Б., Куницкий Ю. А., Леонов Д. С. Подвижность элементов структуры аморфных полимерных систем под действием ультразвукового поля // Наносист., наноматер., нанотехнол.– 2008.– **6**, N 2.– С. 1001.
12. Смирнов Б. М. Скейлинг в атомной и молекулярной физике // УФН.– 2001.– **171**, N 12.– С. 1292.
13. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики.– М.: Наука, 1964.– 514 с.
14. Klerko V. V., Kolupaev B. B., Lebedev E. V. Energy dissipation and modulus defect in heterogeneous systems based on flexible-chain linear polymers // J. Polymer Sci.– 2007.– **B49**, N 1-2.– P. 18.