

УДК 534.29

**ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ***В. А. Гречишкин, Л. Г. Казарян, И. И. Перепечко*

Измерена скорость звука в одноосно ориентированных образцах полиэтилентерефталата, капрона и полиоксиметилена. Исследованы аморфные и закристаллизованные волокна полиэтилентерефталата. Параметры ориентации рассчитывались по формуле, предложенной ранее одним из авторов. Показано, что скорость звука в полиэтилентерефталате, измеренная ниже температуры стеклования (T_g), в аморфных образцах выше, чем в кристаллизованных.

Из экспериментальных данных рассчитаны значения скорости звука в изотропном и предельно ориентированном образцах для аморфных ($c_{02} = 1500$ м/сек, $c_{01} = 8500$ м/сек) и закристаллизованных ($c_{02} = 1460$ м/сек, $c_{01} = 3400$ м/сек) волокон полиэтилентерефталата. Сделан вывод о том, что для полиэтилентерефталата справедлива модель Хоземана — Бонара. Предпринята попытка оценить плотность аморфной прослойки в ориентированном кристаллическом полиэтилентерефталате. Оказалось, что $\rho_a / \rho_k = 0,4$, где ρ_a — плотность аморфной прослойки, ρ_k — плотность кристаллитов полиэтилентерефталата.

Для изучения молекулярной ориентации в полимерах наряду с другими методами в последние годы используется акустический метод [1—4]. Этот метод представляет особый интерес ввиду его высокой точности, сравнительной простоты, малой инерционности, возможности измерения без нарушения целостности образца.

В настоящей работе мы попытались исследовать акустическим методом особенности строения ориентированных полимеров и изучить влияние кристаллизации и ориентации на их акустические свойства.

Для расчета среднего угла разориентации θ по акустическим данным обычно используется известная формула Мозли [1, 2]. Ранее было показано [4], что эта формула справедлива лишь для аморфных полимеров. Между тем ее почти всегда применяют для кристаллических полимеров. Видимо, этим и объясняется то расхождение с результатами рентгенографических измерений, которое было отмечено в работе [2]. Мы использовали для расчета ориентации теорию, предложенную ранее в работе [4]. С другой стороны, мы попытались экспериментально проверить применимость существующих методов расчета ориентации из акустических данных как для кристаллических, так и для аморфных полимеров. В качестве модели, на которой можно было провести такую проверку, были выбраны волокна полиэтилентерефталата (лавсан). Волокна из полиэтилентерефталата, находившиеся в аморфном состоянии, были вытянуты на специальной машине при температуре 70° , что несколько ниже температуры стеклования. Были исследованы два типа образцов полиэтилентерефталата: исходные с различной степенью вытяжки и те же образцы, закристаллизованные в результате отжига при 110° в течение 20 мин.

Для изучения ориентации были проведены акустические и рентгенографические измерения при комнатной температуре. Таким образом, как неотожженные, аморфные, так и закристаллизованные при отжиге образцы

при измерениях находились ниже температуры стеклования ($T_g = 80^\circ$).

Для сопоставления наших результатов с литературными данными была измерена также скорость звука в капроновых волокнах, вытянутых при комнатной температуре на специальном стенде, и в волокнах полиформальдегида, вытянутых при 100° . Скорость звука определялась импульсным методом на частоте 150 кГц. Расстояние между излучателем и приемником составляло 80 мм. Время распространения звукового импульса от передающего преобразователя к приемному определялось при помощи измерителя временных интервалов ПИВИ-2М; относительная погрешность измерения скорости звука была меньше 0,5%.

Рентгенографическое изучение ориентации волокна полиэтилентерефталата проводилось методом фотографической регистрации на плоскую кассету с последующим фотометрированием. Средний угол разориентации кристаллитов определялся по измерению полуширины азимутального распределения интенсивности рефлекса (010). Этому рефлексу соответствует межплоскостное расстояние 5,06 Å, а рефлексу (011) — 5,40 Å.

При малой кристалличности образцов и слабой ориентации оба рефлекса сливаются. Поэтому для определения ориентации проводилось графическое разделение общей кривой азимутального распределения интенсивности на две гауссовские кривые. Тем не менее в ряде случаев при слабой ориентации измерить ее рентгенографическим методом не удалось.

Для расчета ориентации по акустическим данным использовалось выражение:

$$\frac{1}{\rho c^2} = \frac{\alpha}{\rho_{01} c_{01}^2} + \frac{1 - \alpha}{\rho_{02} c_{02}^2}, \quad (1)$$

где

$$\frac{1}{\rho_{0i} c_{0i}^2} = \frac{1}{E_{iq}} + \int_0^\infty \frac{L(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (i = 1, 2),$$

$L(\tau)$ — плотность спектра времен запаздывания, ρ_{01} , c_{01} и ρ_{02} , c_{02} — плотности и скорости звука соответственно в полностью ориентированном и изотропном образцах, ρ и c — плотность и скорость звука, измеряемые в данном образце, α — фактор ориентации по Германсу [1], E_{iq} — статический (не зависящий от частоты) модуль упругости. Известно [1], что

$$\alpha = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1), \quad (2)$$

где θ — средний угол разориентации сегментов макромолекул. Из формулы (1) следует

$$\alpha = \frac{1 - \rho_{02} c_{02}^2 / \rho c^2}{1 - \rho_{02} c_{02}^2 / \rho_{01}^2 c_{01}^2}. \quad (3)$$

Таким образом, зная $\rho_{02} c_{02}^2$ и $\rho_{01} c_{01}^2$ и измерив скорость звука в образце и его плотность, можно, пользуясь формулой (2), найти средний угол разориентации θ

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3} (1 + 2\alpha). \quad (4)$$

Так как константы ρ_{02} , c_{02} , ρ_{01} , c_{01} чаще всего неизвестны, то в первом приближении обычно полагают, что для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, $\rho \approx \rho_{01} \approx \rho_{02}$. В этом случае

$$\alpha = \frac{1 - c_{02}^2 / c^2}{1 - c_{02}^2 / c_{01}^2}. \quad (5)$$

Если предположить, что скорость звука в гипотетическом образце, в котором все сегменты параллельны и направлены вдоль оси волокна, значи-

Неотожженные образцы полиэтилентерефталата

Кратность вытяжки	1	2	3	4	5
$c_{\text{эксп}}, \text{ м/сек}$	1500	1620	2290	3200	3640
θ по рентген. данным	—	не измеряется	$\theta > 25^\circ$	22°	18°
θ , рассчит. по формуле (6)	—	49°	$32^\circ 30'$	$22^\circ 30'$	$19^\circ 40'$
θ , рассчит. по формуле (5)	—	49°	$31^\circ 30'$	21°	18°

тельно больше, чем в изотропном образце $c_{01}^2 \gg c_{02}^2$, то из формулы (5) следует

$$\alpha \approx 1 - c_{02}^2 / c^2. \quad (6)$$

Это и есть формула Мозли, которая является частным случаем выражения (1). Для определения ориентации по формуле (5) необходимо знать c_{01} и c_{02} . Скорость звука в изотропном образце c_{02} , как правило, может быть легко измерена. Для того чтобы найти c_{01} , мы поступали следующим образом: измерив скорость звука в одном из образцов и определив рентгенографическим методом фактор ориентации α , находим c_{01} по формуле

$$c_{01}^2 = \frac{\alpha c^2}{1 - (1 - \alpha) c^2 / c_{02}^2}, \quad (7)$$

которая следует из выражения (5). В тех случаях, когда c_{02} нельзя было определить экспериментально, мы измеряли скорости звука c_1 и c_2 в двух образцах с разной ориентацией и, определив рентгенографическим методом α_1 и α_2 , находили c_{01} и c_{02} по формулам:

$$c_{01}^2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) c_2^2}{\alpha_1 - \alpha_2 \frac{c_2^2}{c_1^2} - [1 - c_2^2 / c_1^2]}, \quad (8)$$

$$c_{02}^2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) c_2^2}{\alpha_1 - \alpha_2 c_2^2 / c_1^2}. \quad (9)$$

Результаты измерения скорости звука и определения угла разориентации θ из рентгеновских и акустических данных в волокнах полиэтилентерефталата приведены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что результаты расчетов ориентации по формулам (5) и (6) находятся в хорошем согласии с данными рентгенографических измерений. Это не удивительно, так как величина c_{01} , найденная по формуле (7) ($\theta_{\text{рентг}} = 18^\circ$, $c = 3640$), составляет 8500 м/сек , а $c_{02} = 1500 \text{ м/сек}$. В этом случае $c_{02}^2 / c_{01}^2 \ll 1$ и хорошо выполняется условие, при котором из формулы (5) была получена формула (6).

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что в случае закристаллизованных ориентированных образцов полиэтилентерефталата углы разориентации, рассчитанные по формуле (6) (формула Мозли), не согласуются с результатами рентгенографических измерений. Расхождение становится особенно резким в случае сильной ориентации (кратность вытяжки 5). При использовании формулы (5) получается удовлетворительное согласие с рентгенографическими данными. Еще лучше коррелируют с ними результаты расчетов по формулам (8) и (9).

Отожженные образцы полиэтилентерефталата

Кратность вытяжки	1	2	3	4	5
$c_{\text{эксп}}, \text{ м/сек}$	1460	1510	1980	2500	3020
θ по рентген. данным		45°	$\theta > 25^\circ$	21°	14°
θ , рассчит. по формуле (6)	—	52°10'	37°	28°30'	23°15'
θ , рассчит. по формуле (5) с использованием формулы (7)	—	51°40'	33°	22°20'	14°
θ , рассчит. по формуле (5) с использованием формул (8) и (9)	—	45°50'	30°45'	21°	14°

Таким образом, как это и следовало из теоретических выводов [4], наш эксперимент показывает, что формула Мозли (6) справедлива лишь в случае аморфных ориентированных полимеров и непригодна для кристаллических полимеров, даже если они находятся ниже T_g . В то же время фактор ориентации может быть в любом случае рассчитан из акустических данных по более общим формулам (5) или (8) и (9). Заметим, что при расчетах по формулам (5) и (7) ($\theta_{\text{рентг}} = 14^\circ$, $c = 3020 \text{ м/сек}$) мы получали для отожженных образцов полиэтилентерефталата $c_{01} = 3400 \text{ м/сек}$, при этом использовалось значение $c_{02} = 1460 \text{ м/сек}$, равное скорости звука в неориентированном отожженном образце. Из табл. 1 и 2 видно, что при отжиге образцов, которые не были при этом закреплены, произошла дополнительная спонтанная ориентация. Особенно это заметно у образцов, вытянутых в 5 раз.

Весьма неожиданным оказалось то, что скорости звука в отожженных (закристаллизованных) образцах полиэтилентерефталата при всех кратностях вытяжки меньше, чем в аморфных образцах. Действительно, если до отжига в образце с пятикратной вытяжкой ($\theta_1 = 18^\circ$) $c_1 = 3640 \text{ м/сек}$, то после отжига, несмотря на дополнительную ориентацию ($\theta_2 = 14^\circ$), $c_2 = 3020 \text{ м/сек}$. Еще больше отличаются эти образцы по величине c_{01} (соответственно 8500 и 3400 м/сек). Здесь мы сталкиваемся с парадоксальным фактом: в закристаллизованном ориентированном образце одного и того же полимера скорость звука меньше, чем в аморфном образце с примерно той же (несколько меньшей) ориентацией.

Известно (это видно и из приведенных в таблицах данных), что скорость звука возрастает с ростом ориентации. С другой стороны, имеется много экспериментальных данных, которые убедительно говорят о том, что кристаллизация (или повышение кристалличности) приводит к возрастанию скорости звука, если исследуемый полимер находится в высокоэластическом состоянии. В нашем случае все измерения в полиэтилентерефталате были проведены, когда образцы находились ниже температуры стеклования. Обычно [1—3] полагают, что ниже T_g кристалличность не оказывает влияния на скорость звука. Видимо это допущение нуждается в пересмотре.

Заметное уменьшение скорости звука в отожженных образцах и резкое уменьшение рассчитанных из эксперимента величин c_{01} позволяет сделать определенные выводы о структуре одноосно ориентированных закристаллизованных образцов полиэтилентерефталата, в частности, о роли аморфной прослойки.

Уменьшение скорости звука и величины c_{01} в этих образцах становится понятным, если предположить, что для полиэтилентерефталата справедлива

модель Хоземана — Бонара [5], согласно которой число цепей, соединяющих соседние кристаллиты, сравнительно невелико, и плотность аморфных областей, даже в стеклообразном состоянии, должна быть существенно меньше плотности кристаллитов. С другой стороны, плотность аморфных областей в закристаллизованных ориентированных образцах может быть меньше, чем плотность аморфных ориентированных образцов того же полимера. Если исходить из модели Хоземана — Бонара, то можно утверждать, что и энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях одноосно ориентированного закристаллизованного полиэтилентерефталата должна быть меньше, чем энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфном ориентированном полиэтилентерефталате.

Известно, что скорость звука в сильной степени зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, можно было ожидать (это и подтверждают наши измерения), что после кристаллизации одноосно ориентированного полиэтилентерефталата скорость звука в нем должна уменьшиться. Это уменьшение скорости звука вызвано уменьшением межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях после отжига. Особенно сильно этот эффект должен проявиться при максимальной ориентации макромолекул. Поэтому и величины c_{01} в аморфном и закристаллизованном полиэтилентерефталате отличаются так сильно (8500 и 3400 м/сек).

Из приведенных значений скорости звука в закристаллизованном предельно ориентированном образце полиэтилентерефталата (c_{01}) видно, что скорость звука уменьшается с уменьшением плотности аморфной прослойки (или увеличением кристалличности). Таким образом, $(c_{01})_{кр} \sim \rho_{а.обл.}$. С другой стороны, видно, что скорость звука в идеально ориентированном аморфном полимере, в котором все сегменты параллельны и параллельны оси образца, будет близка к скорости звука в таком же идеальном кристаллическом образце, имеющем фибриллярную структуру и не содержащем аморфных областей. Следовательно, $(c_{01})_а \approx (c_{01})_{ид.к} \sim \rho_к$.

Отсюда можно хотя бы грубо оценить плотность аморфной прослойки в предельно ориентированном закристаллизованном полиэтилентерефталате

$$\frac{(c_{01})_к}{(c_{01})_{ид.к}} \approx \frac{(c_{01})_к}{(c_{01})_а} \approx \frac{\rho_{а.обл.}}{\rho_к} \approx 0,4.$$

Интересно, что это значение $\rho_а / \rho_к$ практически совпадает с результатами рентгенографических исследований Куксенко и Слуцкера [6].

Результаты измерения скорости звука в капроновых волокнах приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Кратность вытяжки	1	2	3	4
$c_{эксп}$, м/сек	1025	1760	2320	2620

Экспериментальные значения скорости звука в капроновых волокнах хорошо коррелируют с результатами других авторов [3] при малых степенях вытяжки. Некоторое различие, проявляющееся при больших степенях вытяжки, объясняется, видимо, различными условиями получения и вытяжки волокон.

Результаты измерения скорости звука в одноосно ориентированных образцах полиформальдегида с разной степенью деформации приведены в табл. 4.

Интересно отметить, что в полиформальдегиде при изменении степени вытяжки в 2 раза (от 180 до 360%) скорость звука возрастает лишь на 255 м/сек (на 11%), а при изменении степени вытяжки в 2,7 раза (от 180 до 285%) скорость звука возрастает на 470 м/сек (на 20%).

В то же время в полиэтилентерефталате при изменении кратности вытяжки от 2 до 4 и от 2 до 5 скорости звука возрастают соответственно на 1580 м/сек (~97%) и на 2020 м/сек (~124%). В капроне при изменении кратности вытяжки от 2 до 4 скорость звука возрастает на 820 м/сек (~49%).

Таблица 4

Кратность вытяжки, %	180	310	360	485
сэксп, м/сек	2400	2750	2655	2870

Сопоставление этих результатов указывает на то, что кинетика ориентации полиформальдегида, по-видимому, носит существенно иной характер по сравнению с полиэтилентерефталатом и капроном. Очевидно, основная ориентация происходит при сравнительно небольших удлинениях (до 180%), а при дальнейшей вытяжке происходит лишь незначительная дополнительная ориентация.

Выводы

1. Кристаллизация ориентированных волокон полиэтилентерефталата приводит к уменьшению скорости звука в полиэтилентерефталате, находящемся ниже T_g .

2. Для закристаллизованного ориентированного полиэтилентерефталата справедлива модель Хоземана — Бонара.

3. Для расчета ориентации как в кристаллических, так и в аморфных полимерах справедливы формулы (1) и (5), в то время как формула Мозли справедлива лишь для аморфных полимеров.

Авторы выражают благодарность Ж. Г. Василенко и М. П. Емельяновой, предоставившим для исследования образцы полиэтилентерефталата и полиформальдегида.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Moseley. The measurements of molecular orientation in fibers by acoustic methods. J. Appl. Polymer Sci., 1960, 3, 9, 266—274.
2. А. Ш. Гойхман, Л. А. Осинина, С. Г. Осинин, М. П. Носов. О корреляции показателей ориентации макромолекул в волокнах по рентгенографическим и акустическим измерениям. Высокомолек. соед., 1966, 8, 1, 94—97.
3. М. П. Носов, С. Г. Осинин. Акустический метод исследования молекулярной ориентации волокон. Высокомолек. соед., 1966, 8, 5, 829—833.
4. И. И. Перепечко. Распространение звука в ориентированных кристаллических полимерах. Тр. VI Всес. акуст. конференции, М., 1968, EV, 7—8.
5. Ф. Х. Джейл. Полимерные монокристаллы. Л., «Химия», 1968.
6. В. С. Куксенко, А. И. Слущкер. Изучение плотности межкристаллитных прослоек в ориентированных полимерах. Физ. тв. тела, 1968, 10, 3, 838—847.

Н.-и. институт пластических масс
Москва

Поступила в редакцию
27 января 1969 г.