

УДК 534.222:534.286

## О СВЯЗИ СКОРОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ЗВУКА В ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ВОЛОКНАХ С ИХ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

*М. А. Генина, А. З. Голик, Ю. Ф. Забаица, К. А. Zubович,  
М. Ю. Кучинка*

Акустическим методом (12,8 кгц) исследована связь скорости и коэффициента поглощения звука в полиформальдегидных волокнах с их структурой. Показано, что соответствие между оптическим и акустическим показателями среднемoleкулярной ориентации в волокнах нарушается, когда изменение ориентации сопровождается структурными перестройками, происходящими в полимере на надмолекулярном уровне.

Одной из задач молекулярной акустики является изучение связи акустических параметров со структурой различного класса веществ, в том числе и полимерных [1—3]. Для полимерных волокон такие исследования, по нашим сведениям, были проведены в работе [2], где акустическим методом изучалась структура полиэтилентерефталатных волокон, а также в работах [4—9], где исследования ограничивались определением среднемoleкулярной ориентации цепей в волокнах и расчетом их модулей упругости.

Нами исследованы скорость и коэффициент поглощения звука в полиформальдегидных волокнах с целью получения некоторой информации о субструктурных перестройках, происходящих в волокне при действии растягивающей силы.

В качестве объектов были выбраны полиформальдегидные волокна на основе сополимера триоксана с окисью этилена. Ориентацию и структуру мы регулировали: а) путем изменения величины продольного градиента скорости формования волокон (первая серия волокон); б) термоориентационной вытяжкой при 140°С сформованного волокна (вторая серия, волокон). Структурные исследования первой серии волокон показали [10], что в зависимости от скорости формования  $V_{\phi}$  структура волокон изменяется от сферолитной ( $V_{\phi} < 150$  м/мин) до ламеллярной ( $V_{\phi} > 150$  м/мин). При термоориентационной вытяжке (вторая серия волокон) [11] происходит постепенный переход от сферолитного уровня к ламеллярному (при степенях вытяжки до 400—500%), а при более высоких степенях вытяжки реализуется новая надмолекулярная структура — фибриллярная.

Исследования температурной зависимости скорости и коэффициента поглощения звука мы проводили методом распространения продольных волн на частоте 12,8 кгц [12].

Для установления связи между скоростью звука и структурой аморфно-кристаллического полимера может быть использована статистическая континуальная теория, развитая для поликристаллических материалов [13]. Согласно этой теории, исследуемая система представляется в виде сплошной среды. Макроскопические упругостные постоянные определяются усреднением по некоторому малому объему  $d^3V$ , который должен быть достаточно малым по сравнению с размерами макрообразца и в то же вре-



мя содержать значительное число кристаллитов. Каждому кристаллиту в континуальной теории соответствует элементарный объем  $d^{11}V$ . Обозначим через  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$  тензор модуля упругости кристаллита в его кристаллографической системе координат. Упругостные постоянные кристаллитов в общем случае различаются. В соответствии с этим континуальная теория рассматривает случайную функцию  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}(x, y, z)$ , где  $x, y, z$  — некоторая лабораторная система координат, связанная с макрообразцом. Макроскопический тензор упругости определяется осреднением по объему  $d^{11}V$  случайной функции:

$$(1) \quad \langle \theta_{ijmn}(x, y, z) \rangle = \frac{1}{d^{11}V} \int_{d^{11}V} \Lambda_{i\alpha} \Lambda_{j\beta} \Lambda_{m\gamma} \Lambda_{n\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta} d^{11}V,$$

где  $\Lambda$  — направляющие косинусы кристаллографической системы по отношению к лабораторной. Поскольку ориентация кристаллитов изменяется случайным образом,  $\Lambda$  также является случайной функцией.

В том случае, когда поликристаллический материал состоит из двух компонентов, вводятся случайные функции  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}^A(x, y, z)$ ,  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}^B(x, y, z)$ ,

$\theta_{ijmn}^A(x, y, z)$ ,  $\theta_{ijmn}^B(x, y, z)$  соответственно для каждого компонента. Макроскопический тензор упругости принимает вид

$$(2) \quad \langle \theta_{ijmn} \rangle = \langle \theta_{ijmn} \rangle_A P + \langle \theta_{ijmn} \rangle_B (1 - P),$$

где  $P$  — относительная объемная доля компонента  $A$ . Полимер обычно представляют в виде двухкомпонентной системы: компонент  $A$  — кристаллические области,  $B$  — аморфные области, что позволяет использовать формулу (2). При этом оказывается необходимым уточнить применяемую терминологию. Введение в рассмотрение аморфных областей делает некорректным использование кристаллографической системы. Вместо нее мы введем некоторую систему координат, одна из осей которой совпадает с направлением наименьшей податливости. Это направление совпадает с направлением цепей в кристаллитах (следовательно, для кристаллитов эта система тождественна кристаллографической) и преимущественным направлением цепей в аморфных областях. Для полимеров параметры случайных функций  $\Lambda(x, y, z)$  и  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}(x, y, z)$  в конечном итоге определяются типом надмолекулярной структуры волокна, размерами кристаллических и аморфных участков, их относительным числом, взаимным расположением и ориентацией относительно направления растяжения. Таким образом, определяемые акустическими методами модули содержат в себе информацию о надмолекулярной структуре, другими словами — скорость звука является структурно чувствительным параметром.

Однако связь между скоростью звука и надмолекулярной структурой полимера в количественном отношении настолько сложна, что в настоящее время можно говорить лишь о нахождении качественных зависимостей. В этом отношении полезным может оказаться сопоставление результатов акустических измерений с результатами прямых структурных исследований (например, оптических, рентгенографических и др.).

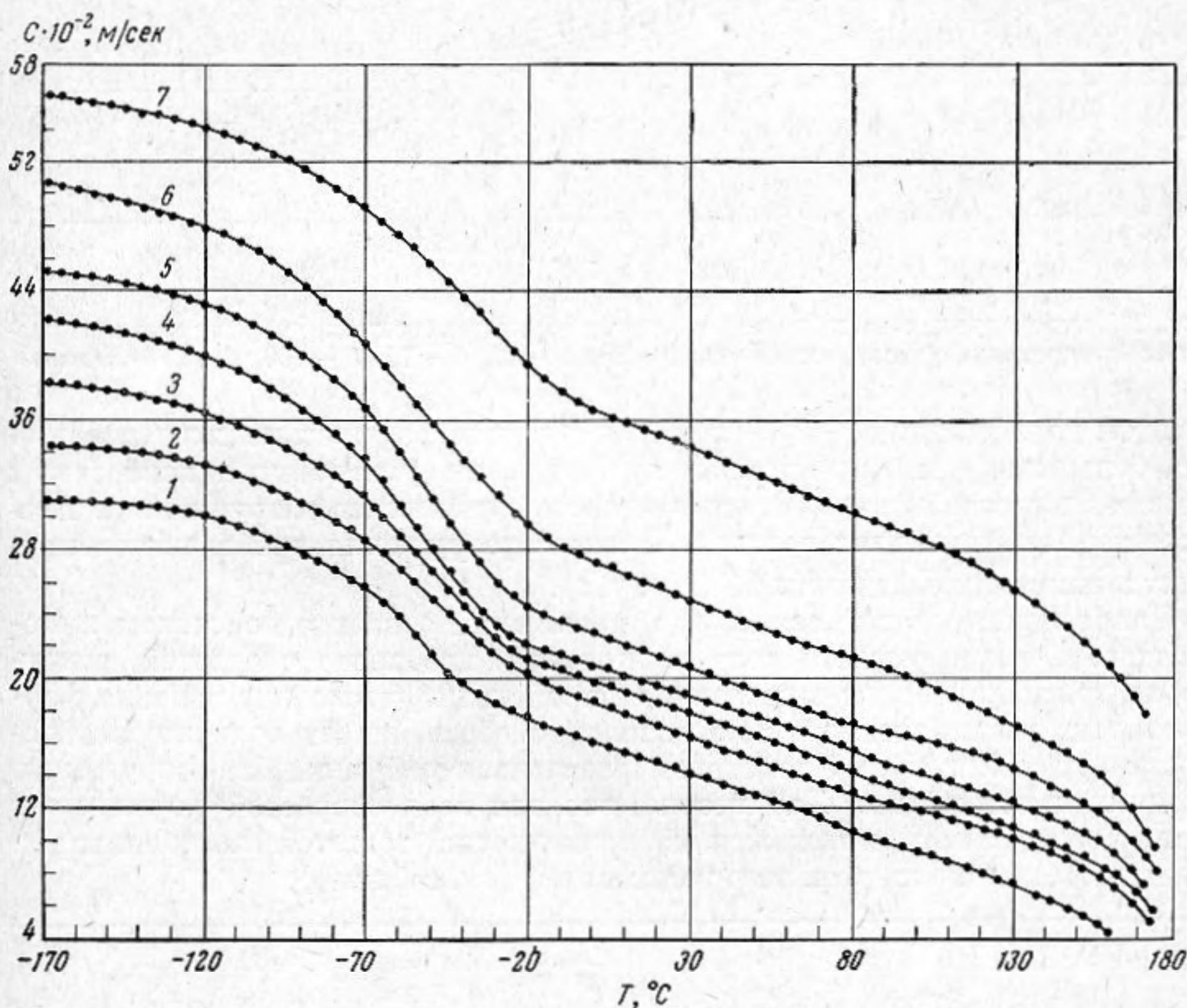
Как правило, изменение скорости звука с вытяжкой объясняется исключительно ориентацией цепей в волокне [4—8]. Предполагается, что частично ориентированное волокно можно рассматривать как совокупность осесимметричных единиц (которые могут быть отождествлены с элементарными объемами  $d^{11}V$ ), оптические и упругостные свойства которых такие же, как и у предельно ориентированного вещества (так называемая агрегатная модель [5]). Различие между частично ориентированным полимером и предельно ориентированным, согласно этой модели, заключается лишь в том, что в первом ось симметрии единицы наклонена к оси волокна на некоторый угол  $\varphi$  ( $\varphi$  — случайная величина), а во втором  $\varphi = 0$ .



Другими словами, предполагается, что случайная функция  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}(x, y, z)$  не изменяется в процессе вытяжки, учитывается лишь изменение случайных функций  $\Lambda(x, y, z)$ .

Согласно этой модели, фактор среднемoleкулярной ориентации  $f$ , вычисленный на основании значения скорости распространения звука вдоль волокна ( $f=1-C_{\parallel}^2/C^2$ , где  $C_{\parallel}$  и  $C$  — соответственно скорости звука в изотропном и частично ориентированном волокне) и коэффициент двойного лучепреломления  $\Delta n$  волокон оказываются пропорциональными величине  $\alpha = \frac{1}{2} 3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1$ . Это обстоятельство позволяет провести непосредственную экспериментальную проверку агрегатной модели по значениям скорости звука и коэффициента двойного лучепреломления в исследуемых объектах.

На фиг. 1, 2 приведены температурные зависимости скорости звука для обеих серий волокон. Из фигур видно, что на отдельных участках кривых

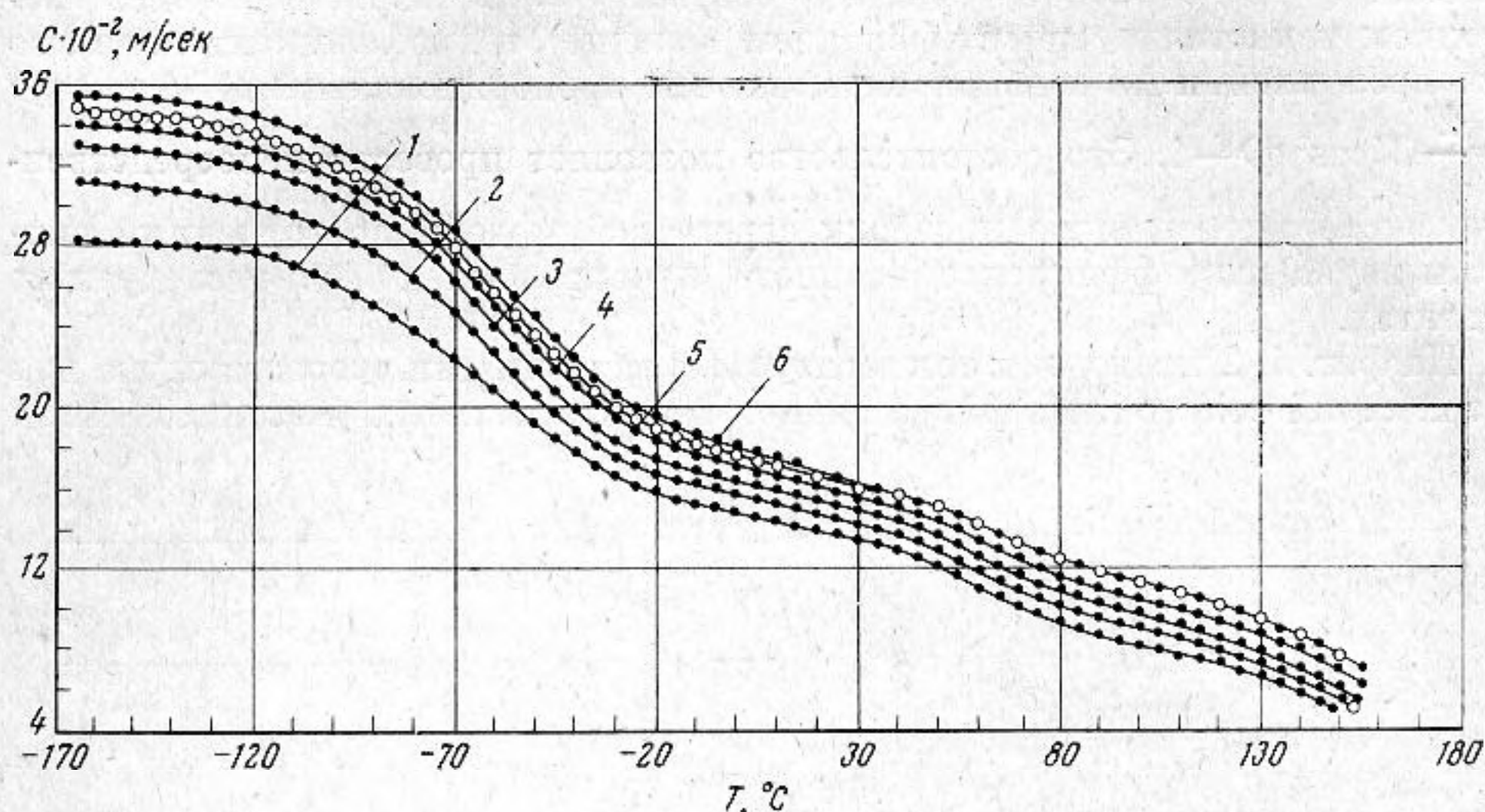


Фиг. 1. Температурная зависимость скорости звука в волокнах с различной степенью вытяжки: 1 — 0, 2 — 300, 3 — 150, 4 — 500, 5 — 600, 6 — 700, 7 — 1000%

наблюдаются резкие изменения величины температурного коэффициента скорости звука  $|\Delta C/\Delta T|$ , что обычно свидетельствует о возникновении релаксационных процессов или фазовых переходов в исследуемом полимере [2]. Чтобы исключить влияние этих факторов для расчета молекулярной ориентации мы использовали значения скорости звука, измеренные при температуре  $-150^\circ\text{C}$ . Из графиков зависимости коэффициента двойного лучепреломления волокон  $\Delta n$  от фактора ориентации  $f$  (фиг. 3) видно, что линейная зависимость, предсказываемая теорией, выполняется для первого типа волокон (фиг. 3, а); для второй серии волокон пропорциональность между коэффициентом двойного лучепреломления и фактором ориентации нарушается (фиг. 3, б).



Учитывая, что теория построена в предположении неизменяемости упругостных свойств элементарных объемов при вытяжке, т. е. неизменности функции распределения случайной величины  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}(x, y, z)$ , можно предположить, что наблюдаемое отклонение обусловлено изменением этой функции. Это предположение может быть проверено рентгенографическим



Фиг. 2. Температурная зависимость скорости звука в волокнах, полученных при разных скоростях формования: 1 - 0, 2 - 35, 3 - 60, 4 - 75, 5 - 150, 6 - 300 м/мин

методом для функции  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}^A(x, y, z)$ . Рентгенографические исследования под большими углами (см. таблицу) показали уменьшение поперечных размеров кристаллитов  $d$ , что является следствием их разрушения в процессе термовытягивания волокон. Процесс разрушения кристаллитов приводит к изменению функции  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}^A(x, y, z)$ .

Для волокон первой серии, где ориентация задается действием изменяющегося механического поля продольного градиента скоростей, разрушения кристаллитов, по-видимому, не происходит, поскольку волокна формируются из расплавленного состояния, что обеспечивает возможность поворота кристаллитов под действием растягивающей силы без разрушения соседних кристаллитов. Характерно, что для всех скоростей формования поперечный размер кристаллитов практически остается постоянным и уменьшается лишь их угол разориентации  $\psi$  (см. таблицу).

Скорость формования $V_{\Phi}$ , м/мин	$\Delta n$	$d$ , Å	$C$ , м/сек	$\psi^\circ$	Скорость формования $V_{\Phi}$ , м/мин	$\Delta n$	$d$ , Å	$C$ , м/сек	$\psi^\circ$
0		78	2800		75	0,045	86	3400	17,6
35	0,032	86	3150	24,3	150	0,052	86	3540	14,8
60	0,040	86	3300	19,2	300	0,051	91	3480	15

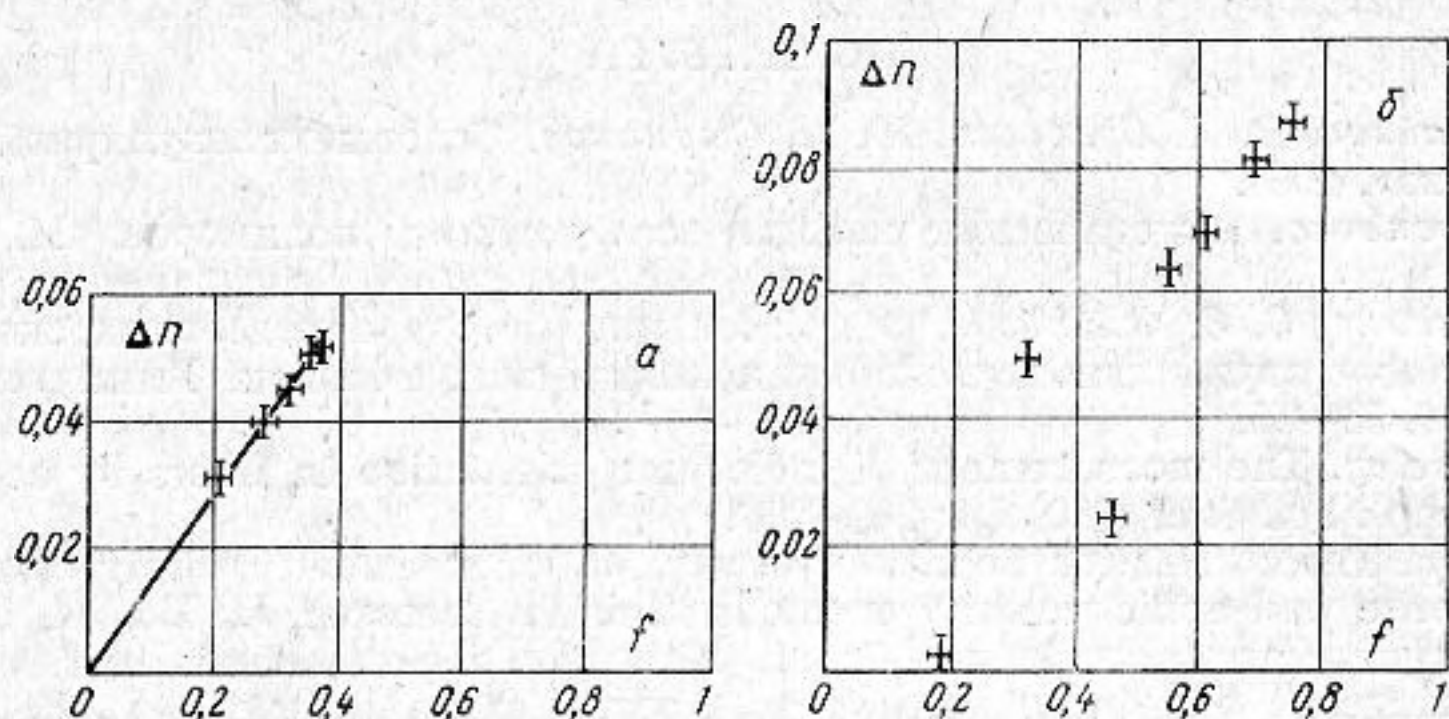
  

Степень вытяжки, $\lambda$ , %	$\Delta n$	$d$ , Å	$C$ , м/сек	Степень вытяжки, $\lambda$ , %	$\Delta n$	$d$ , Å	$C$ , м/сек
0	0,0030	129	3100	600	0,071	98	4460
150	0,025	98	3820	700	0,082	90	5000
300	0,050	104	3280	1000	0,085	73	5640
500	0,065	104	4180				

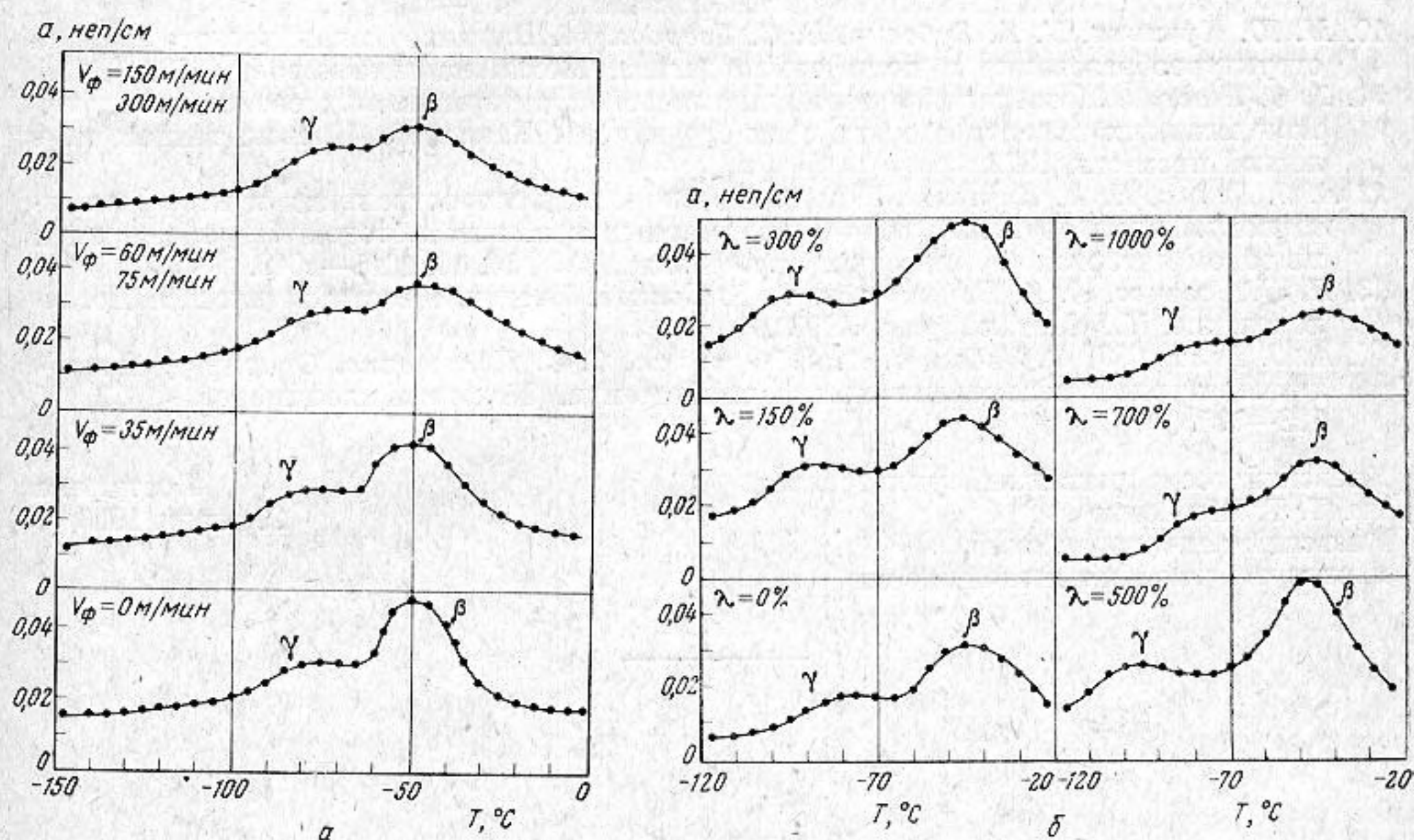


Следовательно, функция  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}^A(x, y, z)$  не должна изменяться. Существование линейной зависимости между  $\Delta n$  и  $f$  позволяет предположить в этом случае также и неизменность функции  $G_{\alpha\beta\gamma\delta}^B(x, y, z)$ .

Как было установлено в работе [14], низкотемпературная  $\gamma$ -релаксация в полиформальдегиде связана с молекулярным движением в кристалличе-



Фиг. 3. Зависимость двулучепреломления от фактора ориентации для волокон: а — полученных при разных скоростях формования, б — с различной степенью вытяжки



Фиг. 4. Температурная зависимость коэффициента поглощения звука в волокнах, полученных при разных скоростях формования (а) и с различной степенью вытяжки (б)

ских областях. Как видно из фиг. 4, измерение поглощения звука показывает, что температурное положение  $\gamma$ -максимума (фиг. 4, а) не изменяется для первой серии волокон, где размеры кристаллитов практически остаются постоянными. Для второй серии волокон наблюдается изменение  $\gamma$ -максимума как по положению на температурной шкале (рис. 4, б), так и по величине. Характерно, что именно в интервале вытяжек, где предполагается наиболее интенсивное разрушение исходной структуры [11], наблюдается сдвиг  $\gamma$ -поглощения в сторону низких температур. Это свидетельствует о снижении активационных барьеров для молекулярного движения



в кристаллитах, что согласуется с предположением о разрушении кристаллической области в полимерном образце.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что скорость и коэффициент поглощения звука являются чувствительными к структурным изменениям, происходящим в полимере на надмолекулярном уровне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
2. И. И. Перепечко. Акустические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1973.
3. А. А. Роговина, Э. З. Файнберг. О применении метода определения скорости распространения звука для исследования химических волокон. Химические волокна. 1972, 6, 53—55.
4. W. W. Moseley. The measurement of molecular orientation in fibers by acoustic methods. J. Appl. Pol. Sci., 1960, 3, 9, 266—276.
5. J. M. Ward. The correlation of molecular orientation parameters derived from optical birefringence and sonic velocity methods. Textile Research J., 1964, 34, 9, 806—807.
6. H. M. Morgan. Correlation of molecular orientation measurements in fibers by optical birefringence and pulse velocity methods. Textile Research J., 1962, 32, 10, 866.
7. М. П. Носов, С. Г. Осинин. Акустический метод исследования молекулярной ориентации волокон. Высокомолек. соед., 1966, 8, 5, 829—833.
8. А. З. Голик, М. Ю. Кучинка, А. Я. Фридман. Исследование связи между показателями молекулярной ориентации, определенными по двулучепреломлению и акустическим методом, и влияние ориентации на прочность поликапроамидных волокон. Механика полимеров, 1967, 1, 3—7.
9. С. Г. Осинин, М. П. Носов. К определению модуля упругости аморфных областей химических волокон. Механика полимеров, 1967, 3, 409—412.
10. М. Ю. Кучинка, К. А. Зубович, В. С. Твердохлеб. Влияние механического поля на структурообразование в полиформальдегиде. Механика полимеров, 1972, 1, 184.
11. Т. С. Шостак. Исследование термодинамических и термических свойств полиформальдегидных волокон в связи с их структурой. Канд. дис. Киевск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1972.
12. А. З. Голик, Н. Я. Коченюк. Измерение скорости распространения и коэффициента поглощения звуковых волн в полимерных волокнах методом бегущих волн в широком интервале температур. Укр. физ. ж., 1968, 13, 10, 1615—1619.
13. И. Н. Богачев, А. А. Вайнштейн, С. Д. Волков. Введение в статистическое металловедение. М., «Металлургия», 1972.
14. А. З. Голик, Ю. Ф. Забашта, А. Я. Фридман, С. С. Пелишенко. О природе низкотемпературной релаксации полиформальдегида. Механика полимеров, 1972, 4, 723—725.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко  
Киевский технологический  
институт легкой промышленности

Поступила  
29 июня 1973 г.