АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXV | 1979 | Вып. 1

УДК 539.213

ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ АКУСТИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. Ф. Забашта

На основании континуальной теории дефектов выведена формула, позволяющая по данным акустического эксперимента определить ориентацию элементарного перемещения дефекта.

Экспериментальный материал по акустике ориентированных полимеров весьма обширен (см., например, монографию [1]). Как правило, интерпретируются данные по скорости звука [2, 3] и др.). Ниже предлагается некоторая новая интерпретация экспериментов по определению поглощения звука.

Для твердых тел поглощение, как правило (см., например, работу [4] и др.), связывают с движением некоторых дефектов. Простейшая схема элементарного перемещения дефекта сводится к переходу последнего из состояния I в состояние II, сопровождающемуся преодолением энергетического барьера. Изменение вероятности нахождения m-го дефекта в каком-либо из состояний, например I, определяется формулой

$$q^{(\mathrm{I}m)}=\frac{Q^{(m)}}{kT}\left\{\frac{\exp(-V^{(m)}/kT)}{[1+\exp(-V^{(m)}/kT)]^2}\right\}\frac{1}{1+i\omega\tau_0\exp[U^{(m)}/kT]}=Q^{(m)}A^{(m)}, \tag{1}$$

где $Q^{(m)}$ — изменение разности энергий $V^{(m)}$ между равновесными положениями дефекта после приложения внешнего поля, частота изменения которого равна ω, k — постоянная Больцмана, T — температура, τ_0 — время, равное по порядку величины периоду тепловых колебаний, $U^{(m)}$ — активационный барьер. Для величины $q^{(\mathrm{II}m)}$, относящейся к состоянию II, также справедлива формула (1) с той разницей, что левая часть I умножается на -1.

Это представление применено нами к рассмотрению поглощения звука в ориентированных полимерах.

Согласно работе [5], энергия взаимодействия внешнего поля с деформационным полем, создаваемым m-м дефектом в каком-либо из состояний, например I, равна

$$W^{(\mathrm{I}m)}=\int\limits_S \sigma_{ik}u_k^{(\mathrm{I}m)}n_i\,dS, \tag{2}$$

где S — поверхность системы, σ_{ik} — тензор внешних напряжений, $\mathbf{u}^{(\mathrm{I}m)}$ — вектор смещения, возникающего в системе при расположении дефекта в состоянии I, $\mathbf{n}$ — единичная нормаль к поверхности. Для состояния II также справедлива формула (2) с той разницей, что индекс I заменяется индексом II.

Акустические свойства ориентированных полимеров, как правило, исследуют на волокнах, подвергаемых воздействию периодической силы, действующей вдоль оси волокна. В этом случае отличен от нуля единственный компонент тензора внешних напряжений σ, действующий вдоль оси волокна 3 по торцевой поверхности F и одинаковый для всех точек последней. Поэтому справедлива формула

$$Q^{(m)}=\sigma\int_F (u_3^{(\mathrm{I}m)}-u_3^{(\mathrm{II}m)})\,dF. \tag{3}$$

Если принять за начало отсчета смещения, имеющие место при отсутствии внешнего поля, то среднее по состояниям m-го дефекта $\mathbf{s}^{(m)}=\mathbf{u}^{(\mathrm{I}m)}q^{(\mathrm{I}m)}+\mathbf{u}^{(\mathrm{II}m)}q^{(\mathrm{II}m)}$ оказывается равным

$$\mathbf{s}^{(m)}=Q^{(m)}A^{(m)}[\mathbf{u}^{(\mathrm{I}m)}-\mathbf{u}^{(\mathrm{II}m)}]. \tag{4}$$

Интегрируя выражение (4) по поверхности F и усредняя полученное выражение по всем дефектам ($\langle\ \ \rangle$ — соответствующий оператор усреднения), мы получаем для средней относительной деформации, вызванной движением дефектов и направленной вдоль оси волокна, выражение

$$\varepsilon=p\left\langle \int_F s_3\,dF \right\rangle, \tag{5}$$

где p — концентрация дефектов.

Поскольку мнимая часть $\mathcal{I}''$ комплексной податливости равна $\mathcal{I}''=-\mathrm{Im}\,\varepsilon/\sigma$, то справедливо выражение

$$\mathcal{I}''=p\left\langle B\left(\int_F v_3\,dF\right)^2\right\rangle, \tag{6}$$

где $B=-\mathrm{Im}\,A$, $\mathbf{v}=\mathbf{u}^{(\mathrm{I})}-\mathbf{u}^{(\mathrm{II})}$.

Обозначим через $\mathbf{R}^{(m)}$ и $\mathbf{R}^{(m)}+\boldsymbol{\delta}^{(m)}$ радиус-векторы, определяющие положения I и II для m-го дефекта, через $\mathbf{r}$ — радиус-вектор произвольной точки пространства. Поля смещений можно написать в виде

$$\mathbf{u}^{(\mathrm{I}m)}=\mathbf{u}^{(\mathrm{I}m)}(\mathbf{R}^{(m)},\mathbf{r}), \tag{7}$$

$$\mathbf{u}^{(\mathrm{II}m)}=\mathbf{u}^{(\mathrm{II}m)}(\mathbf{R}^{(m)}+\boldsymbol{\delta}^{(m)},\mathbf{r}). \tag{8}$$

Если считать, что дефекты приблизительно равномерно распределены по объему, то число дефектов, находящихся в поверхностном слое толщиной порядка $10\,\delta$, оказывается пренебрежимо малым по сравнению с общим числом дефектов, и их влиянием на поглощение звука можно пренебречь. Тогда оказывается справедливым неравенство $\delta^{(m)}\ll R^{(m)}$ и выражение (4) можно разложить в ряд по степеням $\delta_j^{(m)}$; ограничившись членами первой степени, мы получаем

$$v_j^{(m)}=\frac{\partial v_j}{\partial R_k^{(m)}}(\mathbf{R}^{(m)},\mathbf{r})\,\delta^{(m)}h_k^{(m)}, \tag{9}$$

где $\mathbf{h}^{(m)}=\boldsymbol{\delta}^{(m)}/\delta^{(m)}$, вследствие чего формула (6) приобретает вид

$$\mathcal{I}''=p\langle\delta Bh_jh_ka_ja_k\rangle, \tag{10}$$

где

$$a_j^{(m)}=\int_F\frac{\partial v_3^{(m)}}{\partial R_j^{(m)}}\,dF.$$

По смыслу вывода B, δ и a_j не зависят от ориентации элементарного перемещения дефекта, определяемого вектором $\mathbf{h}$. Поэтому выражение

(10) преобразуется в формулу

$$\mathcal{J}''=pM_{jk}\langle h_j h_k\rangle, \tag{11}$$

где $M_{jk}=N\langle\delta Ba_j a_k\rangle$, N — число дефектов.

Появление максимума на зависимости $\mathcal{J}''$ от температуры или частоты связывают с определенным типом дефектов. Пусть движение последних происходит в кристаллических областях. Для данного типа дефектов ориентацию вектора $\mathbf{h}$ по отношению к кристаллографической системе координат можно считать полностью или частично зафиксированной. Будем считать заданным угол β между вектором $\mathbf{h}$ и осью c, совпадающей с направлением цепей. Все положения плоскости, содержащей вектор $\mathbf{h}$ и ось c, считаем равновероятными.

Согласно двухфазной модели, общепринятой для ориентированных полимеров, последние представляют собой совокупность кристаллитов, разделенных аморфными областями — областями проходных цепей [6]. При высоких степенях вытяжки преимущественное направление цепей в аморфных областях близко к направлению оси c в соседних кристаллитах. Поэтому ориентацию вектора $\mathbf{h}$ в аморфной области можно задавать по отношению к кристаллографической системе кристаллитов, граничащих с этой областью.

Введем основную систему координат 1, 2, 3, ось 3 которой совпадает с осью волокна, и систему координат $1'$, $2'$, $3'$, ось $3'$ которой совпадает с осью c кристаллита. Произвольное положение системы $1'$, $2'$, $3'$ в пространстве можно получить в результате двух поворотов: на угол ψ относительно оси 1 и на угол γ относительно оси 3. Будем предполагать осевую симметрию волокна, т. е. считать положения системы $1'$, $2'$, $3'$ при различных углах γ равновероятными.

Записывая компоненты вектора $\mathbf{h}$ в системе $1'$, $2'$, $3'$, производя линейное преобразование, соответствующее вращениям на углы ψ и γ, и выполняя усреднение, получаем

$$\langle h_1^2\rangle=\langle h_2^2\rangle=\frac{1}{4}\sin^2\beta+\frac{1}{2}\cos^2\beta+ \\ +\langle\cos^2\psi\rangle\left(\frac{1}{4}\sin^2\beta-\frac{1}{2}\cos^2\beta\right), \tag{12}$$

$$\langle h_3^2\rangle=\frac{1}{2}\sin^2\beta+\langle\cos^2\psi\rangle\left(\cos^2\beta-\frac{1}{2}\sin^2\beta\right), \tag{13}$$

$$\langle h_1h_2\rangle=\langle h_1h_3\rangle=\langle h_2h_3\rangle=0. \tag{14}$$

Воспользуемся для оценки производных приближенными соотношениями

$$\frac{\partial v_3}{\partial R_3}\cong\frac{v_3}{L},\quad \frac{\partial v_3}{\partial R_1}=\frac{\partial v_3}{\partial R_2}\cong\frac{v_3}{\rho}, \tag{15}$$

где ρ — радиус волокна, L — его длина. Поскольку $\rho\ll L$, то справедливы неравенства

$$\frac{\partial v_3}{\partial R_3}\ll\frac{\partial v_3}{\partial R_1},\quad \frac{\partial v_3}{\partial R_2}. \tag{16}$$

Из формул (12)—(13) видно, что для не слишком малых ψ величины $\langle h_1^2\rangle$ и $\langle h_3^2\rangle$ одного порядка. Поэтому, учитывая неравенства (16), формулу (11) можно переписать в виде

$$\mathcal{J}''=pM\left[\frac{1}{4}\sin^2\beta+\frac{1}{2}\cos^2\beta+\langle\cos^2\psi\rangle\left(\frac{1}{4}\sin^2\beta-\frac{1}{2}\cos^2\beta\right)\right], \tag{17}$$

где $M=M_{11}+M_{22}$.

Формула (17) связывает две экспериментально определяемые величины: $\mathcal{J}''$ — мнимую часть комплексной податливости и $\langle\cos^2\psi\rangle$ — средний квадрат косинуса угла, образуемого осью *c* кристаллита с осью волокна. Последнюю величину получают из рентгенографических исследований.

Если величина pM не изменяется при вытяжке, то формула (17) позволяет по экспериментальным значениям $\mathcal{J}''$ и $\langle\cos^2\psi\rangle$ определить β-ориентацию элементарного перемещения дефекта по отношению к оси *c* кристаллита. Для этого необходимо:

1) определить $\langle\cos^2\psi\rangle$ для различных вытяжек данного волокна,

2) получить для этих вытяжек температурные зависимости $\mathcal{J}''$,

3) вычитая фон $\mathcal{J}_\text{ф}''$, построить в окрестности исследуемого максимума зависимость $\mathcal{J}_1''=\mathcal{J}''-\mathcal{J}_\text{ф}''$, которая убывает до нуля по мере удаления от температуры максимума,

4) для каждой температуры в исследуемой релаксационной области построить функцию $\mathcal{J}_1''(\langle\cos^2\psi\rangle)$,

5) если для всех температур этой области полученная зависимость выражается формулой $\mathcal{J}_1''=\xi+\eta\langle\cos^2\psi\rangle$, где ξ и η — постоянные, что свидетельствует о неизменности pM, при вытяжке, то

6) определить ориентацию элементарного перемещения дефекта по формуле

$$\frac{\eta}{\xi}=\frac{\operatorname{tg}^2\beta-2}{\operatorname{tg}^2\beta+2}. \tag{18}$$

Приведенный выше расчет основывается на весьма общих предположениях, справедливых для известных дефектов в полимерных системах (5) и позволяет определить ориентацию элементарного перемещения дефекта, не ограничиваясь определенным типом последних. Параметр β, определяемый из акустического эксперимента, может служить одним из критериев справедливости той или иной гипотезы о молекулярном механизме поглощения звука в ориентированных полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М., «Химия», 1973.
2. *Moseley W. W.* The measurement of molecular orientation in fibers by acoustic methods. J. Appl. Pol. Sci., 1960, *3*, 9, 266—276.
3. *Ward I. M.* The correlation of molecular orientation parameters derived from optical birefrigence and sonic velocity methods. Textile Research J., 1964, *34*, 9, 806—807.
4. *Новик А., Берри Б.* Релаксационные явления в кристаллах. М., Атомиздат, 1975.
5. *Эшелби Дж.* Континуальная теория дислокаций. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
6. *Джейл Ф. Х.* Полимерные монокристаллы. Л., «Химия», 1968.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
16 января 1978 г.
После исправления
6 июня 1978 г.