

УДК 539.213

**ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА
В ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНАХ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Забашта Ю.Ф., Коченюк Н.Я.

Предлагается новый способ определения фактора ориентации полимерных волокон с помощью акустического эксперимента. Показана несостоятельность метода, применявшегося ранее для этой цели. Приведен пример использования предлагаемого способа при обработке акустических данных для полипропиленовых волокон.

Ориентационный порядок в полимерах принято описывать [1], задавая случайное поле директора единичного вектора, совпадающего с преимущественным направлением цепей в данной точке \mathbf{r} . Если материал в каждой точке обладает цилиндрической симметрией с осью симметрии, направленной вдоль директора, то для описания ориентационного порядка достаточно ввести случайное скалярное поле $s(\mathbf{r}) = 1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$, где $\cos \theta$ — проекция директора на некоторое выбранное направление. В качестве последнего принимают, как правило, направление вытяжки — ось волокна.

Вся информация о поле $s(\mathbf{r})$ содержится в многомерной функции распределения $f[s(\mathbf{r}_1), s(\mathbf{r}_2), \dots, s(\mathbf{r}_N)]$: произведение $f ds(\mathbf{r}_1) ds(\mathbf{r}_2) \dots ds(\mathbf{r}_N)$ определяет вероятность того, что величины $s(\mathbf{r}_1), s(\mathbf{r}_2), \dots, s(\mathbf{r}_N)$ принимают значения из промежутков $[s(\mathbf{r}_1), s(\mathbf{r}_1) + ds(\mathbf{r}_1)]$ и т. д.

Некоторые сведения о функции f можно получить, зная ее моменты: одноточечные $\langle s(\mathbf{r}_1) \rangle = \int s(\mathbf{r}_1) f ds(\mathbf{r}_1) ds(\mathbf{r}_2) \dots ds(\mathbf{r}_N)$, $\langle s^2(\mathbf{r}_1) \rangle = \int s^2(\mathbf{r}_1) \times \times f ds(\mathbf{r}_1) ds(\mathbf{r}_2) \dots ds(\mathbf{r}_N)$, двухточечные $\langle s(\mathbf{r}_1) s(\mathbf{r}_2) \rangle = \int s(\mathbf{r}_1) s(\mathbf{r}_2) f ds(\mathbf{r}_1) \times \times ds(\mathbf{r}_2) \dots ds(\mathbf{r}_N)$ и др.

Для характеристики ориентационного порядка часто используют первый момент $\langle s \rangle$, так называемый фактор ориентации. В данной статье речь пойдет об определении $\langle s \rangle$ с помощью акустического эксперимента.

При этом будем оставаться в рамках традиционного подхода [2–4], в основу которого положены следующие предположения: функция f является стационарной, по отношению к одноточечным моментам это означает, что последние не зависят от координат; величины $s(\mathbf{r}_i)$ и $s(\mathbf{r}_j)$, где $i \neq j$, являются независимыми случайными величинами; свойства физических элементарных объемов $d\mathbf{r}$ при вытяжке не изменяются: изменение макроскопических характеристик материала при вытяжке является результатом поворота таких объемов относительно оси волокна.

Принятые предположения позволяют получить [2] формулу для средней податливости в направлении вытяжки Z' в виде $\langle a_{3'3'} \rangle = a_{11} + \langle \cos^2 \theta \rangle \times \times (2a_{13} - 2a_{11} + a_{44}) + \langle \cos^4 \theta \rangle (a_{11} + a_{33} - 2a_{13} - a_{44})$, где a_{ik} — компоненты тензора податливости в матричных обозначениях, записанные в системе координат, ось Z которой совпадает с направлением директора.

Для полимеров, как правило [5], выполняются соотношения $a_{13}, a_{33} \ll \ll a_{11}, a_{44}$, что позволяет записать последнее выражение в виде

$$\langle a_{3'3'} \rangle = \frac{1}{9} (4a_{11} + 2a_{44}) + \frac{\langle s \rangle}{9} (2a_{44} - 8a_{11}) + \frac{4\langle s^2 \rangle}{9} (a_{11} - a_{44}), \quad (1)$$

причем величина $\langle a_{3'3'} \rangle$ формулой $\langle a_{3'3'} \rangle = 1/\rho c^2$ связана с экспериментально определяемыми величинами: плотностью ρ и скоростью звука c вдоль оси волокна.

Среди экспериментаторов чрезвычайно популярен способ определения величины $\langle s \rangle$, предложенный в работе [3] и основанный на допущении

$$a_{11} = a_{44}, \quad (2)$$

с учетом которого формула (1) приобретает вид

$$\langle a_{3'3'} \rangle = \frac{2}{3} a_{11} (1 - \langle s \rangle). \quad (3)$$

Выражая среднюю податливость ориентированного полимера через скорость звука в нем c_0 , получаем $1/\rho c_0^2 = 2/3 a_{11} (1 - \langle s \rangle)$.

Обозначая скорость звука в неориентированном полимере через c_n и учитывая, что в этом случае $\langle s \rangle = 0$, получаем $1/\rho c_n^2 = 2/3 a_{11}$, так что величина $\langle s \rangle$ для ориентированного полимера выражается формулой

$$\langle s \rangle = 1 - c_n^2 / c_0^2. \quad (4)$$

В работе [3] указывается, что для волокон из нейлона, полиэтилентерефталата и полипропилена (при этом источник сведений не приводится) равенство (2) выполняется и, следовательно, формула (4) для этих полимеров оказывается справедливой.

Учитывая неопределенность сведений, на которые ссылается автор работы [3], было решено проверить, действительно ли для перечисленных материалов выполняется равенство (2).

Прежде всего рассмотрим вопрос о природе физических элементарных объемов, которые в используемой модели выступают как бесконечно малые объемы dr . Поскольку предполагается, что величины $s(r)$ и $s(r+dr)$ статистически независимы, очевидно, что линейный размер dr по порядку величины должен быть равен радиусу корреляции — характерной длине, на которой сохраняется корреляция во взаимном расположении сегментов цепи. Следовательно, в соответствии с идеей модели физические элементарные объемы dr представляют собой области ближнего ориентационного порядка. В роли таких объемов могут выступать кристаллиты, аморфные области и, возможно, отдельные участки последних типа пачек.

Согласно литературным данным, линейные размеры перечисленных структурных элементов, как правило, не превышают сотен ангстрем. Возможность рассмотрения объемов с такими размерами в качестве бесконечно малых обусловлена тем, что длина звуковой волны значительно больше указанного линейного размера.

Для световых волн, длина которых составляет тысячи ангстрем, последнее условие также выполняется. Следовательно, при нахождении оптических параметров можно использовать ту же модель и тот же метод усреднения, с помощью которых была получена формула (1).

Компоненты среднего тензора диэлектрической проницаемости при этом определяются выражениями

$$\langle \epsilon_{3'3'} \rangle = \frac{\epsilon_{33}}{3} (1 + 2\langle s \rangle) + \frac{2\epsilon_{11}}{3} (1 - \langle s \rangle), \quad \langle \epsilon_{1'1'} \rangle = \frac{\epsilon_{33}}{3} (1 - \langle s \rangle) + \frac{\epsilon_{11}}{3} (2 + \langle s \rangle)$$

Поскольку ось $3'$ совпадает с осью волокна, очевидно, что $\langle \epsilon_{3'3'} \rangle$ и $\langle \epsilon_{1'1'} \rangle$ представляют собой главные значения тензора, так что показатели преломления волокна равны $n_{3'} = \sqrt{\langle \epsilon_{3'3'} \rangle}$, $n_{1'} = \sqrt{\langle \epsilon_{1'1'} \rangle}$, и двойное лучепреломление описывается формулой

$$\Delta n = \left[\frac{\epsilon_{33}}{3} (1 + 2\langle s \rangle) + \frac{2\epsilon_{11}}{3} (1 - \langle s \rangle) \right]^{1/2} - \left[\frac{\epsilon_{33}}{3} (1 - \langle s \rangle) + \frac{\epsilon_{11}}{3} (2 + \langle s \rangle) \right]^{1/2}.$$

Разложим эту формулу в ряд по степеням $\langle s \rangle$

$$\Delta n = \left(\frac{\epsilon_{33} + 2\epsilon_{11}}{3} \right)^{1/2} \left\{ \frac{3(\epsilon_{33} - \epsilon_{11})}{2(\epsilon_{33} + 2\epsilon_{11})} \langle s \rangle - \frac{3(\epsilon_{33} - \epsilon_{11})^2}{8(\epsilon_{33} + 2\epsilon_{11})^2} \langle s \rangle^2 + \dots \right\}.$$

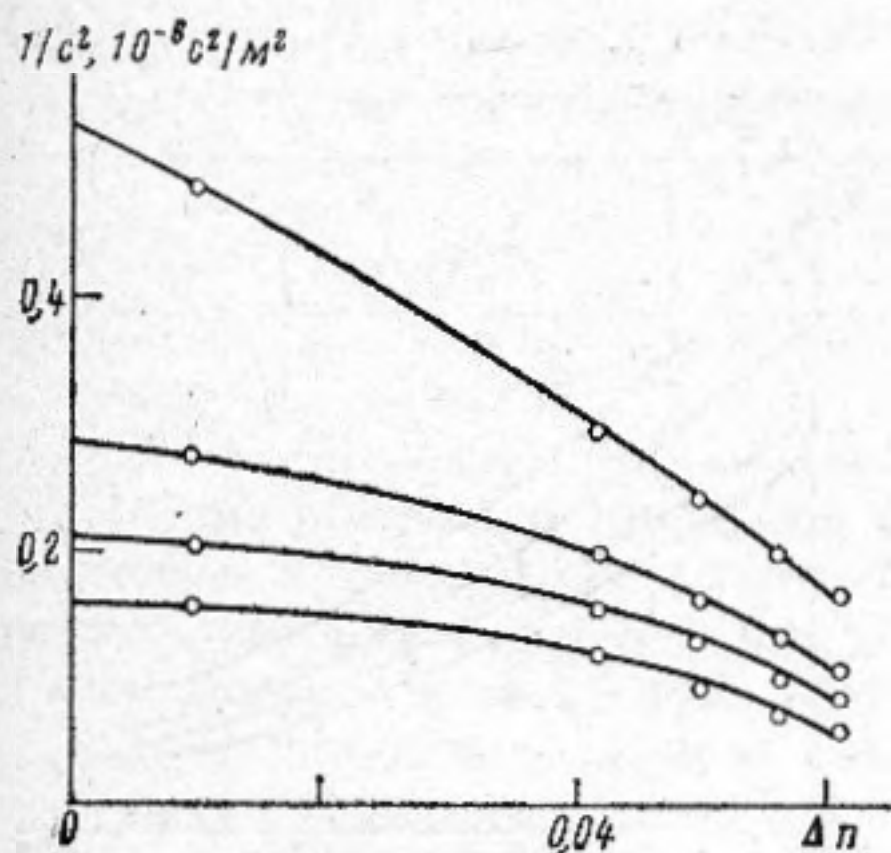
Величины ϵ_{33} и ϵ_{11} имеют одинаковый порядок. При этом в разложении можно пренебречь всеми членами по сравнению с первым. Действительно, даже если считать, что $\langle s \rangle$ имеет порядок единицы, и принять, что $\epsilon_{33} = 2\epsilon_{11}$, то и в этом случае второй член разложения составит несколько процентов по отношению к первому, что находится, как будет показано далее, в пределах точности эксперимента. Поэтому справедлива

формула

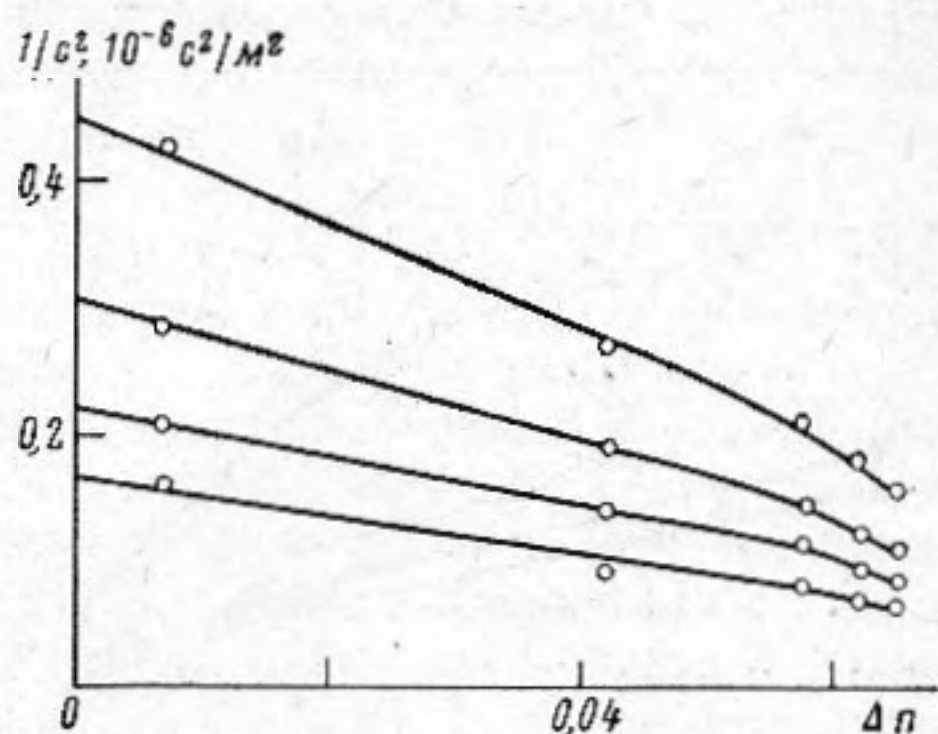
$$\langle s \rangle = \alpha \Delta n, \quad (5)$$

где $\alpha = 2(\epsilon_{33} + 2\epsilon_{11})^{1/2} / 3^{1/2} (\epsilon_{33} - \epsilon_{11})$.

Сопоставление формул (3) и (5) показывает, что в случае выполнения равенства (2) величина $1/c^2$ должна быть пропорциональна Δn . На фиг. 1–4 приведены полученные методом, изложенным в работе [6], экспериментальные зависимости для материалов, для которых, по мнению автора работы [3], выполняется условие (2). Анализ полученных зависимостей показывает, что экспериментальные кривые $1/c^2 = f(\Delta n)$ оказываются нелинейными.



Фиг. 1. Зависимость $1/c^2$ от Δn для волокна из нейлона 6: 1 – $T=113$ К, 2 – $T=173$, 3 – $T=233$, 4 – $T=293$ К



Фиг. 2. Зависимость $1/c^2$ от Δn для волокна из нейлона 66: 1 – $T=113$ К, 2 – $T=173$, 3 – $T=233$, 4 – $T=293$ К

Таким образом, для исследованных волокон метод определения $\langle s \rangle$, предлагаемый в работе [3], является несостоятельным. Возможность применения этого метода для других полимерных волокон также весьма сомнительна: слишком произвольным является допущение (2). Поэтому существует настоятельная необходимость в нахождении способа, позволяющего по определяемым из эксперимента величинам s и Δn вычислить фактор ориентации $\langle s \rangle$. Один из таких способов предлагается в данной статье.

Как известно, в неориентированном состоянии все углы θ равновероятны и функция распределения имеет вид $F(\theta) = 1/2 \sin \theta$. Для ориентированного состояния эта функция может быть записана как $F(\theta) + \Psi(\theta)$. Следуя работе [7], второе слагаемое в этой формуле представим в виде разложения по полиномам Лежандра $\Psi(\theta) = \sum_n b_n P_n(\cos \theta)$. Будем рассматривать случай малой ориентации, что позволяет оставить в предыдущем выражении только первое слагаемое $\Psi(\theta) = b_2 P_2(\cos \theta)$. Для моментов получаем формулы $\langle s \rangle = 2/15 b_2$ и $\langle s^2 \rangle = 1/5 + 12/105 b_2$, сопоставляя которые, приходим к результату $\langle s^2 \rangle = 1/5 + 6/7 \langle s \rangle$. Подставляя это выражение в соотношение (1) и учитывая равенство (5), получаем, что при малой ориентации справедлива формула

$$\langle a_{3'3'} \rangle = \left(\frac{24}{45} a_{11} + \frac{6}{45} a_{44} \right) - \alpha \left(\frac{32}{63} a_{11} + \frac{10}{63} a_{44} \right) \Delta n. \quad (6)$$

Анализируя поведение кривых, приведенных на фигурах, можно показать, что экспериментальная зависимость $1/c^2$ от Δn при малых Δn линейна $1/c^2 = A - B \Delta n$. Сравнивая эту формулу с выражением (6), получаем систему уравнений $24\rho a_{11} + 6\rho a_{44} = 45A$, $32\rho a_{11} + 10\rho a_{44} = 63B$, решение которой записывается в виде

$$\rho a_{11} = 1/48 (450A - 378B/\alpha), \quad \rho a_{44} = 1/48 (1512B/\alpha - 1440A). \quad (7)$$

Поскольку $\rho a_{11} > 0$ и $\rho a_{44} > 0$, то справедливы соотношения

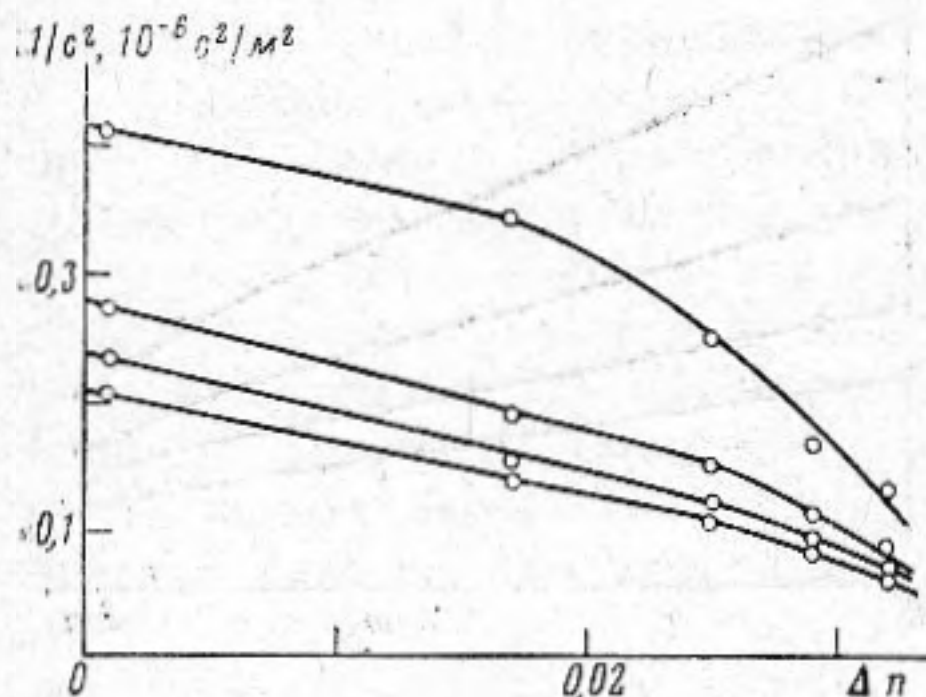
$$\alpha_1 < \alpha < \alpha_2, \quad (8)$$

$$\alpha_1 = 378B/450A, \quad \alpha_2 = 1512B/1440A. \quad (9)$$

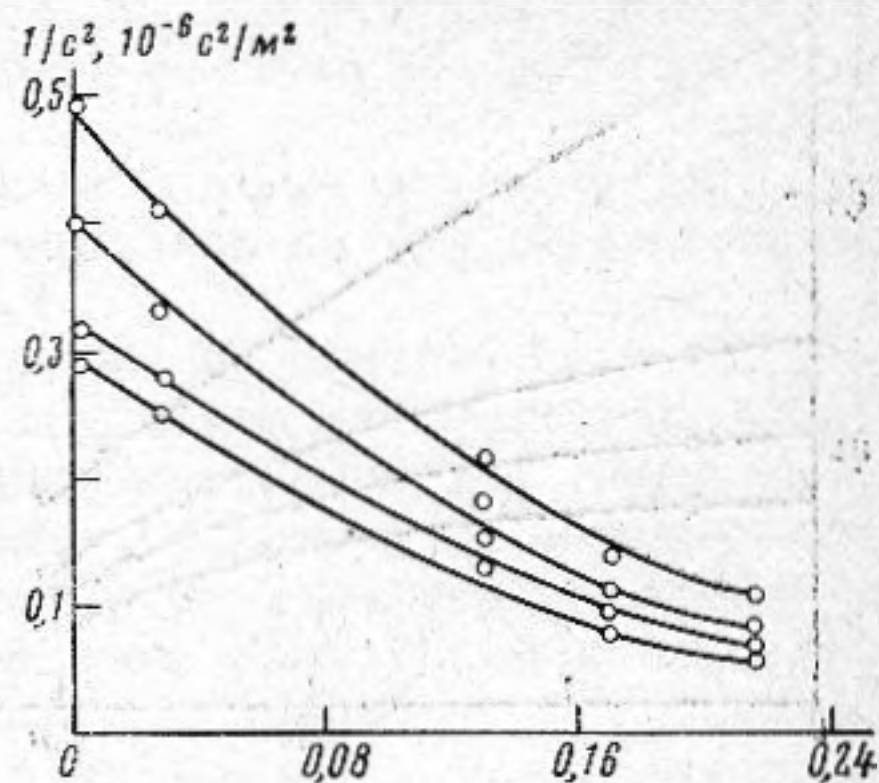
Если считать, что α является нормальной случайной величиной, а интервал (8) соответствует 99%-ной доверительной вероятности, то в качестве искомой величины $\bar{\alpha}$ следует принять середину интервала (8), а в качестве $\delta_1 \alpha$ — среднего квадратичного отклонения — $1/6$ этого интервала

$$\bar{\alpha} = \alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1)/2, \quad (10)$$

$$\delta_1 \alpha = 1/6 (\alpha_2 - \alpha_1). \quad (11)$$



Фиг. 3. Зависимость $1/c^2$ от Δn для полипропиленового волокна: 1 — $T=133$ К, 2 — $T=193$, 3 — $T=253$, 4 — $T=293$ К



Фиг. 4. Зависимость $1/c^2$ от Δn для полиэтилентерефталатного волокна: 1 — $T=133$ К, 2 — $T=193$, 3 — $T=253$, 4 — $T=313$ К

Кроме $\delta_1 \alpha$ следует учесть также $\delta_2 \alpha$ — погрешность величины α , связанную с погрешностями δB и δA величин B и A :

$$\delta_2 \alpha = \bar{\alpha} (\delta B/B + \delta A/A), \quad (12)$$

так что общую погрешность можно оценить выражением

$$\delta \alpha = (\delta_1 \alpha^2 + \delta_2 \alpha^2)^{1/2}. \quad (13)$$

Таким образом, в предлагаемом способе фактор ориентации определяется по формуле

$$\langle s \rangle = \bar{\alpha} \Delta n \pm \left(\frac{\delta \Delta n}{\Delta n} + \frac{\delta \alpha}{\alpha} \right) \bar{\alpha} \Delta n, \quad (14)$$

где $\delta \Delta n$ — погрешность величины Δn , а коэффициенты $\bar{\alpha}$ и $\delta \alpha$ определяются формулами (10) — (13).

В примененной модели α (так же как и $\langle s \rangle$) не зависит от температуры. Это обстоятельство можно использовать, чтобы более точно определить граничные значения α_1 и α_2 . Для этого следует рассчитать B и A при различных температурах и записать неравенства вида (8), соответствующие каждой из температур. Выбирая из полученных таким образом нескольких значений α_1 наибольшее, а из значений α_2 — наименьшее, можно сузить интервал $\alpha_2 - \alpha_1$.

В качестве примера рассчитаем по экспериментальным данным значения $\langle s \rangle$ для полипропиленовых волокон различной степени вытяжки.

Выберем три зависимости $1/c^2 = f(\Delta n)$, соответствующие температурам 133, 193 и 253 К. Аппроксимируя начальные участки этих кривых с помощью метода наименьших квадратов, получаем $A=0,21$, $B=4,00$ ($T=133$ К); $A=0,24$, $B=4,80$ ($T=193$ К); $A=0,28$, $B=5,60$ ($T=253$ К), где значения A и B записаны в единицах $1/\rho 10^6$ с²/м². По формулам (9) вычисляем значения α_1 (16,00; 16,80; 16,80) и α_2 (20,00; 21,00; 21,00) для

различных температур. В качестве α_1 и α_2 принимаем числа 16,80 и 20,00. По формулам (9), (10) рассчитываем $\bar{\alpha}=18,40$ и $\delta_1\alpha=0,53$.

Относительная погрешность в определении скорости звука для исследованных волокон и примененного метода измерений [6] составляла 0,02. Соответственно величина $1/c^2$ определялась с точностью 0,04. Подставляя это значение в известные формулы метода наименьших квадратов, получаем оценки $\delta B/B \approx \delta A/A \approx 0,05$. По формуле (12) вычисляем $\delta_2\alpha=1,84$, а по формуле (13) — погрешность $\delta\alpha=1,91$. Измерения Δn производились с относительной погрешностью $\delta\Delta n/\Delta n$, не превышающей 0,01. Подставляя в формулу (14) величины $\bar{\alpha}$, $\delta\alpha$ и $\delta\Delta n/\Delta n$, получаем для волокон с различным Δn соответствующие значения фактора ориентации $\langle s \rangle$ (см. таблицу).

Фактор ориентации $\langle s \rangle$ для полипропиленовых волокон

Δn	0,017	0,025	0,029	0,032
$\langle s \rangle$	$0,31 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,06$	$0,59 \pm 0,06$

В принципе, использованное приближение, приведшее к формуле (6), позволяет кроме $\langle s \rangle$ определить также $\langle s^2 \rangle$. Действительно, после подстановки в систему (7) значения α , вычисленного по формуле (9), получаем возможность при известной плотности ρ рассчитать податливости a_{11} и a_{44} . Затем, подставляя в формулу (1) полученные значения a_{11} и a_{44} , а также величину $\langle s \rangle$, вычисленную по формуле (13), приходим к уравнению с одним неизвестным $\langle s^2 \rangle$. При этом погрешность $\delta a_{11}/a_{11}$ податливости a_{11} можно оценить по формуле

$$\frac{\delta a_{11}}{a_{11}} = \frac{\delta \rho}{\rho} + \frac{450\delta A + 378B/\bar{\alpha}(\delta B/B + \delta\alpha/\bar{\alpha})}{450A - 378B/\bar{\alpha}}, \quad (15)$$

где $\delta\rho$ — погрешность в определении плотности. Аналогично оцениваются погрешности величин a_{44} и $\langle s^2 \rangle$.

Однако, к сожалению, относительные погрешности податливостей a_{11} и a_{44} , а следовательно, и момента $\langle s^2 \rangle$ для данного эксперимента оказываются по порядку величины равными нескольким десяткам процентов, что заставляет отказаться от определения $\langle s^2 \rangle$ и ограничиться только расчетом момента $\langle s \rangle$. Возможно, что при наличии более точных экспериментальных результатов предлагаемый способ позволит рассчитывать не только фактор ориентации $\langle s \rangle$, но также и момент $\langle s^2 \rangle$ по акустическим параметрам полимерных волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жел П. Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977, с. 400.
2. Moseley W. W. The measurement of molecular orientation in fibers by acoustic methods.— J. Appl. Pol. Sci., 1960, v. 3, № 9, p. 266–276.
3. Ward J. M. The correlation of molecular orientation parameters derived from optical birefringence and sonic velocity methods.— Textile Research J., 1964, v. 34, № 9, p. 806–807.
4. Morgan H. M. Correlation of molecular orientation measurements in fibers by optical birefringence and pulse velocity methods.— Textile Research J., 1962, v. 32, № 10, p. 866–867.
5. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 551.
6. Голик А. З., Коченюк Н. Я. Измерение скорости распространения и коэффициента поглощения звуковых волн в полимерных волокнах методом бегущих волн в широком интервале температур.— Укр. физ. ж., 1968, т. 13, № 10, p. 1615–1619.
7. Шермергор Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977, с. 399.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
24.II.1981