

УДК 678.01:53

АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
ОРИЕНТАЦИИ ВОЛОКОН*М. П. Носов, С. Г. Осинин,*

Модуль упругости твердых тел можно определять по скорости распространения продольной звуковой волны. Для длинного тонкого стержня модуль упругости определяется выражением [1]:

$$E = c^2 \rho, \quad (1)$$

где  $E$ ,  $c$  и  $\rho$  — модуль упругости, скорость звука и плотность материала соответственно.

Для полимерных материалов, в частности для волокон и нитей, акустический метод измерения модуля упругости волокон и нитей стал применяться сравнительно недавно [2, 3].

Как было показано в более поздних работах [4, 5], модуль упругости волокон связан со среднестатистической ориентацией молекул полимера отношением:

$$\alpha = 1 - \frac{E_n}{E}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  — фактор ориентации;  $E_n$  — модуль упругости полностью неориентированного волокна;  $E$  — модуль упругости испытуемого волокна.

Вард [6], исходя из двухфазной кристаллитной модели волокна, пришел к такой же зависимости и теоретически доказал корреляцию между фактором ориентации  $\alpha$  и коэффициентом ориентации Германса [7], вычисляемым по величине двойного лучепреломления.

В работах де Врайса [8] и Мозли [5] показано, что скорость звука в полимерах не зависит от кристалличности образца, если измерения производятся ниже температуры стеклования, поскольку звуковое давление передается внутри- и межмолекулярными связями одинаково. В этом случае среднемолекулярная ориентация, вычисленная из скорости прохождения звука вдоль волокна, тождественна молекулярной ориентации, рассчитанной из значения двойного лучепреломления.

Мозли [5] получил общее выражение для угла среднемолекулярной ориентации:

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

где  $\theta$  — средний угол между осью макромолекулы и осью волокна;  $c_n$  — скорость звука в полностью неориентированном волокне;  $c$  — скорость звука в испытуемом волокне.

Несмотря на то, что отечественные схемы акустических приборов для измерения скорости звука в волокнах и нитях известны [9], акустический

метод не получил широкого применения для указанных целей. Вместе с тем акустический метод обладает существенными преимуществами перед всеми известными методами определения модуля упругости и степени ориентации молекул в волокнах и нитях: а) время испытания сокращается в десятки раз (по сравнению с определением двойного лучепреломления и ИК-спектров, диаграммы растяжения и др.); б) характеристики образцов, получаемые этим методом, не зависят от толщины образцов и ее изменения по длине.

В настоящей работе описан акустический прибор для определения модуля упругости и степени ориентации молекул в волокнах и нитях, и на примере капроновых кордных нитей изучено влияние процесса вытягивания на изменение показателя ориентации макромолекул.

### Аппаратура и условия эксперимента

Скорость звука в волокнах измеряли на приборе, описанном в [10]. Схема прибора приведена на рис. 1.

Ждущий мультивибратор 1 вырабатывает единичный прямоугольный импульс, который поступает на излучатель 2. Излучатель возбуждает в контактирующей с ним нить 3 упругую волну, воспринимаемую приемником 4. Излучатель, нить и приемник могут располагаться в камере 5, в которой создаются требуемые условия испытания.

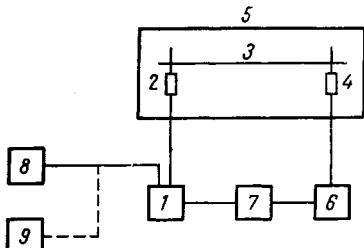


Рис. 1

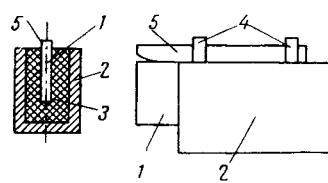


Рис. 2

Рис. 1. Схема прибора определения модуля упругости и степени ориентации молекул волокон и нитей:

1 — ждущий мультивибратор, 2 — излучатель, 3 — нить, 4 — приемник, 5 — камера, 6 — широкополосный усилитель, 7 — оконечный каскад, 8 — измеритель частоты, 9 — пересчетный прибор

Рис. 2. Конструкция излучателя и приемника:

1 — пьезопластина, 2 — обойма, 3 — резиновая прокладка, 4 — кольца, 5 — прижимная планка

Приемник преобразует упругую волну в электрический сигнал, который усиливается широкополосным усилителем 6, а оконечный каскад 7 преобразует полученный сигнал в импульс с крутым передним фронтом, который поступает в ждущий мультивибратор и запускает его. Ждущий мультивибратор вновь посылает единичный импульс, возбуждает излучатель и т. д.

Частота циркуляции импульсов измеряется регистрирующим измерителем частоты 8. Эта частота импульсов зависит от расстояния между излучателем и приемником, а также от скорости звука в испытуемом образце. Ввиду того, что расстояние между излучателем и приемником известно и может быть установлено с требуемой точностью, единственным фактором, определяющим частоту циркуляции импульсов, является скорость звука в испытуемом образце. В свою очередь последняя связана известными соотношениями с модулем продольной упругости и степенью ориентации молекул.

Для определения модуля продольной упругости с требуемой точностью в качестве измерительного прибора применен пересчетный прибор 9. При этом частота циркуляции импульсов будет определяться зависимостью  $f = n / \tau$ , где  $n$  — число импульсов;  $\tau$  — время счета. Изменяя время счета  $\tau$ , можно получить заданную точность измерения.

Конструкция излучателя аналогична конструкции приемника (рис. 2) и представляет собой пьезопластину 1, консольно укрепленную в обойме 2 с резиновыми прокладками 3 для лучшей акустической развязки. К пьезопластине кольцами 4 крепится прижимная планка 5, образуя с поверхностью пьезопластины зажим для образца. Пьезопластина склеена из двух тонких пластинок керамики титаната бария

с медной прокладкой между ними для увеличения механической прочности. Собственная частота колебаний датчика равна 195,5 кгц. Для измерений при температурах выше 100° в качестве материала для пластин можно применить керамику ЦТС, имеющую точку Кюри 300°. Конструкция датчиков обеспечивает надежный акустический контакт пьезопластики с волокном и дает возможность проводить измерения на нитях любого номера.

Измерения проводили при 20° с минимальным натяжением образца, необходимым для его расправления. Расстояние между излучателем и приемником (база) равнялось 100 мм. При расчете модуля упругости по формуле (1) плотность полимера принималась постоянной, так как изменение плотности незначительно по сравнению с изменением скорости звука.

При расчете среднеугловой молекулярной ориентации по формуле (3) скорость звука в неориентированном образце сн принималась равной скорости продольной звуковой волны в лите капроне.

### Результаты эксперимента

В качестве исходного объекта использовали невытянутую капроновую нить, состоящую из 140 волокон. Нить была получена в результате обычного технологического процесса на Киевском комбинате искусственного волокна. Вытягивание нити производили в две ступени на лабораторном вытяжном стенде, описанном в работе [1]. Во второй зоне вытяжки нить нагревали контактным способом посредством металлической поверхности. Температуру и степень вытяжки варьировали.

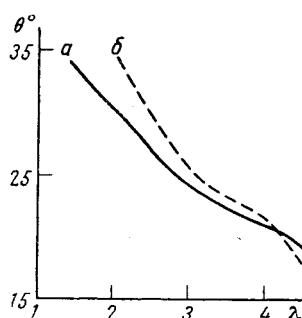


Рис. 3

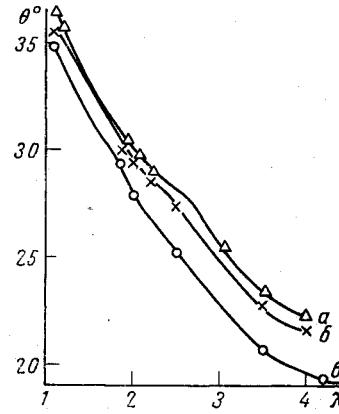


Рис. 4

Рис. 3. Корреляция значений углов ориентации молекул в капроновом волокне: а — по скорости звука, б — по силе двойного лучепреломления

Рис. 4. Зависимость  $\theta = f(\lambda)$  для разных температур во второй зоне:  
а — 20°, б — 100°, в — 180°

Для одних и тех же образцов волокон была вычислена среднеугловая молекулярная ориентация по данным скорости звука и величине двойного лучепреломления. Как видно из рис. 3, во всем изученном диапазоне степеней вытяжки между указанными характеристиками ориентации наблюдается хорошая корреляция. Небольшую разницу в ходе кривых рис. 3 можно объяснить тем, что при расчете среднеугловой молекулярной ориентации по данным двойного лучепреломления, ориентация молекул рассматривается относительно полностью ориентированного волокна, а при расчете по скорости звука — относительно полностью неориентированного волокна. Однако для практических расчетов берется не теоретическое значение двойного лучепреломления полностью ориентированного волокна, а максимальное из экспериментальных значений (примерно 0,07—0,074 для капронового волокна). Для расчетов по формуле (3) берется не теоретическое значение скорости звука в полностью неориентированном волокне.

локне, а наименьшее из известных экспериментальных значений (для блока поликарбоната).

В таблице приведены данные об изменении скорости звука в зависимости от степени и температуры вытяжки капроновых нитей.

Скорость звука в капроновых нитях при разной степени вытяжки и температуре (км/сек)

Температура, °C	Степень вытяжки										
	1,05	1,1	1,8	2,0	2,2	2,5	3,0	3,5	4,0	4,2	4,5
20	1,43	1,45	1,66	1,71	1,78	1,81	1,98	2,14	2,25	—	—
100	1,46	1,47	1,67	1,73	1,75	1,85	2,01	2,21	2,31	—	—
180	1,49	1,51	1,73	1,82	1,89	2,00	2,20	2,40	2,53	2,59	2,60

Как видно из таблицы, повышение температуры нагревательного элемента приводит к увеличению скорости прохождения звука по волокну даже при одинаковых степенях расчетной вытяжки, а следовательно, и к повышению модуля упругости.

Это явление можно объяснить более интенсивным протеканием процесса рекристаллизации поликарбоната при повышенных температурах [11].

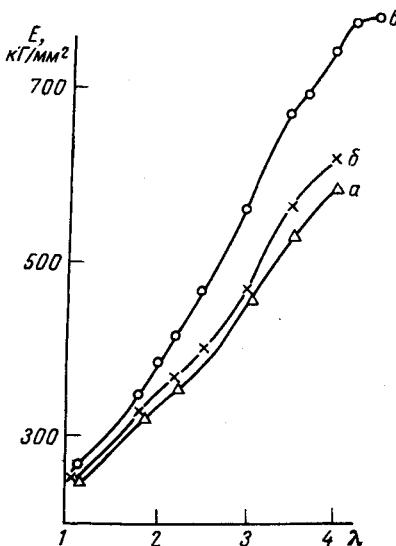


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость  $E = f(\lambda)$  для разных температур во второй зоне.

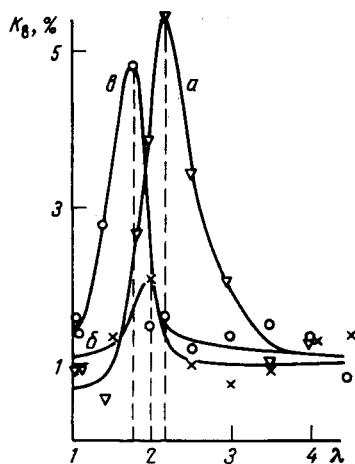


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость коэффициента вариации от кратности вытяжки для разных температур во второй зоне.

Пояснения кривых см. рис. 4

Зависимость модуля упругости и молекулярной ориентации волокна от степени вытяжки близка к линейной и отклоняется от нее при высоких значениях вытяжки (рис. 4 и 5).

По результатам акустических измерений были рассчитаны коэффициенты вариации. Значение коэффициента вариации оказалось максимальным в диапазоне степеней вытяжки от 1,8 до 2,5, причем наблюдался сдвиг максимума в сторону меньших кратностей при увеличении температуры во второй зоне вытяжки (рис. 6). Этот факт подтверждает по-

ложение, что при увеличении температуры в зоне вытяжки способность волокон к вытяжке повышается [10]. Наличие максимума указывает на большую неравномерность структуры волокна в указанном диапазоне степеней вытяжек.

### Выводы

1. Разработан акустический прибор для определения модуля упругости и степени ориентации молекул волокон и нитей. Акустический метод обладает существенными преимуществами перед всеми другими известными методами определения этих параметров.
2. Описанный метод обладает высокой точностью и чувствительностью к изменениям в структуре волокна.
3. Результаты измерений показали хорошую корреляцию с данными, полученными другими методами (двойным лучепреломлением, рентгенографией).
4. Зависимость угла ориентации молекул от степени вытяжки капроновых нитей близка к линейной и стремится к насыщению при больших степенях вытяжки.
5. Увеличение температуры во второй зоне вытяжки улучшает условия вытяжки, что способствует увеличению степени ориентации молекул в волокне.
6. В диапазоне вытяжек 1,8—2,5 структура вытянутого волокна обладает наибольшей неравномерностью по длине.

Киевский филиал  
научно-исследовательского  
инstitута искусственного волокна

Поступила в редакцию  
28 IV 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике. Изд. иностр. лит., 1957.
2. J. W. Balloou, S. Silverman, Text. Res. J., 14, 282, 1944.
3. J. W. Balloou, J. C. Smith, J. Appl. Phys., 20, 494, 1949.
4. W. H. Charch, W. W. Moseley, Text. Res. J., 29, 525, 1959.
5. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
6. F. M. Ward, Text. Res. J., 9, 806, 1964.
7. P. H. Hermans, Contributions to the Physics of Cellulose Fibers, Amsterdam, Elsevier, 1946.
8. H. de Vries, On the Elastic and Optical Properties of Cellulose Fibers, Utrecht, Schotanus and Jens, 1953.
9. Б. И. Гецонож, Авт. свид. № 134067, 1960; Бюлл. изобретений, 1960, № 23.
10. М. П. Носов, Хим. волокна, 1965, № 1, 45.
11. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.

### ACOUSTIC METHOD OF STUDYING OF MOLECULAR ORIENTATION OF FIBERS

*M. P. Nosov, S. G. Osinin*

#### Summary

Elasticity modulus and index of mean molecular orientation of fibers are related to the sound velocity in fiber. Acoustic method of determination the both quantities possess some privileges to the other known methods. The work describes the acoustic apparatus and method for determination of elastic modulus and orientation degree in fibers. The method is very precise and sensitive to the changes in fiber structure. The results are in agreement with the other methods (birefringence, X-ray). The measurements of the orientation indexes for capron fibers elongated at different temperatures and to the different degrees show that the dependance of molecular orientation angle on elongation degree is close to linear and tends to saturation at high elongation degrees. The increase of temperature in the elongation zone facilitates the conditions of stretching. In the range of elongations of 1,8—2,5 times the structure of the stretched fiber possesses the highest nonhomogeneity on length.