

УДК 541.64:621.034:678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ*И. И. Перепечко, В. А. Гречишкун, Л. Г. Казарян,  
Ж. Г. Василенко, В. А. Берестнев*

В этой работе мы попытались, пользуясь акустическим методом, исследовать особенности строения и надмолекулярной организации ориентированного полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Можно было ожидать, что результаты акустических измерений позволят получить дополнительную информацию о состоянии и роли аморфной прослойки в закристаллизованном ориентированном полимере (ПЭТФ). Однако для получения такого рода информации необходимо было уточнить связь между акустическими свойствами и параметрами, характеризующими структурные особенности ориентированных полимеров.

Для расчета среднего угла без ориентации  $\theta$  по акустическим данным обычно используется известная формула Мозли [1—3]. Ранее было показано [4], что эта формула справедлива лишь для аморфных полимеров. Между тем ее почти всегда применяют для кристаллических полимеров. Видимо, этим объясняется то расхождение с результатами рентгеновских измерений, которое было отмечено в [2].

В этой работе мы попытались использовать для расчета ориентации представления, развитые ранее в [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. Волокна из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), находившиеся в аморфном состоянии, были вытянуты на специальной машине при  $70^\circ$ . Были исследованы два типа образцов ПЭТФ: исходные аморфные с различной степенью вытяжки и те же образцы, закристаллизованные в результате отжига при  $110^\circ$  в течение 20 мин. в свободном состоянии.

Для изучения ориентации были проведены акустические и рентгеновские измерения при комнатной температуре. Таким образом, как неотожженные, аморфные, так и закристаллизованные при отжиге образцы при измерениях находились ниже температуры стеклования ПЭТФ ( $T_c = 80^\circ$ ).

Скорость ультразвука определяли импульсным методом на частоте 150 кгц. Расстояние между излучателем и приемником составляло 80 мм. Время распространения акустического импульса от передающего преобразователя к приемному определяли при помощи измерителя временных интервалов типа ПИВИ-2М; относительная погрешность измерения скорости звука составляла менее 0,5%.

Рентгенографическое изучение ориентации волокна ПЭТФ проводили методом фотографической регистрации на плоскую кассету с последующим фотометрированием. Средний угол дезориентации кристаллитов определяли 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 проводили графическое разделение общей кривой азимутального распределения интенсивности на две гауссовские кривые. Тем не менее в ряде случаев при слабой ориентации измерить ее рентгеновским методом не удалось.

Для расчета ориентации по акустическим данным использовали выражение

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

где

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

$L(\tau)$  — плотность спектра времен запаздывания,  $\rho_{01}C_{01}$  и  $\rho_{02}C_{02}$  — плотности и скорости звука соответственно в полностью ориентированном и изотропном образцах,  $\rho$  и  $C$  — плотность и скорость звука, измеряемые в данном образце,  $\alpha$  — фактор ориентации по Германсу [1],  $E_{iq}$  — статический (не зависящий от частоты) модуль упругости.

Известно [1], что

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

Здесь  $\theta$  — средний угол дезориентации сегментов макромолекул. Из формулы (1) следует

$$\alpha = \frac{1 - \rho_{02} C_{02}^2 / \rho C^2}{1 - \rho_{02} \cdot C_{02}^2 / \rho_{01} C_{01}^2} \quad (3)$$

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 дезориентации  $\theta$ :

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

Так как константы  $\rho_{02} C_{02}$  и  $\rho_{01} C_{01}$  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 значительно больше, чем в изотропном образце  $C_{01}^2 \gg C_{02}^2$ , то из (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 рентгеновским методом фактор ориентации  $\alpha$ , находили  $C_{01}$  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 определить экспериментально, можно измерить скорости звука  $C_1$  и  $C_2$  в двух образцах с разной ориентацией и, определив рентгеновским методом  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , найти  $C_{01}$  и  $C_{02}$  по формулам:

$$C_{01}^2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) C_2^2}{\frac{C_2^2}{\alpha_1 - \alpha_2} - [1 - C_2^2 / C_1^2]} \quad (8)$$

$$C_{02}^2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) C_1^2}{\frac{C_1^2}{\alpha_1 - \alpha_2} - [1 - C_1^2 / C_2^2]} \quad (9)$$

Результаты измерения скорости звука и определения угла резориентации  $\theta$  из рентгеновских и акустических данных в волокнах ПЭТФ приведены в табл. 1 и 2. Приведенные значения являются средними из нескольких (5—7) измерений.

Из табл. 1 видно, что результаты расчетов ориентации по формулам (5) и (6) находятся в хорошем согласии с данными рентгеновских изме-

Таблица 1  
Неотожженные образцы ПЭТФ

Кратность вытяжки	1	2	3	4	5
$C_{\text{экспер.}}, \text{м/сек}$	1500	1620	2290	3200	3640
$\theta_{\text{рент}}$	Не изме- ряется	$\theta \geq 25^\circ$	$22^\circ$	$18^\circ$	
$\theta$ рассчитано по формуле (6)	$49^\circ$	$32^\circ 30'$	$22^\circ 30'$	$19^\circ 40'$	
$\theta$ рассчитано по формуле (5)	$49^\circ$	$31^\circ 30'$	$21^\circ$	$18^\circ$	

Таблица 2

Отожженные образцы ПЭТФ

Кратность вытяжки	1	2	3	4	5
$C_{\text{экспер.}}, \text{м/сек}$	1460	1510	1980	2500	3020
$\theta_{\text{рент}}$	$45^\circ$	$\theta \geq 25^\circ$	$21^\circ$	$14^\circ$	
$\theta$ рассчитано по формуле (6)	$52^\circ 10'$	$37^\circ$	$28^\circ 30'$	$23^\circ 15'$	
$\theta$ рассчитано по формуле (5) с использо- ванием формулы (7)	$51^\circ 40'$	$33^\circ$	$22^\circ 20'$	$14^\circ$	
$\theta$ рассчитано по формуле (5) с использо- ванием формул (8) и (9)	$45^\circ 50'$	$30^\circ 45'$	$21^\circ$	$14^\circ$	

рений. Это не удивительно, так как величина  $C_{01}$ , найденная по формуле (7) ( $\theta_{\text{рент}} = 18^\circ$ ,  $C = 3640$ ) составляет  $8500 \text{ м/сек}$ , 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 выражения (5) была получена формула (6).

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что в случае закристаллизованных ориентированных образцов ПЭТФ углы разориентации, рассчитанные по формуле (6) (формула Мозли), не согласуются с результатами рентгеновских измерений. Расхождение становится особенно резким в случае сильной ориентации (кратность вытяжки 5).

При использовании формулы (5) получается удовлетворительное согласие с рентгеновскими данными. Еще лучше коррелируют с ними результаты расчетов по формулам (8) и (9).

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  $T_c$ . 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) ( $\theta_{\text{рент}} = 14^\circ$ ,  $C = 3020 \text{ м/сек}$ ) мы получали для отожженных образцов ПЭТФ  $C_{01} = 3660 \text{ м/сек}$ , при этом использовалось значение  $C_{02} = 1460 \text{ м/сек}$ , равное скорости звука в неориентированном отожженном образце. Следует заметить, что в случае закристаллизованного ориентированного полимера  $C_{01}$  представляет собой значение скорости звука в предельно ориентированном при данной степени кристалличности полимере.

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, что скорости звука в отожженных (закристаллизованных) образцах ПЭТФ при всех кратностях вытяжки меньше, чем в аморфных образцах. Действительно, если до отжига в образце с пятикратной вытяжкой ( $\theta_1 = 10^\circ$ )  $C_1 = 3640 \text{ м/сек}$ , то после отжига, несмотря на дополнительную ориентацию ( $\theta_2 = 14^\circ$ ),  $C_2 = 3020 \text{ м/сек}$ .

Еще более отличаются эти образцы по величине  $C_{01}$  (соответственно 8500 и 3660 м/сек). Здесь мы сталкиваемся с весьма парадоксальным фактом: в кристаллизованном 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) приводят к возрастанию скорости звука, если исследуемый полимер находится в высокоЭластическом состоянии. В нашем случае все измерения в ПЭТФ были проведены, когда образцы находились ниже температуры стеклования. Обычно [1–3] полагают, что ниже  $T_c$  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 одноосноориентированных закристаллизованных образцов ПЭТФ, в частности, о роли аморфной прослойки.

Уменьшение скорости звука и величины  $C_{01}$  в этих образцах становится понятным, если предположить, что для отожженного ПЭТФ 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 ПЭТФ 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 одноосноориентированного закристаллизованного ПЭТФ должна быть меньше, чем энергия межмолекулярного взаимодействия в аморфном ориентированном ПЭТФ.

Известно, что скорость звука в сильной степени зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, можно было ожидать (это и подтверждают наши измерения), что после кристаллизации одноосноориентированного ПЭТФ скорость звука в нем должна уменьшиться. Это уменьшение скорости звука вызвано ухудшением условий передачи звука вследствие уменьшения 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 ПЭТФ отличаются так сильно (8500 и 3660 м/сек). Уменьшение величины  $C_{01}$  в ПЭТФ в результате кристаллизации, возможно, свидетельствует о разном характере надмолекулярной организации этого полимера в различных состояниях. Высокое значение  $C_{01} = 8500 \text{ м/сек}$  в предельно ориентированном аморфном ПЭТФ указывает на то, что в этом случае фибрillы состоят из более или менее распрымленных цепей. Сравнительно низкое значение  $C_{01} = 3660 \text{ м/сек}$  после отжига, видимо, говорит о том, что после кристаллизации в ориентированном ПЭТФ микрофибрillы состоят из складчатых кристаллов с относительно небольшим числом проходных цепей между ними.

Из приведенных значений скорости звука в закристаллизованном, предельно ориентированном образце ПЭТФ ( $(C_{01})_{kp}$ ) видно, что скорость звука уменьшается с уменьшением плотности аморфной прослойки (или увеличением кристалличности). Таким образом,  $(C_{01})_{kp} \sim r_{am}$ . 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 фибрillярную структуру и не содержащем аморфных областей.

Следовательно,  $(C_{01})_{\text{ам}} \approx (C_{01})_{\text{и.кр}} \sim \rho_{\text{кр}}$ .

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

$$\frac{(C_{01})_{\text{кр}}}{(C_{01})_{\text{ам}}} \approx \frac{(C_{01})_{\text{кр}}}{(C_{01})_{\text{и.кр}}} \approx \frac{\rho_{\text{ам}}}{\rho_{\text{кр}}} \approx 0,4$$

Интересно, что это значение  $\rho_{\text{ам}} / \rho_{\text{кр}}$  практически совпадает с результатами рентгенографических исследований Слуцкера и Куксенко [6].

### Выводы

1. Исследовано влияние ориентации и кристаллизации на скорость ультразвука в полиэтилентерефталате (ПЭТФ).

2. Показано, что кристаллизация ориентированных волокон ПЭТФ приводит к уменьшению скорости ультразвука в ПЭТФ, находящемся ниже  $T_c$ .

3. Сделан вывод о том, что для закристаллизованного ориентированного ПЭТФ справедлива модель Хоземана-Бонара и оценена плотность аморфных областей.

4. Показано, что 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.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
28 II 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
2. А. Ш. Гойхман, П. А. Осинина, С. Г. Осинин, М. П. Носов, Высокомолек. соед., 8, 94, 1966.
3. М. П. Носов, С. Г. Осинин, Высокомолек. соед., 8, 829, 1966.
4. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 437.
5. Ф. Джайл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
6. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.

### STUDY OF ORIENTATION AND CRYSTALLIZATION IN POLYETHYLENETEREPHTALATE BY MEANS OF ACOUSTIC METHOD

I. I. Perepechko, V. A. Grechishkin, L. G. Kazaryan,  
Zh. T. Vasilenko, V. A. Berestnev

#### Summary

Effects of orientation and crystallization of ultrasonic velocity in polyethyleneterephthalate (PETPh) have been studied. Moseley's formula has been shown to be unapplicable for calculation of average angle of segmental desorientation. Crystallization of oriented PETPh fibers is accompanied with decrease of the sound velocity. On the basis of the measurements and calculations the inference about validity of Hosemann-Bonard's model of crystalline PETPh has been made and density of the amorphous polymer has been estimated.