

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wales, K. E. Van Holde, J. Polymer Sci., 14, 81, 1954.
2. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 11, 2995, 1962.
3. В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Высокомолек. соед., A15, 213, 1973.
4. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., A15, 2650, 1973.

УДК 541.64 : 539.2 : 532

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНИМОСТИ ФОРМУЛЫ МОЗЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

И. И. Перепечко

Проведен критический анализ работ, в которых делается попытка использовать формулу Мозли для определения среднего угла дезориентации в кристаллических полимерах. Показано, что формула Мозли не может использоваться не только в случае кристаллических, но и в случае высокоориентированных аморфных полимеров.

В статье Утевского и Верховец «О применимости формулы Мозли для определения среднемолекулярной ориентации кристаллических полимеров» [1] содержатся ошибки физического характера.

Утевский и Верховец [1] рекомендуют применять формулу Мозли, несмотря на то, что теоретически и экспериментально было показано [2-4], что она не применима к определению ориентации в кристаллических полимерах. Пытаясь отстоять право пользоваться этой формулой, авторы не замечают, что она имеет весьма ограниченное применение даже в случае аморфных полимеров. Действительно, при высокой степени ориентации α , когда $\alpha \rightarrow 1$, из формулы Мозли следует, что скорость звука должна стремиться к бесконечности

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1-\alpha}{C_{02}^2}, \quad (1)$$

где C – скорость звука в ориентированном, а C_{02} – в изотропном полимере, и очевидно, что при $\alpha \rightarrow 1$, $C \rightarrow \infty$. В то же время известно, что в предельно ориентированном полимере скорость звука имеет конечное значение и может быть вычислена теоретически [5].

Кроме того ряд выводов, сделанных авторами обсуждаемой статьи, базируется на ошибочном экспериментальном материале и произвольных допущениях. Авторы, например, приводят полученное ими значение скорости продольной ультразвуковой волны в полиэтилене низкого давления (ПЭНД) при 20° , которое на частоте 100 кГц оказывается равным 607 м/сек . Между тем известно, что скорость звука ПЭНД при этих условиях, как минимум, вдвое больше [4]. Например, наши измерения, проведенные на частоте 200 гц , приводят к значению скорости звука в ПЭНД $C=1360 \text{ м/сек}$, а согласно [6], на частоте 10^3 гц $C=1700 \text{ м/сек}$. Скорость продольных волн в тонком стержне ПЭНД на частоте 5 $M\text{гц}$ [7] составляет 1880 м/сек . Не меньшее удивление вызывает утверждение авторов, что скорость звука в кристаллитах не зависит от температуры. Между тем хорошо известно, что даже в идеальных кристаллах скорость звука зависит от температуры, а температурный коэффициент скорости звука определенным образом связан с коэффициентом линейного расширения.

Недоумение вызывает утверждение о том, что скорость звука в кристаллитах следует рассчитывать по формуле

$$C = \sqrt{\frac{E_k}{\rho_k}} \cdot g, \quad (2)$$

где E_k – модуль упругости, ρ_k – плотность кристаллита, g – ускорение силы тяжести. При этом Утевский и Верховец ссылаются на работу [3], в то время как в этой статье такой формулы нет. Действительно, даже с точки зрения размерности физических величин, входящих в формулу (2), видна ее некорректность, так как размерность скорости звука оказывается неверной.

Не менее решительное возражение вызывает утверждение о том, что «молекулярная подвижность приводит к расширению спектра релаксации упругого импульса в сторону больших времен».

Между тем понятие спектра времен релаксации относится к исследуемому материалу, а не к упругому импульсу. Что касается частотного спектра (спектрального состава) упругого импульса, распространяющегося в вязкоупругой среде, то он, естественно, изменяется вследствие различного затухания отдельных Фурье-компонент. Однако гармоники частотного спектра импульса, разумеется, не могут быть отождествлены с временами релаксации.

Необходимо отметить, что авторы обсуждаемой статьи [1] используют недопустимые методы дискуссии, приписывая авторам ряда статей [2, 3] утверждения, которых те не выдвигали. Например, в статье [1] говорится: «...в ряде работ [2, 3] высказывается мнение, что формулу Мозли можно применять для кристаллических полимеров лишь в том случае, если измерения скорости звука проводятся при температуре, существенно меньшей, чем температура стеклования T_g . Между тем в цитированных Л. Е. Утевским и А. П. Верховец статьях [2, 3], и особенно в [3], прямо говорится о том, что формула Мозли не применима к кристаллическим полимерам.

Далее авторы работы [1] пишут, что в [3] предлагается определять C_{01} , т. е. скорость звука в предельно ориентированном при данной степени кристалличности полимере (параметр, введенный нами в [2]), следующим образом: «Строится зависимость величин скорости звука от величин угла эффективной разориентации полимера, определяемых из большеугловых рентгеновских измерений, а затем эта зависимость экстраполируется на нулевую величину угла эффективной разориентации». Между тем в работах [2, 3] ни о какой экстраполяции нет и речи, а величину C_{01} в формуле

$$\frac{1}{C^2} = \frac{\alpha}{C_{01}^2} + \frac{1-\alpha}{C_{02}^2} \quad (3)$$

предлагается определять совершенно иным образом. Действительно, в [3], например, говорится: «...Скорость звука в изотропном образце C_{02} , как правило, может быть легко измерена». Для того, чтобы найти C_{01} , мы, например, поступали следующим образом: измерив скорость звука в одном из образцов и определив рентгеновским методом фактор α , находили C_{01} по формуле

$$C_{01}^2 = \frac{\alpha C^2}{1 - (1-\alpha) C^2 / C_{02}^2} \quad (4)$$

Заметим, что вопрос о правильности формул (3) и (4) вовсе не связан с методом определения C_{01} . В ряде случаев эта величина может быть определена экспериментально и нет необходимости прибегать к помощи рентгеновского метода.

Вызывает возражение то, как авторы работы [1] пользуются формулой (3), а также их попытка определить C_{01} . Например, в [1] говорится: «Значительно больше подходит в качестве скорости распространения звука в идеально ориентированном полимере скорость распространения звука вдоль кристаллита, так как кристаллит наиболее приближается к идеально ориентированному полимеру». На самом деле величина C_{01} , введенная впервые в работе [2], строго определена и представляет собой скорость звука в предельно ориентированном при данной степени кристалличности полимере [2–4]. В [2–4] было показано, что $C_{01}=f(C_{11}, C_{12})$, где C_{11} – скорость звука в кристаллических областях полностью ориентированного полимера, C_{12} – скорость звука в аморфных областях того же полимера. Между величинами C_{01} , C_{11} и C_{12} существует определенная связь

$$\frac{1}{\rho C_{01}^2} = \frac{\kappa}{\rho_{11} C_{11}^2} + \frac{(1-\kappa)}{\rho_{12} C_{12}^2}, \quad (5)$$

где κ – степень кристалличности. Понятно, что произвольная замена параметра C_{01} другими величинами недопустима.

Заметим, что параметры C_{01} и C_{11} в значительной степени зависят от морфологии цепей в реальном полимерном кристалле и могут существенно (на порядок и более) отличаться от «скорости распространения звука вдоль кристаллита».

Научно-исследовательский
институт пластических
масс

Поступила в редакцию
27 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Утевский, А. П. Верховец, Высокомолек. соед., Б15, 546, 1973.
2. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 437.
3. И. И. Перепечко, В. А. Гречишник, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Василенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., А12, 438, 1970.
4. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
5. W. Lyons, J. Appl. Phys., 29, 1429, 1958.
6. J. A. Sauer, R. G. Saba, J. Macromolec. Sci., A3, 1217, 1969.
7. И. И. Перепечко, В. Е. Сорокин, Акуст. ж., 18, 595, 1972.