

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРДНЫХ ВОЛОКОН

П. ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАПРОНОВОГО КОРДА

*B. A. Берестнев, T. B. Гатовская, B. A. Каргин,
E. Я. Яминская*

Настоящая работа является продолжением термодинамического исследования структуры капронового кордного волокна [1]. Она посвящена изучению сорбционной способности корда, предварительно подвергнутого различным воздействиям. Известно, что метод сорбции дает возможность сравнительной оценки двух таких характеристик молекулярной структуры, как гибкость полимерных цепей и плотность их упаковки, которые могут изменяться при тепловой и механической обработке полимера [2, 3] *. Полученные этим методом экспериментальные данные представляют значительный интерес, так как в совокупности с калориметрическими измерениями они позволяют достаточно полно оценить изменения микроструктуры капронового корда.

Экспериментальная работа состояла в получении изотерм сорбции низкомолекулярных веществ образцами свободно подвешенного капронового волокна при помощи пружинных весов Мак-Бена в условиях высокого вакуума при температуре 25° [6]. Точность измерения привеса 0,1%, относительной влажности 0,3%.

Объектом исследования служило стандартное капроновое кордное волокно, а также образцы того же волокна, подвергнутые тепловому и механическому воздействию. Тепловая обработка заключалась в прогреве образцов на воздухе при 100° и в кипящей воде в течение трех часов. Механическая обработка корда проводилась в условиях постоянной деформации, а именно — волокно растягивалось на металлической рамке под натяжением 10,5 кг, что составляет ~ 80% от разрывной нагрузки. Удлинение достигало 22%. Растянутое таким образом волокно подвергалось прогреву на воздухе или в воде в условиях, указанных выше, или оставлялось в растянутом состоянии при комнатной температуре на шесть суток. Кроме того, интересно было изучить сорбционные свойства корда, подвергнутого интенсивным механическим воздействиям, с тем чтобы оценить изменения микроструктуры волокна в очень жестких условиях. Для этой цели образцы корда подвергались многократному циклическому растяжению до разрушения (1,8—2,2 млн. циклов) под натяжением, составляющим ~ 50% от разрывной нагрузки, и вальцеванию, которое проводилось на очень узком зазоре между валками в течение одного часа при комнатной температуре. При этом происходит

* Следует иметь в виду, что смачивание капронового волокна водой протекает с тепловым эффектом, заметно отличным от нуля (6 кал/г) [4]; следовательно, энергетический фактор также должен оказывать влияние на характер изотермы сорбции. Однако это влияние в данной работе не рассматривается, так как оно имеет место в узкой области относительного давления пара [5].

предельно возможное разрушение корда, который превращается в волокнистый порошок.

Сорбирующими веществами являлись вода и концентрированная муравьиная кислота.

Опытные данные представлены на графиках, где по оси абсцисс отложены значения относительного давления пара, а по оси ординат — величины привеса образца (в %).

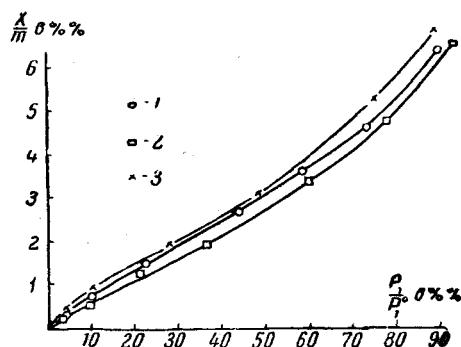


Рис. 1. Влияние прогрева в различных средах на гигроскопичность нерастянутого капронового волокна.

1 — исходный образец; 2 — образец, прогретый в воздухе при 100° в течение 3 часов; 3 — образец, прогретый в кипящей воде в течение 3 часов

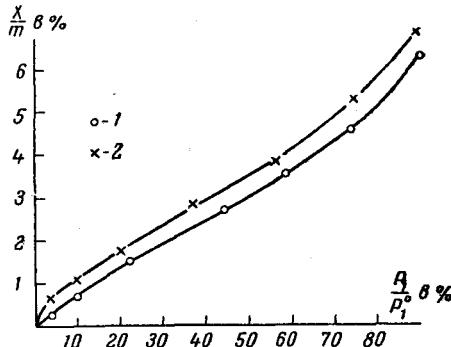


Рис. 2. Эффект пластификации капронового волокна водой при комнатной температуре (22°)

1 — исходный образец; 2 — образец корда, находившийся в воде в течение 3 часов

Известно, что при изготовлении и эксплуатации шин корд одновременно подвергается механическим и тепловым воздействиям, протекающим в атмосфере некоторой влажности. Очевидно, что такое суммарное воздействие приводит к изменениям микроструктуры волокна. Для выяснения характера этих изменений интересно рассмотреть роль каждого фактора в отдельности, а именно: температуры, среды и дополнительной ориентации*. На рис. 1 кривые 1 и 2 показывают, что прогрев в воздухе приводит к понижению величины сорбции. Это и понятно, если учесть, что при прогреве полимера увеличивается подвижность его цепей, облегчаются релаксационные процессы, приводящие к уплотнению молекулярной упаковки, а следовательно, к снижению сорбционной способности [2].

Влияние среды показано на рис. 2, где изотерма образца, пролежавшего в воде три часа при комнатной температуре, сопоставлена с изотермой корда, хранившегося при обычных условиях (на воздухе, при комнатной температуре). В этом случае вследствие пластифицирующего действия воды увеличивается гибкость молекул, что приводит к росту сорбционной способности корда**.

Из рассмотренных данных следует, что прогрев и присутствие воды влияют на гигроскопичность капронового волокна в противоположных направлениях. Поэтому в случае совместного воздействия повышенной температуры (100°) и влажности сорбционная способность образца должна определяться тем, какой из двух факторов (увеличение плотности упаковки или повышение гибкости цепей) оказывает более сильное влияние. На рис. 1 (кривые 1 и 3) видно, что изотерма сорбции прогретого в воде образца лежит выше не только изотермы образца, прогретого

* Это ориентация, происходящая при растяжении промышленного корда, который уже был подвергнут вытяжке в процессе получения.

** Однако следует учитывать, что это явление носит более сложный характер ибо увеличение гибкости цепей влечет за собой повышение релаксационных возможностей. Поэтому благодаря облегчению протекания релаксационных процессов должна увеличиваться плотность молекулярной упаковки.

на воздухе, но и кривой сорбции исходного корда. Отсюда можно сделать вывод, что влияние пластификации, повышающей гибкость молекулярных цепей, играет превалирующую роль в изменении сорбционной способности капронового волокна при прогреве в воде. Эти данные полностью согласуются с результатами калориметрических измерений [1], свидетельствующими о повышении его степени кристалличности, что обусловлено увеличением гибкости цепей.

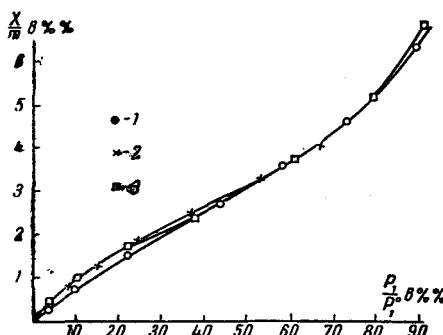


Рис. 3. Изменение сорбционной способности капронового корда при предварительном растяжении.

1 — исходный образец; 2 — образец, хранившийся в растянутом состоянии при комнатной температуре (22°) в течение шести суток; 3 — растянутый образец, прогретый в воздухе при 100° 3 часа

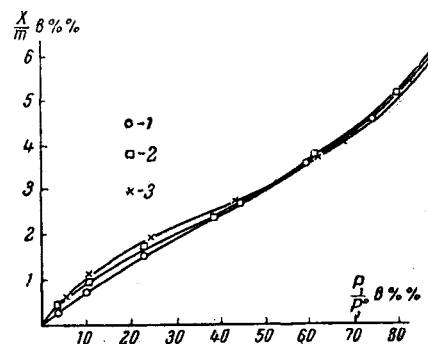


Рис. 4. Изменение сорбционных свойств капронового корда, предварительно растянутого и прогретого в различных средах.

1 — исходный образец; 2 — растянутый образец, прогретый в воздухе при 100° 3 часа; 3 — растянутый образец, прогретый в кипящей воде 3 часа

Влияние одного лишь растяжения корда (при комнатной температуре) на изменение величины сорбции показано на рис. 3. В этом случае молекулы (вследствие растяжения) оказываются в напряженном состоянии, что уменьшает их релаксационные возможности. Поэтому плотность молекулярной упаковки растянутых образцов уменьшается [3], а сорбционная способность выше, чем у исходного волокна, в начальной области относительной влажности (до 50%). Однако в области более высоких значений относительного давления паров воды кривые практически совпадают, что, возможно, объясняется некоторой дезориентацией цепей в процессе сорбции из-за пластифицирующего действия поглощенной воды (образцы подвешиваются к пружине весов в свободном состоянии). Нагревание растянутого на рамке образца не приводит к существенным изменениям сорбционной способности волокна (рис. 3). Но если растянутый образец прогреть в воде, то сорбция растет по сравнению с прогретым на воздухе (рис. 4), так как пластифицирующее действие воды облегчает процесс ориентации цепей при растяжении, что приводит к дальнейшему разрыхлению и, следовательно, к повышению сорбционной способности полиамидного волокна [3, 7], как это уже указывалось выше.

Таким образом, рассмотренные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при одновременном воздействии всех трех факторов (прогрев, влажность, ориентация) сорбционная способность капронового волокна, хотя и изменяется, но эти изменения невелики, а следовательно, в такой же мере незначительны и изменения микроструктуры.

На рис. 5 сопоставлены изотермы сорбции воды «утомленным» и «вальцованным» образцами. Изотерма полностью разрушенного волокна («вальцованный») выше изотермы исходного корда, что, по-видимому, объясняется разрыхлением волокна. Это согласуется с данными калориметрических определений и рентгеноструктурного анализа [1], где показана значительная аморфизация капронового волокна при вальцевании. Изо-

терма утомленного корда, как и следовало ожидать, расположена между изотермами исходного и вальцованных образцов.

На рис. 6 представлены изотермы сорбции муравьиной кислоты капроновым кордом, подвергнутым прогреву в воде в растянутом и нерастянутом состояниях, а также изотерма сорбции вальцованных образца.

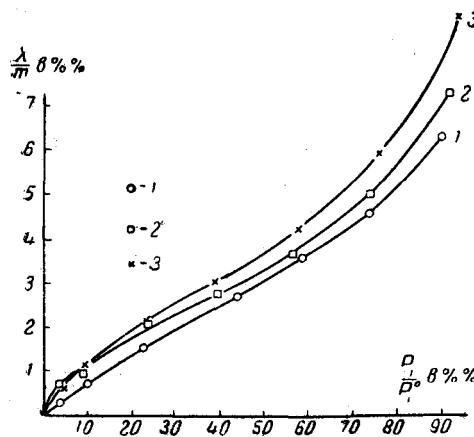


Рис. 5

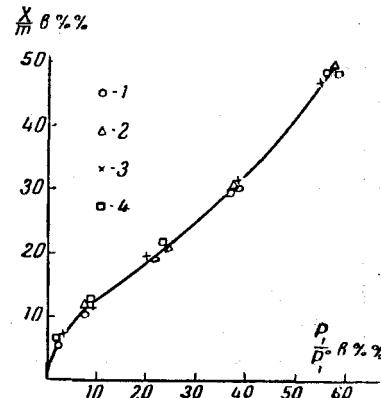


Рис. 6

Рис. 5. Сорбция паров воды «вальцованным» и «утомленным» образцами:

1 — исходный образец; 2 — «утомленный» образец; 3 — «вальцованный» образец

Рис. 6. Сорбция муравьиной кислоты капроновым кордным волокном, подвергнутым различной обработке.

1 — исходный образец; 2 — нерастянутый образец, прогретый в кипящей воде 3 часа;

3 — растянутый образец, прогретый в кипящей воде 3 часа; 4 — «вальцованный» образец

По-видимому, небольшие различия структуры полимера, появившиеся в результате предварительной обработки, исчезают уже в самом начале процесса сорбции вследствие сильного взаимодействия между компонентами системы. Поэтому все изотермы практически совпадают.

Выводы

1. Получены изотермы сорбции воды и муравьиной кислоты капроновым кордным волокном, предварительно подвергнутым различной обработке.

2. Установлено, что прогрев в воде растянутых образцов корда приводит к некоторому увеличению гигроскопичности по сравнению с исходным кордным волокном. Этот эффект является суммарным результатом совместного действия трех факторов (прогрев, пластификация и ориентация), каждый из которых, взятый в отдельности, либо понижает, либо повышает величину сорбции.

3. Интенсивное механическое воздействие (вальцевание и многократное растяжение корда) приводит к разрыхлению молекулярной упаковки волокна.

4. Сорбция муравьиной кислоты не позволяет оценить те небольшие изменения микроструктуры, которые имеют место при указанной выше обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Б е р е с т н е в, Т. В. Г а т о в с к а я, В. А. К а р г и н, Е. А. Я ми н с к а я, Коллоид. ж., 20, 694, 1958.
2. Х. У. У с м а н о в, В. А. К а р г и н, Доклады к 7-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд. АН СССР, 1952, стр. 169.
3. В. А. К а р г и н, Т. В. Г а т о в с к а я, Докл. АН СССР, 100, 105, 1955.
4. С. М. С к у р а т о в, Э. З. Ф а й н б е р г, Н. В. М и х а и л о в, Коллоид. ж., 16, 58, 1954.
5. Н. В. М и х а и л о в, Э. З. Ф а й н б е р г, Коллоид. ж., 16, 120, 1954.
6. А. А. Т а г е р, В. А. К а р г и н, Коллоид. ж., 10, 455, 1948.
7. Э. З. Ф а й н б е р г, Диссертация, 1956.

STUDIES ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CORD FIBERS.

II. THE EFFECT OF HEAT AND MECHANICAL TREATMENTS ON THE SORPTION PROPERTIES OF CAPRON CORD

V. A. Berestnev, T. V. Gatovskaya, V. A. Kargin, E. Ya. Yaminskaya

S u m m a r y

Isotherms of the sorption of water and formic acid vapors on capron cord fibers subjected to various treatments were obtained with the aid of the McBain spiral balance. The effect of the initial heating, plasticization with water, elongation and ultimate breakdown (mastication) of the cord was investigated. Based on the experimental findings it was concluded that the change in sorption properties observed with these treatments are the results of opposite effects: a drop in the sorption capacity due to increase in the molecular packing density during heating and increase in the sorption capacity owing to loosening of the packing on orientation of the chains. On treatment of the capron cord with water the hygroscopicity of the former also increases owing to increasing flexibility of the molecular chains.

The adsorption isotherms of formic acid for the same objects practically coincide since this acid is a good solvent of polycaprolactam.