

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

XVI. СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ И ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СМАЧИВАНИЯ ВОЛОКОН ЭНАНТ ВОДОЙ

Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг

На основании полученных ранее данных сравнительного изучения физико-химических свойств полиамидов в ряду поликарбамид — полиундеканамид было показано, что изменение их свойств происходит по мере увеличения числа метиленовых групп в звене и зависит от наложения двух взаимосвязанных факторов, приводящих как к повышению гибкости молекуллярных цепей, так и к повышению кристалличности полимера [1]. В зависимости от относительного влияния каждого из этих факторов свойства полиамидов будут по-различному изменяться.

Установлено, что наибольший скачок в изменении свойств наблюдается при переходе от поликарбамида к полизэнантамиду. Именно в данном случае удалось обнаружить раздельное проявление свойств полярных и неполярных участков цепи. Ввиду этого представлялось целесообразным подтвердить вывод о резком изменении свойств при переходе от поликарбамида к полизэнантамиду другими термодинамическими методами исследования.

Как было показано на примере изучения поликарбамида, в данном случае должны оказаться полезными результаты измерений сорбции паров воды и тепловых эффектов смачивания.

В данной статье излагаются результаты измерения сорбции паров воды, интегральных и дифференциальных теплот смачивания водой волокна энант.

Для выяснения особенностей молекулярной структуры полизэнантамида проводится сопоставление с аналогичными данными, полученными для волокон из поликарбамида [2].

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись невытянутое и вытянутое волокна энант, полученные из синтетического полизэнантамида. Предварительно оба вида волокон подвергались экстракции четыреххлористым углеродом с целью удаления с поверхности волокна замасливающего агента и кондиционированию до воздушно-сухого состояния. Методики снятия изотерм сорбции паров воды и измерения тепловых эффектов смачивания водой ранее были подробно описаны [2].

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные измерений сорбции паров воды невытянутым и вытянутым волокном энант и проведено сравнение с соответствующими значениями для капроновых волокон.

Как видно из рис. 1, гигроскопичность вытянутого волокна энант, в отличие от волокна капрон [2], ниже гигроскопичности невытянутого волокна во всем диапазоне значений упругости пара, включая область низких значений упругости паров воды до $P/P^o = 0,2$.

Таблица 1
Сравнительные данные по гигроскопичности волокон капрон и энант

Отн. влажность в %	Невытянутое волокно			Вытянутое волокно		
	Привес воды в %		Отклонение в % по отношению к капрону	Отн. влажность в %	Привес воды в %	
	капрон	энант			капрон	энант
8	0,60	0,60	0	10	0,86	0,60
10	0,70	0,70	0	15	1,20	0,85
20	1,50	1,20	20	25	1,80	1,28
30	2,24	1,70	23	35	2,40	1,70
40	2,96	2,30	23	50	3,30	2,16
50	3,70	2,80	27	60	4,08	2,72
60	4,50	3,20	29	70	4,83	3,15
70	5,58	3,80	32			

Как и следовало ожидать, гигроскопичность волокон энант значительно ниже гигроскопичности волокон капрон (табл. 1). Важно отметить, что особенно заметные различия наблюдаются между вытянутыми волокнами капрон и энант.

Результаты изучения зависимости интегральных тепловых эффектов смачивания невытянутого и вытянутого волокон энант от содержания влаги представлены на рис. 2 и 3.

Вычисленные на основании этих данных значения дифференциальных теплот смачивания приведены в табл. 2.

Из совместного рассмотрения кривых рис. 2 и 3 и данных табл. 2 видно, что общий характер зависимости интегральных теплот смачивания от влажности — наличие областей с постоянными значениями дифференциальных теплот смачивания, присущее волокну капрон, — имеет место и в случае волокна энант.

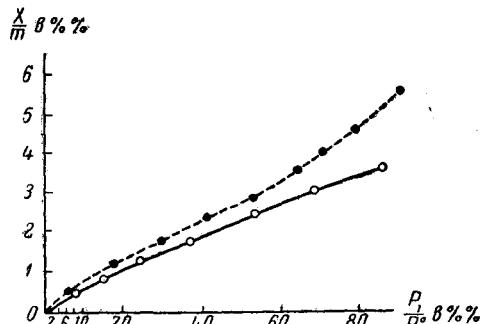


Рис. 1. Сорбция паров воды невытянутым и вытянутым волокнами энант:
— вытянутое, - - - невытянутое

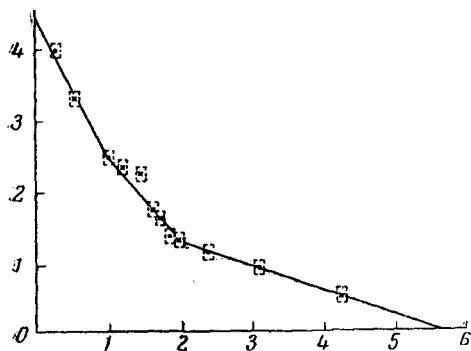


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интегральной теплоты смачивания водой невытянутого волокна энант от содержания влаги

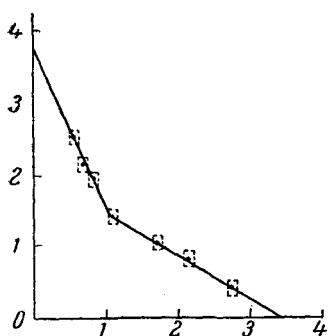


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интегральной теплоты смачивания водой ориентированного волокна энант от содержания влаги

Таблица 2

Дифференциальная теплота смачивания водой невытянутого и вытянутого волокон энант

Объект	Первая область		Вторая область		Третья область	
	Область привеса	Значение диффер. тепл. смач. кал г воды	Область привеса	Значение диффер. тепл. смач. кал г воды	Область привеса	Значение диффер. тепл. смач. кал г воды
Невытянутое волокно	0—1%	200	1—1,96%	100	1,95—5,60%	40
Вытянутое волокно	0—1%	250	1—3,4%	50	1—3,4%	50

Обсуждение результатов

Как и в случае тепловых эффектов растворения, сорбционная способность полиамидов зависит как от значения отношения полярных групп к неполярным, так и от кристалличности. Сравнительное рассмотрение данных измерения сорбции паров воды и тепловых эффектов смачивания волокон капрон и энант позволяет выяснить особенности молекулярной структуры полизантамида, обусловленные изменением числа метиленовых групп в цепи.

Следовательно, важен не сам по себе факт более низкой гигроскопичности волокна энант по сравнению с волокном капрон, что и следовало ожидать, ибо при переходе от поликаапримида к полизантамиду значение отношения полярных групп к неполярным уменьшается на 20 %, а отклонение от этого расчетного значения, указывающее на изменения в структуре полимера, его кристалличности. (Конечно, подобное рассмотрение справедливо только для той области изотермы сорбции, где взаимодействие полиамида с водой сопровождается заметными энергетическими изменениями, т. е. до $P/P^0 = 0,3—0,4$).

Таким путем возможно оценить относительное влияние каждого из факторов в отдельности.

Из данных табл. 1 следует, что в области средних значений упругости пара ($P/P^0 = 0,3—0,4$) гигроскопичность невытянутого волокна энант отличается от волокна капрон примерно на 20—23 %, т. е. близко к расчетному значению.

Интересно отметить, что именно в этой области взаимодействие полимера с водой сопровождается наиболее заметным энергетическим изменением (рис. 2, табл. 2), когда такое рассмотрение является справедливым.

В области низких значений упругости пара ($P/P^0 < 0,1$) значения гигроскопичности указанных волокон совпадают между собой.

Совсем иная картина наблюдается в случае вытянутых волокон капрон и энант. Как видно из табл. 1, различие в их гигроскопичности значительно превышает расчетное значение, причем это имеет место во всем интервале значений P/P^0 , включая даже область низких значений.

Аналогичное явление наблюдается и при сравнении значений интегральных тепловых эффектов смачивания сухих волокон капрон и энант.

Разница в значениях теплот смачивания невытянутых волокон капрон и энант составляет $\sim 25\%$ (6 и 4,43 кал/г), в то время как для соответствующих вытянутых волокон $\sim 41\%$ (6,20 и 3,68 кал/г).

Таким образом, на основании сравнительного рассмотрения результатов измерений сорбции паров воды и теплот смачивания, следует прийти к выводу, что кристалличность невытянутых волокон капрон и энант примерно одинакова, а вытянутых заметно отличается друг от друга.

Следует предположить, что полиэстантамид, обладая более высокой гибкостью молекулярных цепей при ориентации, в процессе холодной вытяжки достигает более высокой кристаллической упорядоченности. Этот вывод находится в хорошем согласии с данными измерения интегральных тепловых эффектов растворения соответствующих полиамидов, описанных ранее [3]. Это позволяет считать, что сделанное ранее предположение об увеличении размеров кристаллов полиэстантамида в процессе холодной вытяжки волокна энант, приводящее к повышению кристалличности волокна, подтверждается результатами измерений сорбции паров воды и тепловых эффектов смачивания. Идентичный характер зависимости интегральных теплот смачивания от влажности—наличие областей с постоянными значениями дифференциальных теплот — объясняется тем, что в обоих случаях (капрон и энант) за сорбцию паров воды ответственны одни и те же полярные группы — NHCO —. Новым является наличие трех областей постоянных значений дифференциальной теплоты смачивания у невытянутого волокна энант. Подобное явление наблюдалось только на кривых дифференциальной теплоты растворения невытянутого капронового волокна и особенно у аморфной модификации поликапрамида [4]. По-видимому, это явление обусловлено повышенной гибкостью молекулярных цепей полиэнтамида, что подтверждается также данными измерения теплоемкостей.

На основании рассмотрения значений влажности, отвечающих нулевому тепловому эффекту смачивания, также следует прийти к выводу об одинаковой кристалличности невытянутых волокон капрон и энант и различной у вытянутых.

Действительно, из рис. 2 и 3 видно, что нулевому тепловому эффекту смачивания невытянутого волокна энант соответствует 5,6 % влаги, а вытянутому — 3,4 %. Отсюда различие в этих значениях между невытянутыми волокнами капрон и энант равно 21 % (7,1 и 5,6), т. е. очень близко к расчетному значению, учитывающему только изменение в значении отношения полярных групп к неполярным при переходе от поликапрамида к полиэнтамиду. В случае вытянутых волокон указанное различие составляет 44 % (6,04 и 3,4%), т. е. наблюдается заметное отклонение от расчетного значения.

Таким образом, результаты изучения сорбции паров воды и тепловых эффектов смачивания позволяют считать, что полиэнтамид по сравнению с поликапримидом обладает повышенной способностью к кристаллизации, которая проявляется в процессе холодной вытяжки. Это указывает на возможность достижения в волокнах энант более высоких физико-механических свойств по сравнению с волокнами, полученными из поликапрамида.

Выводы

- Проведено подробное изучение гигроскопичности волокон энант; сняты изотермы сорбции паров воды, измерены интегральные и определены дифференциальные тепловые эффекты смачивания водой.

- Показано, что кристалличность невытянутых волокон капрон и энант примерно одинакова.

- Установлено, что в отличие от волокна капрон кристалличность волокна энант в процессе холодной вытяжки заметно увеличивается.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
12 XI 1958

ЛИТЕРАТУРА

- Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 201, 1959.
- Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, С. М. Скуратов, Коллоид. ж., 15, 271, 1953.
- Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 17, 1959.
- Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоид. ж., 18, 208, 1956; 18, 315, 1956.

STUDIES IN THE MOLECULAR STRUCTURE OF SYNTHETIC FIBERS.
XVI. THE SORPTION OF WATER VAPORS AND THE HEAT EFFECTS
OF WETTING OF ENANTH FIBERS BY WATER

N. V. Mikhailov, E. Z. Fainberg

S u m m a r y

A detailed study has been made of the hygroscopic properties of enanth fibers, comprising determination of the water vapor sorption isotherms and the differential and integral heat effects of wetting by water. The results lead to the conclusion that in comparison with polycapramide polyenanthamide possesses an increased tendency to crystallize which is brought out during the cold drawing process. This points out to the possibility of obtaining enanth fibers with improved physico-mechanical properties as compared with fibers from polycapramide.