

**ИЗУЧЕНИЕ ТОНКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
ВОЛОКОН¹**

Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, М. Козлер

Изучению структуры гидратцеллюлозных волокон посвящено большое количество работ. Это объясняется тем, что в настоящее время гидратцеллюлозное волокно, несмотря на появление ряда новых типов волокон, по-прежнему занимает господствующее положение в техническом применении, особенно в области производства шинного корда. Следует отметить, что в большинстве работ по изучению структуры гидратцеллюлозных волокон в основном обращалось внимание на выяснение фазового состояния целлюлозы в условиях высокой ориентации волокна.

В связи с появлением новых типов гидратцеллюлозных кордных волокон, резко различающихся по своим физико-механическим свойствам, вновь возник вопрос об установлении связи между структурными особенностями волокон и их физико-механическими свойствами. При рассмотрении свойств волокон, идущих на изготовление шинного корда, наряду с прочностью важнейшее значение имеют их эластические свойства. Если учесть, что фазовое состояние различных типов гидратцеллюлозных волокон тождественно [1], следует полагать, что различие в их свойствах в основном определяется особенностями распределения межмолекулярных связей в волокне, или, как сейчас принято говорить, надмолекулярной структурой.

Для выяснения характера распределения межмолекулярных связей в различных типах кордных волокон нами был применен метод измерения плотности волокон в сухом и влажном состоянии [2].

Дополнительно был использован метод измерения парциальных тёплот смачивания, из которых вычислялись дифференциальные теплоты смачивания. Таким образом, мы имели возможность непосредственно получить относительную оценку энергии межмолекулярных связей различных типов волокон.

Использование данных измерения плотности для рассмотрения особенностей тонкой молекулярной структуры гидратцеллюлозных волокон не является новым. Обширные исследования в этой области проведены Германсоном [3]. В последних работах Шаркова [4] метод измерения плотности использован для изучения влияния химических обработок на надмолекулярную структуру целлюлозных и гидратцеллюлозных волокон.

Поскольку задачи, поставленные в этих работах, существенно отличались от нашей, мы отдельно останавливаться на них не будем.

Экспериментальная часть и результаты измерений

Объектами исследования являлись производственные образцы гидратцеллюлозных волокон, используемые для изготовления корда в автомобильных шинах и других изделиях.

¹ В работе принимали участие техник-лаборант Б. А. Поляк и З. Н. Заспинок.

Физико-механические свойства таких волокон приведены в табл. 1.

Предварительно все объекты подвергались тщательной экстракции в аппарате Сокслетта смесью спирт-бензол (взятых в отношениях 1 : 1).

Подготовка образцов, использованных как для измерения парциальных теплот смачивания, так и для определения плотности, была одинаковой. В обоих случаях, после экстракции и последующего кондиционирования на воздухе, строго определенные навески помещались в тонкостенные стеклянные ампулы, которые затем напаивались на вакуумную установку.

Одновременно на сорбционные весы помещалась навеска того же волокна.

Количество удаленной с волокна влаги в процессе сушки могло быть рассчитано как на основании данных сорбционных весов, так и непосредственно по разности веса между отпаянной ампулой и стеклом ампулы.

Кондиционирование объектов до заданного содержания влаги в волокне также проводилось на вакуумной установке: после сушки образцов до сухого состояния в ампулы вводилось определенное количество паров воды.

Расчет количества влаги, введенной в образцы, производился аналогичным образом, как и для процента удаленной влаги. Подробно методика кондиционирования образцов на вакуумной установке описана ранее [5]. Измерение плотности производилось в приборе, описанном ранее [2].

Значение объема волокна, из которого вычислялась плотность, находилось из соотношений:

$$v'_1 = v - (k + v_1), \\ v'_1 = \frac{(w'_1 - w_1) + (w'_2 - w_2) + w_4}{d} + \frac{w_1 - w'_1}{d_1},$$

где v'_1 — объем влажного волокна; v — объем системы, k — константа прибора; v_1 — объем платиновых разновесов; w'_1 — вес платиновых разновесов в чашечке при измерении объема волокна; w'_1 — натяжение, производимое магнитным полем соленоида, выраженное в г; w_4 — вес волокна с водой; w_1 — вес платиновых разновесов при измерении константы прибора — k ; w_2 — натяжение, производимое магнитным полем соленоида, при измерении константы прибора — k ; d — плотность жидкости, в которую погружен поплавок; d_1 — плотность платиновых разновесов.

Как уже отмечалось, особое внимание наряду с непосредственным измерением объема было обращено на препартивную часть работы. При измерении плотности волокна желательно определять навеску с точностью до $2-3 \cdot 10^{-6}$ г. С целью уточнения веса, как навески волокна, так и количества поглощенной им влаги, производилось параллельное определение навески по разности веса между отпаянной ампулой и стеклом ампулы с точностью до $2 \cdot 10^{-6}$ г. Однако за счет погрешности в измерениях объема ампулы ($\pm 0,1 \text{ см}^3$) точность определения навески снижалась примерно до $1-2 \cdot 10^{-4}$ г.

Обработка данных измерений показала, что значение плотности, рассчитанное на основании номинальных значений навесок, и параллельно определенных на микроаналитических весах с учетом всех поправок, оказалось довольно близким.

Вследствие этого точность измерения плотности как сухого, так и особенно влажного волокна была несколько ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из чувствительности прибора, определенной на основа-

Таблица 1

Физико-механические свойства волокон

№ по пор.	Прочность в стандарт- ных условиях		Разрывное удлине- ние, %
	разрывн., км	кг/мм ²	
1	42,0	65	14,2
2	27,3	43	8,8
3	56,7	88	7,1

Таблица 2
Влияние количеств сорбированной влаги на характеристики волокон

№ по пор.	Количество сорбирован- ной ¹ влаги, % ($x/m \cdot 100$)	Удельный объем волокна, $\text{см}^3/\text{г}$		Удельный вес волокна, $\text{г}/\text{см}^3$		Интегральная теплота смачи- вания, кал/г (Q)
		во влажном состоянии	пересчит. на сухое со- стояние	во влажн. состоянии (d_1)	пересчит. на сухое состо- жение (d_2)	
1	0	—	0,6676	1,4979	1,4979	23,29
	1,53	0,6645	0,6594	1,5049	1,5165	19,11
	5,02	0,6701	0,6537	1,4923	1,5297	13,94
	7,10	0,6745	0,6516	1,4826	1,5347	10,88
	11,61	0,6852	0,6489	1,4595	1,5410	7,93
	100,00	—	0,6317	—	1,5832	—
2	0	—	0,6558	1,5249	1,5249	22,03
	2,21	0,6528	0,6452	1,5319	1,5500	17,28
	7,21	0,6634	0,6393	1,5073	1,5641	9,91
	11,82	0,6712	0,6327	1,4899	1,5806	6,19
	100,00	—	0,6254	—	1,5990	—
3	0	—	0,6563	1,5238	1,5238	19,16
	2,02	0,6518	0,6449	1,5341	1,5506	14,70
	4,99	0,6575	0,6406	1,5209	1,5611	—
	7,25	0,6684	0,6401	1,4968	1,5602	8,60
	12,04	0,6775	0,6391	1,4759	1,5648	4,41
	100,00	—	0,6228	—	1,6055	—

¹ Процент влаги отнесен к сухой навеске.

ний измерения плотности жидкости. Максимальная ошибка в измерении плотности волокна составляла две-три единицы в четвертом знаке.

Экспериментально найденные значения объемов волокон, из которых рассчитывалась плотность, относились к влажному состоянию. Значения плотности волокна, отнесенные к сухой навеске, находили расчетным путем [2]. Методика измерения парциальных теплот смачивания была описана в работе [5]. Точность измерения составляла $\pm 1\%$.

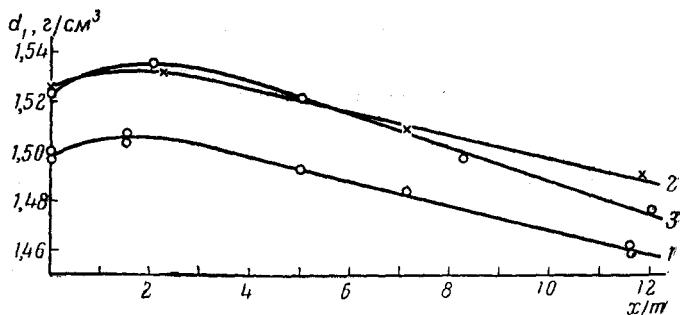


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности волокон от содержа-
ния в них влаги:

x/m — привес воды в %; d_1 — кажущаяся плотность волокна

Результаты измерений плотности и парциальных теплот смачивания приведены в табл. 2 и на рис. 1, 2 и 3.

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов измерений, следует остановиться на общих особенностях графиков, представленных на рис. 1 и 2.

На рис. 1 выражена зависимость плотности влажного волокна или кажущейся плотности волокна (d_1) от содержания в нем влаги (x/m).

Уменьшение значений кажущейся плотности волокна по мере увеличения содержания влаги не является необычным. Этого и следовало ожидать, ибо введение в волокно вещества с меньшей плотностью (в данном случае воды) должно приводить к уменьшению значения плотности системы, т. е. кажущейся плотности волокна. Важен не сам этот факт, а проверка соблюдения аддитивности.

В случае поглощения влаги веществами, структура которых в процессе сорбции воды не изменяется, что, в частности, имеет место у силикагеля и различных типах углей, должно наблюдаться изменение плотности системы в соответствии с расчетом по аддитивности. Соблюдение или отклонение от аддитивности удобнее всего проследить на рис. 2, который выражает зависимость истинной плотности волокна (d_2) (значение плотности отнесено к сухой навеске) от содержания в нем влаги x/m .

Очевидно, что в случае соответствия значений кажущейся плот-

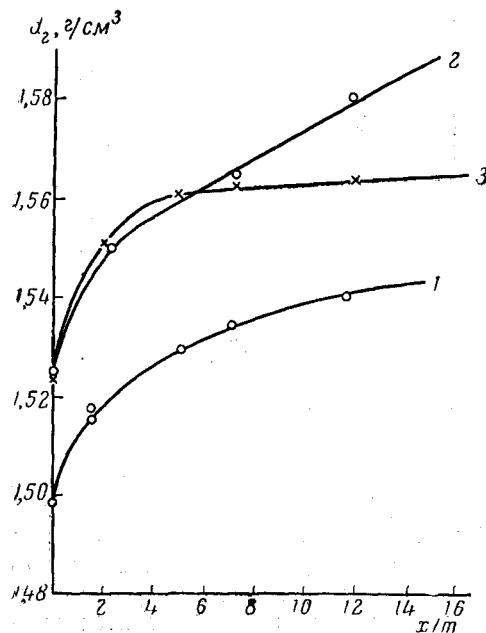


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость истинной плотности волокон от содержания в них влаги:
 x/m — привес воды в %; d_2 — истинная плотность волокна

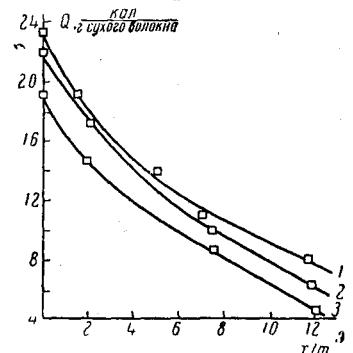


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интегральной теплоты смачивания от содержания влаги в волокне:
 x/m — привес воды в %; Q — интегральная теплота смачивания

ности аддитивному расчету значения истинной плотности должны сохраняться постоянными во всем интервале сорбционного ряда, т. е. график (рис. 2) должен выражаться прямой линией, параллельной оси абсцисс. Однако в действительности это не соблюдается. По мере увеличения содержания влаги в волокне значения истинной плотности непрерывно увеличиваются.

Более того, в области малых значений влажности резкое отклонение значений кажущейся плотности волокна от расчета по аддитивности можно заметить даже и на рис. 1.

В области поглощенной влаги (до 2%) вместо ожидаемого уменьшения значения кажущейся плотности имеет место ее повышение. Поскольку отклонение значений кажущейся плотности от аддитивности обусловлено взаимодействием волокна с водой (на основании рассмотрения рис. 1 и 2), можно полагать, что структура когрдных гидратцеллюлозных волокон в процессе сорбции изменяется. При этом, очевидно, имеет место переход от стеклообразного состояния, что характерно для сухого волокна [6], в более равновесное состояние, сопровождающийся повышением гибкости молекулярных цепей и плотности их упаковки.

Обсуждение результатов

При рассмотрении результатов измерений основное внимание следует обращать не на абсолютные значения кажущейся и истинной плотности, а на характер их изменения в процессе сорбции воды. Это позволит нам выяснить особенности тонкой молекулярной структуры волокон, ответственных за различный характер взаимодействия с водой.

Более наглядно взаимодействие волокна с водой можно проследить по изменению значения истинной плотности в сорбционном ряду (рис. 2), что позволяет непосредственно определить изменения в структуре волокна, возникающие в процессе сорбции воды. На основании рассмотрения рис. 1 и 2 было установлено, что в процессе поглощения влаги от 0 до 12% привеса имеет место изменение структуры во всех трех типах образцов изученных волокон. Особенно заметно это наблюдается в области низкой относительной влажности (до 2% привеса).

Нашей задачей является не только установление этого факта, что само по себе интересно, а проведение сравнительного рассмотрения особенностей изменения значений кажущейся и истинной плотности изучаемых волокон в сорбционном ряду.

В этом отношении следует учитывать наклоны кривых, отражающие интенсивность изменения структуры в процессе сорбции воды.

В зависимости от наклона кривой (рис. 2) мы можем судить об особенностях протекания сорбции на разных участках изотермы сорбции. Например, в отличие от рассмотренного нами случая при больших привесах воды, поглощенная влага, проникая только в пустоты волокна, не изменяет его структуру. В этом случае угол наклона кривой (рис. 2) должен быть равным нулю (прямая линия, параллельная оси абсцисс). И, наоборот, в области низких привесов воды, когда сорбция воды протекает по энергетическому механизму, угол наклона максимальный.

По наклону кривой, выражающей зависимость истинной плотности от содержания влаги, можно судить об однородности волокна с точки зрения распределения связей по их числу и энергии. Очевидно, чем более однородное волокно, тем более плавным будет изменение наклона кривой. Как видно из рис. 2, изменение плотности волокна № 2 занимает промежуточное положение между волокнами № 1 и 3.

Наиболее заметное изменение наклона кривой в области низкой относительной влажности наблюдается у волокна № 3. Более равномерно изменяется наклон кривой, построенной для волокна № 1.

В области низкой относительной влажности, отвечающей примерно 2% привеса, изменение структуры волокна № 3 более заметно, чем волокна № 1. Но на последующих стадиях сорбции изменение структуры волокна № 3 становится минимальным, что свидетельствует о проникании воды в основном в пустоты волокна.

Представляет интерес сопоставление кривых, выражающих зависимость изменения истинной плотности от влажности, с соответствующими кривыми для парциальных теплот смачивания (рис. 3).

Поскольку физический смысл дифференциальных теплот смачивания, получаемых расчетом из парциальных, существенно иной, на нем следует несколько подробнее остановиться. На первый взгляд казалось бы, что дифференциальные теплоты смачивания водой, определяющие элементарный акт взаимодействия активных групп полимера с водой, должны быть одинаковыми для волокон одного и того же химического состава, но различной структуры. Однако в действительности это не так. Для того чтобы присоединилась молекула воды к активным группам полимера, необходимо затратить энергию на ослабление межмолекулярных водородных связей.

Поэтому дифференциальная теплота смачивания, так же как и интегральная теплота смачивания, определяет разность между энергией, тре-

буемой для разрыва или ослабления связи, и энергией, выделяющейся в процессе химического взаимодействия активных групп полимера с молекулой воды. Поскольку количество энергии, выделяемое в процессе химического взаимодействия, одинаковое, изменения в значении дифференциальных теплот смачивания можно отнести за счет различий в энергии межмолекулярных связей. Естественно, чем ниже содержание влаги в полимере, тем ближе значения дифференциальных теплот смачивания полимеров различной физической структуры. На примере целлюлозы и волокон на ее основе показано, что значения дифференциальных теплот смачивания совпадают лишь при их экстраполяции на нулевое содержание влаги. В этом случае значение дифференциальной теплоты смачивания является максимальным и характеризует энергию, выделяемую в процессе образования водородной связи между гидроксильными группами целлюлозы и молекулой воды.

Из вышеизложенного ясно, что по значениям дифференциальных теплот смачивания для волокон одного химического состава можно судить об энергии межмолекулярного взаимодействия на разных участках сорбционной кривой. Очевидно, чем выше значение дифференциальной теплоты смачивания, тем ниже энергия межмолекулярного взаимодействия. Конечно, в отличие от значений плотности здесь нельзя ожидать особенно заметных различий, ибо значения интегральных тепловых эффектов смачивания довольно близки между собой.

Нам важно лишь установить соответствие в характере изменения плотности и парциальных теплот смачивания в сорбционном ряду. По аналогии с изменением плотности следует ожидать, что при содержании влаги до 2% волокно № 1 должно иметь более низкое значение дифференциальной теплоты смачивания (высокая энергия межмолекулярных связей). При повышении относительной влажности картина должна изменяться.

Волокно № 3 должно иметь более высокие значения дифференциальной теплоты смачивания, т. е. низкую энергию межмолекулярных связей.

Как видно из рис. 3, указанные выводы полностью подтверждаются. Таким образом, на основании совместного рассмотрения данных измерения плотности и парциальных теплот смачивания следует, что волокно № 3 по сравнению с волокном № 1 является более неоднородным по энергии межмолекулярных связей. Оно состоит из большого числа сильных связей и относительно малого числа слабых связей, в то время как волокно № 1 с этой точки зрения более однородно. По-видимому, в нем нет таких сильных связей, как в волокне № 3, но зато эти связи более однородны по значениям энергии. Волокно № 2 занимает промежуточное положение между волокнами № 1 и 3. Его крайне низкие эксплуатационные качества указывают на большую структурную неоднородность, что очень наглядно видно из данных измерения плотности.

Для волокна № 2 наблюдается заметное повышение значений истинной плотности во всем интервале поглощения влаги. В свете вышеизложенного это должно свидетельствовать о наличии в нем большого количества слабых связей.

Как уже отмечалось выше, изучение структурных особенностей кордных волокон не может быть однозначно проведено на основании значений плотности только абсолютно сухих волокон, ибо эти значения зависят от начального состояния волокна, в частности содержания влаги. Для этих целей может оказаться полезным рассмотрение зависимости значений истинной плотности волокна как от содержания влаги, т. е. в пределах сорбционного ряда, так и в предельно-влажном состоянии.

Это обусловлено тем, что плотность волокна в предельно-влажном состоянии является максимальной, ибо при этом происходит наибольшее уплотнение структуры. Однако это вовсе не должно означать, что значения плотности в предельно-влажном состоянии должны строго соответ-

ствовать теоретическому значению плотности, вычисленному на основании рентгенографических данных. В зависимости от характера распределения связей уплотнение волокон может быть различным.

Если бы все волокна находились в равновесном состоянии, то их значения плотности были бы идентичны. Однако, как видно из данных табл. 2, значения плотности различны. Остается допустить, что и в таких наиболее благоприятных для релаксации условиях она полностью не протекает.

В этой связи следует предположить возможность протекания двух механизмов релаксации, связанных с внутри- и межмолекулярными перегруппировками. Внутримолекулярные процессы, идентичные для всех типов волокон, не зависят от структуры волокна. Протекание процессов релаксации определяется межмолекулярными процессами, зависящими от числа и энергии связей. Исходя из современных представлений о пачечном строении полимеров и, в частности, целлюлозы, следует полагать, что релаксация может происходить как за счет связей внутри пачек цепных молекул, так и за счет связей между пачками молекул [7]. Характер распределения связей между пачками цепных молекул определяет свойства вторичных структурных образований, объединяемых понятием надмолекулярной структуры, к которым и относится, по-видимому, комплекс физико-механических свойств волокон.

Выводы

1. Измерены плотности трех типов вискозных кордных волокон.
2. Показано, что свойства кордных волокон определяются не абсолютными значениями плотности в сухом и даже во влажном состоянии, а характером кривой, выражающей зависимость истинной плотности волокна от содержания влаги.
3. На основании совместного рассмотрения данных измерения плотности и парциальных теплот смачивания показано, что волокно № 3 является наиболее жестким.

По-видимому, оно состоит из большого числа сильных связей и незначительного числа слабых связей. Наиболее однородным волокном с точки зрения распределения межмолекулярных связей по их энергиям является сверхпрочное кордное волокно № 1.

4. На основании проведенного изучения показано, что данные измерения истинной плотности волокна (при пересчете на сухую навеску) в зависимости от его влажности могут служить одним из критериев однородности волокон в смысле распределения межмолекулярных связей по их энергиям.

5. Следует полагать, что повышенные физико-механические свойства новых типов кордных волокон обусловлены равномерным распределением межмолекулярных связей по их энергии.

6. Высказано предположение, что основной причиной стеклования волокон является их неоднородность по числу и энергии межмолекулярных связей.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut искусственного волокна
Institut химических волокон
Чехословакии

Поступила в редакцию
10 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Докл. АН СССР, 109, 1160, 1956.
2. М. Козлер, Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 2, 444, 1960.
3. Р. Н. Негман, Contribution to the Physics of Cellulose fibers, Elsevier Publishing Company Inc., 1946.
4. В. И. Шарков, В. П. Леванова, Высокомолек. соед. 1, 7, 1959.

5. Н. В. Михайлова, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 208, 1956.
6. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Исследования в области физики и химии полимеров, Изд. АН СССР, 1949.
7. В. А. Каргин, А. П. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 137, 1957.

**INVESTIGATION OF THE FINE MOLECULAR STRUCTURE
OF ORIENTED REGENERATED CELLULOSE FIBERS**

N. V. Mikhailov, E. Z. Fainberg, M. Kozler

S u m m a r y

The fine molecular structure of three types of oriented regenerated cellulose fibers has been investigated by measuring the density of the latter in the dry and moist states and by determining the partial heats of wetting.

The results obtained in the study of the relation between the true fiber density and the water content may be used in passing judgement on the structural homogeneity of the fibers. It has been shown that improved physico-mechanical characteristics of cord fibers are brought about by uniform distribution of the intermolecular bonds with respect to number and energies.