

**О ТЕПЛОЕМКОСТИ И ФАЗОВОМ СОСТОЯНИИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ
ВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ**

Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг

Изучение фазового состояния целлюлозы и ее производных всегда привлекало внимание большого числа исследователей. Основные научные проблемы в области структуры целлюлозы и их развитие за последние годы с достаточной полнотой освещены в обзорной работе Каргина [1].

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению фазового состояния целлюлозы, этот вопрос и в настоящее время продолжает рассматриваться некоторыми авторами как дискуссионный [2].

Как уже отмечалось [3], большую пользу в решении этого вопроса должны оказать результаты изучения свойств целлюлозы термодинамическими методами исследования. Исходя из этого, ранее нами впервые были измерены интегральные тепловые эффекты растворения гидратцеллюлозных волокон. При этом было установлено, что гидратцеллюлозное волокно во всем интервале ориентаций от изотропного до высокоориентированного сохраняет почти постоянные значения теплот растворения, что свидетельствует о их одинаковом фазовом состоянии.

Очевидно, что изменения в структуре волокна в процессе его ориентации сводятся к изменению межмолекулярного взаимодействия, гибкости молекулярных цепей, что должно непосредственно отразиться на значениях теплоемкости.

До настоящего времени фактически нет надежных значений теплоемкости гидратцеллюлозных волокон. Одной из причин этого является их высокая гидрофильность, затрудняющая экспериментальное определение теплоемкости водокон в сухом состоянии. Кроме того, до сих пор еще не было проведено сравнительного изучения теплоемкости гидратцеллюлозных волокон различной структуры. В этой связи результаты измерений теплоемкости должны представлять несомненный интерес как для изучения структуры целлюлозы, так и для справочных целей.

Наряду с этим большой интерес должно представить выяснение зависимости между теплоемкостью целлюлозных волокон и содержанием в них влаги.

Экспериментальная часть и результаты измерений

Объектами исследования являлись следующие волокна: волокно рами, полученное из зеленого луба, высокопрочное волокно Шатильон с прочностью 47,5 разрывных километра и удлинением 16,7 %, высокопрочное волокно под торговым названием Meryl (французской фирмы) с прочностью 56,7 разрывных километра и удлинением 7,1 %, кордное волокно с прочностью 25,7 разрывных километра и удлинением 10,2 % и изотропное волокно обычного метода получения вискозных волокон. Для последних двух волокон была снята зависимость теплоемкости от содержания влаги в волокне. Особое внимание было обращено на подготовку объектов исследования.

Как уже упоминалось, для получения сопоставимых результатов измерение теплоемкостей следует проводить на сухих объектах или в некоторых случаях на объектах со строго определенным содержанием влаги, что с методической стороны является сложной задачей. Методика проведения калориметрического опыта была описана ранее [4]. Сушка объектов проводилась следующим образом: волокно помещалось в калориметрическую ампулу, изготовленную из платины, которая затем напаивалась на вакуумную сорбционную установку.

Одновременно на сорбционные весы помещалась навеска этого же волокна. По окончании сушки калориметрическая ампула отпаивалась и переносилась в калориметр. Зная процент удаленной влаги с волокна по изменению веса навески, помещенной на сорбционные весы, можно было точно определить вес сухого волокна в калориметрической ампуле. Термическое значение калориметрической ампулы предварительно было тщательно определено методом нагрева ее электрическим током. Незначительные изменения в термическом значении калориметрической ампулы за счет различий в весе стеклянного отростка и пинцета учитывались по аддитивности, исходя из значений теплоемкости этих веществ. Аналогично, но несколько более сложно, производилось кондиционирование волокна парами воды. Калориметрическая ампула, содержащая точно определенное количество волокна, напаивалась на вакуумную сорбционную установку. По окончании сушки волокна в ампулу вводились пары воды.

О достижении сорбционного равновесия между навеской волокна в калориметрической ампуле и навеской на сорбционных весах судили по неизменности показаний катетометра и дифференциального манометра, после чего ампула отпаивалась и определялась теплоемкость волокна. Для получения следующей сорбционной точки калориметрическая ампула вновь напаивалась на вакуумную сорбционную установку, волокно сушилось до сухого состояния и затем вводились пары воды и т. д. Количество влаги, поглощенной волокном, рассчитывалось по растяжению пружины сорбционных весов.

Таким образом, на одной и той же навеске волокна в калориметрической ампуле можно было снять ряд сорбционных точек. Следует отметить, что такая методика подготовки объектов требовала проведения измерений теплоемкости в вакуумированной калориметрической ампуле, что естественно усложняло проведение опыта. Время достижения термического равновесия увеличивалось вместо 20—40 мин. до 2—3 час. Вследствие этого ошибка измерения была несколько завышена и составляла 0,4—0,6 %. Особенно заметно это наблюдалось на изотропном гидратцеллюлозном волокне, содержащем заданное количество влаги, где в некоторых случаях ошибка измерения составляла 1—1,5 %. Этот вопрос представляет самостоятельный интерес.

Как уже отмечалось, для всех остальных образцов ошибка измерения составляла 0,4—0,6 % вместо обычных 0,2—0,3 %, что вполне приемлемо, поскольку имелась возможность определения теплоемкости сухих объектов. Это особенно важно, если учесть, что незначительное содержание влаги в волокне может более существенно изменить значение его теплоемкости, нежели отмеченное выше повышение ошибки измерений.

Результаты измерений теплоемкости различных гидратцеллюлозных волокон и волокна рами в сухом состоянии приведены в табл. 1.

При расчете значений истинной теплоемкости влажных волокон, отнесенных к сухому состоянию, мы столкнулись с затруднением, так как не могли точно определить теплоемкость воды сорбированной волокном. Попытки совместного решения уравнения с целью раздельного нахождения значений теплоемкости волокна и воды не могли привести к желаемым результатам, так как теплоемкость волокна и, возможно, воды в процессе увлажнения непрерывно изменяется. Поэтому для пересчета теплоемкости влажных волокон на сухую навеску теплоемкость воды условно

Таблица 1

**Теплоемкость гидратцеллюлозных волокон и волокна рами
в сухом состоянии**

Объект	Тепловое значение системы, кал/град	Теплоемкость (среднее значение), кал/град
Волокно рами	11,337 11,417	0,326
Высокопрочное волокно Шатильон	14,462 14,435	0,381
Высокопрочное волокно Meryl	12,257 12,351	0,346
Ориентированное гидратцеллюлозное волокно	13,116 13,107	0,335
Изотропное волокно обычного способа прядения	12,304 12,333	0,424

Таблица 2

**Зависимость теплоемкости изотропного волокна
от содержания в нем влаги**

Содержание воды, %	Содержание воды, г Н ₂ O г сух. вещ.	Тепловое значение кал/град, $\frac{Q}{T}$	Экспериментальное значение теплоемкости влажного волокна (среднее значение), кал/г град	Теплоемкость волокна, отнесенная к сухой навеске, кал/град
0	0	12,318	0,4240	0,4240
3,05	0,03144	12,256	0,4090	0,3890
4,38	0,04567	11,860	0,3800	0,3570
7,93	0,08617	11,511	0,3510	0,2950
11,63	0,13165	11,506	0,3390	0,2530

Таблица 3

Зависимость теплоемкости вытянутого волокна от содержания в нем влаги

Содержание воды, %	Содержание воды, г Н ₂ O г сух. вещ.	Тепловое значение системы, кал/град	Экспериментальное значение теплоемкости влажного волокна, кал/г град	Теплоемкость волокна, отнесенная к сухой навеске, кал/град
0	0	13,412	0,3350	0,3350
2,23	0,02280	13,445	0,3430	0,3280
6,01	0,06384	14,055	0,3590	0,3180
7,55	0,08165	13,922	0,3780	0,3260
10,08	0,11205	14,380	0,3880	0,3210

была принята за единицу. До некоторой степени это допущение можно считать оправданным, ибо как было показано Скуратовым [4], теплоемкость воды, связанной диацетилцеллюлозой, триацетилцеллюлозой и крахмалом, оказалась равной единице.

Такой подход к решению задачи нас вполне устраивал, так как важно было установить факт изменения теплоемкости волокон в процессе поглощения влаги, а не точное значение теплоемкости сорбированной воды, поглощенной волокном. Как видно из табл. 2, независимо от выбора значения теплоемкости сорбированной воды теплоемкость волокна в любом

случае заметно изменяется. Для того чтобы она сохранялась постоянной, значение теплоемкости воды должно равняться отрицательной величине, что является абсурдом.

Результаты измерения теплоемкости влажных волокон приведены в табл. 2 и 3.

Обсуждение результатов

При постановке работы мы исходили из того предположения, что наряду со значениями плотности и парциальных теплот смачивания значения теплоемкостей должны оказать большую пользу при рассмотрении структурных особенностей гидратцеллюлозных волокон и особенно тех свойств, которые связаны с межмолекулярным взаимодействием цепных молекул и прежде всего гибкостью молекулярных цепей.

При этом следовало ожидать больших различий в значениях теплоемкостей между различными по степени гибкости молекулярных цепей образцами гидратцеллюлозных волокон. Для данных объектов гидратцеллюлозных волокон метод оценки гибкости молекулярных цепей по значениям теплоемкости вполне однозначен, так как фазовое состояние этих волокон являлось идентичным для всех образцов. Поэтому в отличие от других полимеров, в частности полиамидов, где значение теплоемкости определяется конкурирующим влиянием двух факторов — гибкости, приводящей к повышению значения теплоемкости, и кристалличности, приводящей к ее понижению, — в данном случае любое изменение в интенсивности межмолекулярного взаимодействия должно полностью определяться значениями теплоемкости.

Как видно из данных табл. 1, наблюдаются существенные различия в значениях теплоемкостей различных образцов в сухом состоянии.

Наиболее высокоориентированное и наименее гибкое волокно рами обладает минимальным значением теплоемкости. Как и следовало ожидать, максимальное значение теплоемкости наблюдается у изотропного гидратцеллюлозного волокна. Из трех типов ориентированных гидратцеллюлозных волокон, по данным значений теплоемкости, волокно Шатильон обладает наиболее гибкими молекулами, что позволяет сделать вывод о его повышенной эластичности. Обычное кордное волокно является наименее эластичным.

Следует отметить хорошее соответствие между степенью гибкости молекулярных цепей, определенной на основании измерений теплоемкости, и результатами физико-механических испытаний, в частности, по данным усталостных испытаний [5]. Важно отметить, что аналогичные результаты для этих волокон ранее были получены при изучении зависимости удельных объемов от содержания влаги в волокне [6]. Принципиальный интерес представляет рассмотрение зависимости значений теплоемкости от степени ориентации волокон.

Различия между значениями теплоемкости изотропного и вытянутого волокна в сухом состоянии для крайнего случая достигает $\sim 30\%$. С такими большими различиями мы сталкиваемся впервые. В качестве примера можно отметить, что в случае поликарбамида различие между значениями теплоемкостей изотропного и ориентированного волокон составляет всего $\sim 1\%$, а в случае полиэфирного волокна лавсан [7] почти равно нулю. Как уже отмечалось, для волокон из поликарбамида — кристаллического полимера, а также волокна лавсан — значение теплоемкости определяется конкурирующим влиянием двух факторов: гибкости, приводящей к повышению значения теплоемкости, и кристалличности, приводящей к ее понижению.

Следовательно, наблюдающееся различие в значениях теплоемкости изотропного и ориентированного волокон ($\sim 30\%$) невозможно объяснить различием в фазовом состоянии изотропных и ориентированных волокон. Наоборот, из этого следует дополнительное подтверждение того, что фа-

зовое состояние указанных волокон идентично и что в процессе ориентации происходят существенные изменения в интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

Как известно, для других типов волокон, в частности полиамидных и полиэфирных, эта зависимость значительно менее заметна. Конечно, это не означает, что такие большие различия в значениях теплоемкостей должны наблюдаться и на других волокнах, полученных из аморфных, некристаллизующихся полимеров. Это может наблюдаться лишь в тех случаях, когда гибкость молекулярных цепей существенно изменяется в процессе ориентации, что может наблюдаться только у жестких полимеров, как, например, целлюлозы, полистирол и др. Жесткостью молекулярных цепей целлюлозных волокон объясняются те затруднения, с которыми мы сталкиваемся при проведении вытяжки волокон и, в частности, необходимостью применения для этой цели различных типов пластификаторов.

Следует отметить, что вышеуказанный вывод об идентичности фазового состояния изотропных и ориентированных целлюлозных волокон ранее был непосредственно подтвержден результатами измерения тепловых эффектов растворения изотропных и вытянутых волокон [3].

Представляет интерес рассмотрение данных измерения теплоемкостей изотропного и ориентированного гидратцеллюлозного волокна в зависимости от содержания в них влаги. На первый взгляд казалось бы, что по мере увеличения содержания влаги в волокне, являющейся пластификатором, гибкость молекулярных цепей и, следовательно, значения теплоемкости должны возрастать. Однако оказалось, что в случае изотропного волокна (табл. 2) теплоемкость влажного волокна, отнесенная к сухой навеске, ниже теплоемкости сухого волокна, причем это явление наблюдается во всем интервале влажности.

Если учесть, что ориентация оказывает существенное влияние на значение теплоемкости, следует допустить, что в процессе сорбции паров воды молекулярные цепи изотропного гидратцеллюлозного волокна заметно ориентируются. Факт более низкого значения теплоемкости изотропного гидратцеллюлозного волокна, содержащего 11,63% воды, по сравнению с волокном рами, указывает на то, что ориентация молекулярных цепей во влажном изотропном волокне выше, чем даже в волокне рами. Это явление может служить косвенным подтверждением ранее высказанной точки зрения о стеклообразном состоянии сухих целлюлозных волокон [8]. В этой связи представляло интерес изучение зависимости теплоемкости ориентированных гидратцеллюлозных волокон от содержания в них воды. Если в этом случае значение теплоемкости по мере повышения влаги в волокне не будет снижаться, то высказанное выше предположение об ориентации молекулярных цепей изотропного волокна в процессе его увлажнения будет подтверждено.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что в отличие от изотропного волокна значение теплоемкости ориентированного волокна по мере повышения содержания влаги изменяется очень незначительно. Так, например, если теплоемкость изотропного волокна, содержащего 11,6% влаги, уменьшается по сравнению с исходным волокном на 40,5%, то в случае ориентированного волокна, содержащего 10,1% воды, соответствующее уменьшение значения теплоемкости составляет всего лишь 4,1%.

В отличие от изотропного волокна, где наблюдается монотонное уменьшение значений теплоемкости по мере поглощения влаги волокном вплоть до 12% привеса воды, у ориентированного волокна соответствующие изменения наблюдаются лишь на начальной стадии сорбции (6% привеса воды). По мере дальнейшего поглощения влаги значения теплоемкости уже не изменяются. Таким образом, данные измерений полностью подтверждают вышеприведенный вывод, что в процессе увлажнения молекулярные цепи изотропного волокна ориентируются.

Поскольку теплоемкость влажного вытянутого волокна все же уменьшается, следует допустить, что его молекулярные цепи не являются предельно ориентированными. Отсюда непосредственно вытекает вывод о практической возможности использования значений истинной теплоемкости в качестве критерия степени ориентации молекулярных цепей целлюлозных волокон. Если учесть, что вопросы упрочнения гидратцеллюлозных волокон непосредственно связаны с их ориентацией, измерение значений теплоемкостей должно являться крайне желательным для изучения особенностей тонкой молекулярной структуры различных типов кордных волокон. При этом, как и в случае изучения плотности молекулярной упаковки [6], следует обращать внимание не только на абсолютные значения теплоемкости, но и на характер изменения теплоемкости на различных участках сорбции.

В заключение следует еще раз отметить, что наблюдаемое уменьшение значений теплоемкости изотропного волокна по мере увеличения содержания влаги в волокне ни в коем случае не может объясняться его кристаллизацией.

В этом случае следует допустить, что только сухое изотропное волокно является аморфным, а ориентированное волокно в исходном сухом состоянии должно являться кристаллическим, ибо теплоемкость ориентированного волокна по мере поглощения влаги изменяется очень незначительно. Т. е. мы должны прийти к выводу о различиях в фазовом состоянии изотропного и вытянутого гидратцеллюлозного волокна. Однако это находится в противоречии как с данными измерения теплоемкостей, что отмечалось выше, так и со значениями теплот растворения сухих гидратцеллюлозных волокон, из рассмотрения которых непосредственно следует вывод об идентичном фазовом состоянии изотропных и высокоориентированных волокон, не говоря уже о волокнах с промежуточной степенью ориентации.

Таким образом, совместное рассмотрение результатов измерений теплоемкости и ранее опубликованных значений теплот растворения еще раз убедительно подтверждает факт отсутствия различий в фазовом состоянии изотропных и ориентированных волокон и указывает на их аморфное строение.

Выводы

1. Измерены истинные теплоемкости различных образцов гидратцеллюлозных волокон и волокна рами в сухом состоянии.
2. Снята зависимость истинной теплоемкости ориентированного и изотропного гидратцеллюлозного волокна в зависимости от содержания в них влаги.
3. Показано, что в процессе увлажнения молекулярные цепи изотропного волокна заметно ориентируются.
4. Совместное рассмотрение результатов измерений истинной теплоемкости и теплот растворения гидратцеллюлозных волокон во всем известном интервале ориентаций, а также данных по зависимости теплоемкости от сорбции влаги волокном убедительно подтверждает отсутствие различий в фазовом состоянии гидратцеллюлозных волокон различной структуры и указывает на их аморфное строение.
5. Высказано предположение, что данные изучения зависимости теплоемкости от содержания влаги в волокне могут быть использованы для сравнительной оценки степени ориентации молекулярных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Высокомолек. соед., 2, 466, 1960.
2. З. А. Р оговицк, Высокомолек. соед., 2, 1588, 1960; В. А. Ш арков, Высокомолек., соед. 2, 1747, 1960.
3. Н. В. М ихайлов, Э. З. Файнберг, Докл. АН СССР, 109, 1160, 1956.
4. С. М. С куратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.
5. Е. А. Н емченко, Годовой отчет ВНИИВ за 1959 г.
6. Н. В. М ихайлов, Э. З. Файнберг, М. К озл ер, Высокомолек. соед., 2, 1031, 1960.
7. Н. В. М ихайлов, Э. З. Файнберг, Годовой отчет ВНИИВ за 1958 г.
8. В. А. К аргин, Х. У. У сманов, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 169—181.

HEAT CAPACITY AND PHASE STATE OF CELLULOSE FIBERS OF VARIOUS STRUCTURE

N. V. Mikhailov, E. Z. Fainberg

S u m m a r y

The true heat capacities of various cellulose hydrate and ramie specimens in the dry state have been determined. The true heat capacities of oriented and isotropic cellulose hydrate fiber have been plotted as function of the moisture content. Consideration of the true heat capacity values together with results of determination of the heats of solution for cellulose hydrate fibers over the entire known orientation region and data on the dependence of the heat capacity on the sorption of moisture by the fiber afforded convincing proof of the absence of any difference in phase state of cellulose hydrate specimens possessing different structures, pointing out to their amorphous nature.