

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ВОЛОКОН

A. Н. Козлова, A. И. Петрущева, B. A. Берестнев

Для выяснения связи между механическими свойствами полимеров и их структурой были проведены исследования с полимерами различного химического состава и строения [1—3]. В ряде работ для изучения активационных процессов изменения структуры и свойств полимеров пользовались уравнением Аррениуса. О целесообразности такого подхода свидетельствуют работы Журкова с сотр. по исследованию температурно-временной зависимости прочности [4] и Лазуркина по изучению больших деформаций полимеров [5]. Оценка процессов деформации таких полимерных материалов, как волокна, представляет существенный теоретический и практический интерес. Ведь именно особый характер деформации волокон является определяющим фактором их отличий от других материалов.

Нами изучалась зависимость деформации растяжения элементарных вискозных волокон от температуры и напряжения.

Экспериментальная часть

Для исследования применяли элементарные волокна двух типов примерно одинакового молекулярного веса: сверхпрочное вискозное волокно (вытянутое) и невытянутое вискозное волокно. Элементарное волокно, извлеченное из нити с текстильной структурой 5,45/1·2, закрепляли в зажимах (зажимная длина 10 см) и при помощи стеклянных крючков подвешивали в термостате (рис. 1). Измерение удлинений проводили катетометром КМ-6.

Исследовали не очень большие величины деформаций ввиду того, что они являются наиболее практически важными. Деформацию растяжения измеряли при четырех температурах: 69—70°, 93, 120 и 150° и четырех нагрузках. Нагрузки подбирали таким образом, чтобы напряжение у волокон с разным поперечным сечением оставалось одинаковым. Были выбраны следующие напряжения: 7,08; 9,23; 13,26; 17,69 кГ/мм². Так как при выбранных условиях деформации растяжения поперечное сечение образцов изменялось очень незначительно, напряжение можно считать постоянным.

В результате проведенных измерений была получена серия кинетических кривых деформации растяжения для различных нагрузок и температур. Одна из них изображена на рис. 2. При дифференцировании деформации по времени оказалось, что на графике зависимости скорости деформации от времени (как видно из данных, приведенных на том же рисунке) можно различить два участка с постоянной скоростью. Это позволило предположить возможность существования двух стадий деформационного процесса. Для того чтобы убедиться в правильности такого предположения, представлялось целесообразным найти аналитическое выражение функции деформации от времени. Поскольку деформация равна податливости, умноженной на напряжение, а напряжение в проводимых экспериментах постоянно, то для описания полученных данных можно выбрать функциональную зависимость, применяемую для описания кинетических кривых податливости при изучении релаксационного спектра на основании модели Максвелла. Другими словами, интерполировать результаты

проведенного эксперимента можно по формуле:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \sum_i^n \varepsilon_{0i} \left[1 - \exp \left(-\frac{\tau}{t_i} \right) \right],$$

где ε_0 , ε_{0i} и t_i — константы.

При анализе опытных данных оказалось, что функцией с одним членом, содержащим аргумент, невозможно описать полученных кривых. Напротив, зависимость с двумя такими членами удовлетворительно интерполируется по экспериментальным точкам.

В частности, для кинетической кривой, приведенной на рис. 2, интерполяционный полином имеет вид:

$$\varepsilon = 0,65 + 0,30 \left[1 - \exp \left(1 - \frac{\tau}{30} \right) \right] +$$

$$+ 0,90 \left[1 - \exp \left(-\frac{\tau}{1000} \right) \right].$$

Графическая зависимость, соответствующая этому полиному, показана на рис. 3 в виде сплошной линии, проходящей через экспериментальные точки, обозначенные кружками. Указанные данные свидетельствуют о хорошем совпадении интерполяционной кривой и эксперимента.

Итак, приведенные выше соображения позволяют выделить в рассматриваемом промежутке времени две стадии деформационного процесса. Поэтому кинетическую кривую можно достаточно грубо графически аппроксимировать, в виде двух отрезков прямых. Подобная аппроксимация данных (рис. 2) проведена пунктирными линиями. Благодаря принятому упрощению в каждом деформационном опыте можно определить две скорости деформации. Получив величины скоростей в некотором интервале температур, можно для различных стадий деформационного процесса найти величины энергий, подобные энергиям активации.

Для оценки энергии активации процесса деформации полученные данные обрабатывали по уравнению Аррениуса и наносили на график в координатах $\lg \dot{\varepsilon}$ и $1/T \cdot 10^3$ (рис. 3), где $\dot{\varepsilon}$ — скорость деформации, T — абсолютная температура. Следует отметить, что применение такого рода обработки данных по деформации волокон в большой степени условно, равно как условны и получаемые константы. Их, конечно, нельзя отождествлять с истинными величинами энергии или работы активации, вычисляемыми по уравнению Аррениуса для процессов, вызванных тепловыми флуктуациями. Ведь деформация может быть обусловлена не только такими флуктуациями, она осуществляется, например, и при температурах, близких к абсолютному нулю, когда вообще не приходится говорить о тепловом движении. Таким обра-

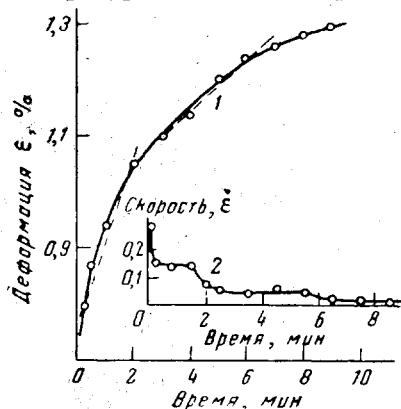


Рис. 2. 1 — Кинетическая кривая деформации растяжения для невытянутого вискозного волокна, температура растяжения — 152°, напряжение — 7,08 кГ/мм². 2 — Зависимость скорости деформации от времени является, например, и при температурах, близких к абсолютному нулю, когда вообще не приходится говорить о тепловом движении. Таким обра-

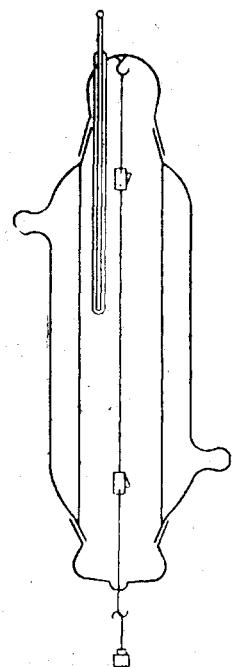


Рис. 1. Схема термостата

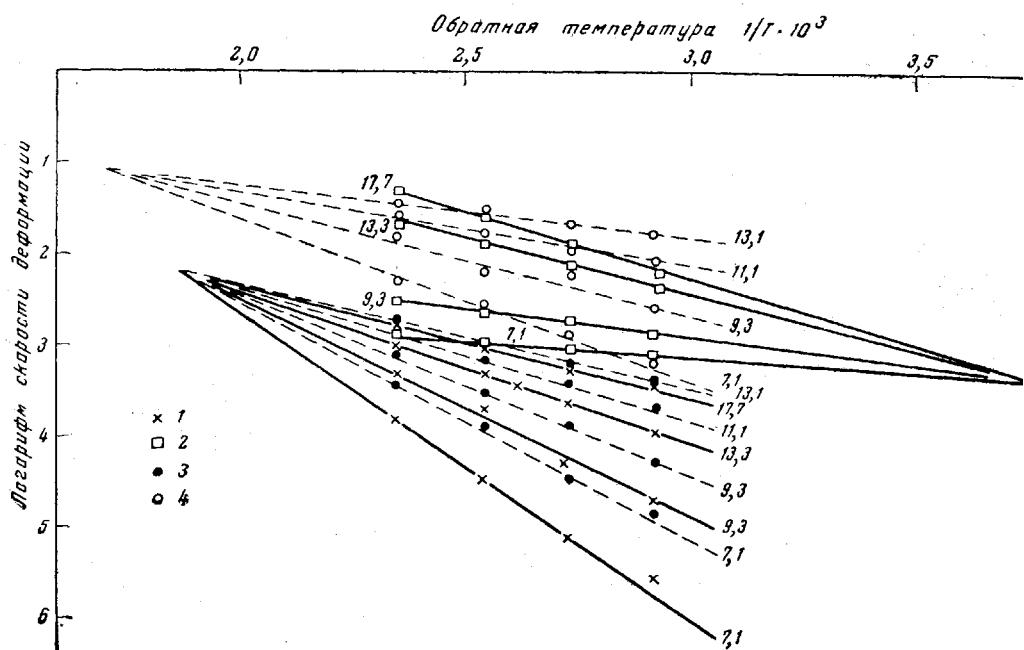


Рис. 3. Зависимость скорости деформации на начальном и конечном участках кинетической кривой от температуры:

1 — вытянутое волокно на конечном участке деформации, 2 — то же, на начальном участке деформации, 3 — невытянутое волокно на конечном участке деформации, 4 — то же, на начальном участке деформации

зом, использованный в настоящей работе прием является формальным, но он позволяет выделить и охарактеризовать различные стадии деформационного процесса. Поэтому для нахождения вида зависимости деформации от температуры во времени можно использовать не константу скорости,

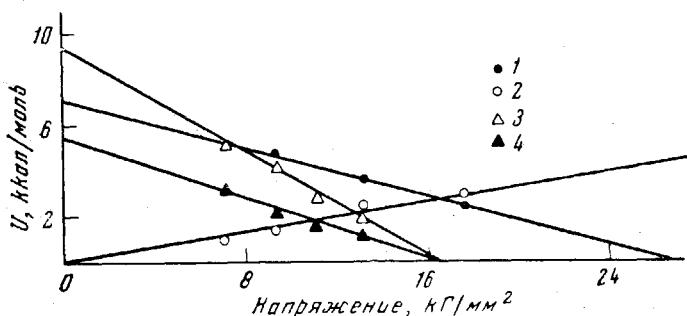


Рис. 4. Зависимость энергии активации процесса деформации от напряжения:

1 — вытянутое волокно на конечном участке деформации, 2 — то же, на начальном участке деформации, 3 — невытянутое волокно на конечном участке деформации, 4 — то же на начальном участке деформации

как это делается, если применяется уравнение Аррениуса, а самую ее величину, что весьма упрощает обработку экспериментальных данных.

Из рис. 3 определяли величину, подобную энергии активации в уравнении Аррениуса. Ниже она условно называется энергией активации.

На основании полученных значений энергии активации была построена зависимость этой величины от напряжения (рис. 4) и графически

определенены энергия активации U_0 и коэффициент δ в формуле $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot e^{U_0 - \delta\sigma/RT}$. Ниже приведены данные U_0 и δ для исследуемых волокон (таблица).

Значения U_0 и δ для исследуемых волокон

Вискозные волокна	U_0 , ккал/моль		δ	
	начало	конец	начало	конец
Сверхпрочное вытянутое	7,1	0	-0,26	0,16
Не вытянутое	9,4	4,6	-0,58	-0,34

Обсуждение результатов

Полученные опытные данные указывают на то, что процесс деформации волокон проходит в две стадии: два линейных участка на рис. 2, два полюса схождения прямых на рис. 3 и, наконец, две прямые зависимости энергии активации от напряжения, соответствующие начальной и конечной стадиям деформации, на рис. 4. Вероятно, эти две стадии деформации обусловлены изменениями различных областей структуры волокон.

В пользу этого, кроме рассмотренных выше фактов, свидетельствует и обнаруженное термодинамическими методами существование двух различных типов структуры в некоторых волокнах [7].

Рассматривая рис. 3, можно заметить, что все прямые для конечной стадии деформации сходятся в одном полюсе при температуре, приблизительно равной температуре стеклования [6]. Опыты с другими вытянутыми волокнами тоже дают пересечение в этой точке. Следовательно, температура полюса действительно соответствует температуре стеклования, при которой как бы нивелируются все различия в структуре волокон.

Поскольку деформационные процессы на втором участке кинетической кривой связаны с температурой стеклования, которая в значительной степени обусловлена гибкостью, подвижностью, взаимодействием макромолекул и другими характеристиками молекулярной структуры, можно предположить, что деформация на этом участке кинетической кривой определяется главным образом изменениями молекулярной структуры.

Показанные на рис. 3 прямые для вытянутого волокна, характеризующие первый участок деформационной кривой (рис. 2), сходятся в полюсе при температуре приблизительно -9° . Это еще раз подчеркивает, что в вытянутом волокне каждая стадия деформации обусловлена изменением в областях, состоящих из различных структурных элементов.

Так как величина температурной координаты полюса начального участка деформационной кривой не соответствует температурам различных переходных областей, найденным из термомеханических данных и отражающим те или иные изменения молекулярной структуры, можно высказать предположение о том, что на этой стадии деформационного процесса растяжение волокна обусловлено изменениями его надмолекулярной структуры.

Таким образом, при деформации вытянутого волокна вначале преобладают, по-видимому, изменения во взаиморасположении крупных элементов структуры, и только по мере дальнейшего протекания деформации существенную роль уже начинают играть структурные изменения, происходящие на молекулярном уровне.

Прямые, соответствующие начальной стадии деформации невытянутого волокна, имеют характер, аналогичный прямым для конечной стадии деформации, что, вероятно, можно объяснить некоторым подобием структурных превращений при деформации. Но и в этом случае наблюдаются некоторые отличия в деформационных закономерностях начальной и ко-

нечной стадий растяжения. Полюс, соответствующий температуре резкого изменения структуры полимера на первом участке деформации, находится в области более высоких температур, чем полюс, соответствующий температуре стеклования на втором участке. Более высокая температура стеклования отвечает более жестким и, по-видимому, более крупным структурным элементам. Следовательно, можно предположить, что растяжение волокон на первом участке деформационной кривой связано с изменением строения более крупных структурных элементов по сравнению со структурными элементами, претерпевающими изменения на второй стадии деформации. Но, в отличие от вытянутого волокна, в этом случае происходит, по-видимому, изменение структуры самих макроэлементов, а не только их перемещение относительно друг друга. Об этом свидетельствует повышенная температура нивелирования структурных различий.

Считаем приятным долгом принести глубокую благодарность В. А. Каргину и Г. Л. Слонимскому за ценные замечания, сделанные ими при обсуждении настоящей работы.

Выводы

Исследована кинетика растяжения вытянутых и невытянутых вискозных волокон. Показано, что при деформации волокон структурные изменения происходят в несколько стадий.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
20 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, М., 1952.
2. Г. Н. Кукин, Диссертация, МТИ, М., 1949.
3. Т. И. Соголова, Диссертация, НИФХИ им. Карпова, М., 1963.
4. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Докл. АН СССР, 67, 89, 1949.
5. Y. S. Lasurkin. J. Polymer Sci., 30, 595, 1958.
6. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
7. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., 18, 315, 1956.

DEFORMATION OF FIBERS

A. N. Kozlova, A. I. Petrusëva, V. A. Berestnev

Summary

The kinetics of drawing of two types of viscose fibers: superstrong and undrawn have been investigated under various loads and at various temperatures. It has been found that during deformation of the fiber, structural changes take place in several stages.