

УДК 678.01 : 53+661.728

ИЗУЧЕНИЕ ТОНКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

ГИДРАТИЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

МЕТОДОМ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОДУЛЯ СДВИГА

*Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Э. А. Немченко,
Н. В. Денисенко*

Исследование физико-механических свойств волокон, помимо получения абсолютных значений различных показателей, должно быть направлено на выяснение причин, вызывающих различие в свойствах и установление их зависимости от структурных особенностей материала. Примером такого подхода к изучению явлений могут служить работы Журкова с сотрудниками по установлению зависимости между прочностными характеристиками и структурой материала [1, 2].

При исследовании гидратцеллюлозных волокон мы имеем дело с материалом, находящимся в стеклообразном состоянии; T_c его — выше температуры разложения. Характерным свойством для такого структурного состояния полимеров является их жесткость.

Под влиянием приложенного напряжения за пределом упругости в волокне возникают деформации, определяемые как вынужденная эластичность [3]. Величина этих деформаций связана с жесткостью полимера, обусловленной особенностями вторичных структурных образований. Поэтому изучение жесткости за пределом упругих деформаций должно дать определенные данные о структуре гидратцеллюлозного волокна. Для ее изучения наиболее чувствительным методом является определение жесткости при кручении — модуля сдвига волокна.

Этот метод давно применяется исследователями [4—6] для изучения жесткости элементарных волокон, но в указанных работах не ставилась задача исследования зависимости между жесткостью и структурой волокна. Кроме того, изучение жесткости на элементарном волокне методически представляет значительные трудности.

Одним из нас был разработан метод определения жесткости в применении к нитям [7], который дает результаты, сопоставимые с соответствующими значениями для элементарных волокон.

Расчет модуля сдвига (G) производили по формуле:

$$G = \frac{\text{const} \cdot N^2 \cdot \gamma^2 \cdot n}{\tau_1^2}, \quad \text{кг/см}^2 \quad (1)$$

где N — номер нити, γ — удельный вес нити, n — число элементарных волокон, τ_1 — полупериод колебания маятника

$$\text{const} = \frac{\pi^3 \cdot 10 \cdot w \cdot D^2 \cdot l}{8g},$$

где g — ускорение силы тяжести; w — вес диска, в граммах; D — диаметр диска, в сантиметрах; l — длина подвеса нити, в сантиметрах.

Модуль сдвига для чисто упругих материалов, так же как, например, модуль упругости, является константой материала и не зависит от параметров испытатель-

ния. В применении к целлюлозным волокнам, как высокомодульным материалам, величина модуля сдвига не является константой и зависит от параметров испытания. При постоянной температуре под параметрами испытания в данном случае нами понимается величина $\operatorname{tg} \beta$ (рис. 1), длина испытуемой нити и вес диска (при заданном диаметре диска).

Значения модуля сдвига текстильных нитей, вычисленные по формуле (1), справедливы для полностью упругого тела, в значительной мере носят условный характер. Поэтому выбор условий испытания и метода оценки полученных значений модулей для сравнительного изучения текстильных волокон имеет принципиальное значение.

Для неупругих тел с возрастанием $\operatorname{tg} \beta$ становится более вероятным переход за предел упругости, т. е. наблюдается появление остаточных деформаций, что видно из приведенной табл. 1.

Изменение $\operatorname{tg} \beta$ достигается различным числом оборотов диска.

Из данных табл. 1 видно, что значение модуля сдвига, определенное повторно при одном обороте диска после предварительного закручивания кордной нити на 10 оборотов диска и приведения в исходное состояние, уменьшается на 25%. В то же время значение модуля сдвига стеклянной нити, взятой в качестве модели упругого тела, при повторном закручивании на 8 оборотов после предварительного закручивания на 20 оборотов уменьшается только на 7%.

В табл. 2 показано влияние длины подвеса нити и веса диска на значение модуля сдвига.

Таким образом, из приведенных данных, по-видимому, следует что сравнительные испытания по определению модуля сдвига различных видов волокон должны производиться при постоянных $\operatorname{tg} \beta$, зажимной длине и весе диска.

Рис. 1. Угол подъема витка спирали

Однако испытание различных волокон при таких условиях показало, что в этом случае условия испытания получаются несопоставимыми, так как у каждого волокна при одинаковом значении $\operatorname{tg} \beta$ проявляется различная величина остаточной деформации. Исследования, проведенные на различных видах волокон, показали, что после определенного значения $\operatorname{tg} \beta$ дальнейшее его увеличение практически не влияет на величину модуля сдвига (рис. 2). Поэтому для получения сравнительных значений модуля сдвига, с точки зрения его абсолютных значений, целесообразней производить определения именно при таком предельном значении $\operatorname{tg} \beta$. В то же время постоянство длины подвеса и веса диска должно соблюдаться, причем вес диска должен быть выбран таким, который бы не вызывал в нити деформации растяжения.

Таблица 1
Влияние $\operatorname{tg} \beta$ на модуль сдвига нитей

Число оборотов диска	Упрочненная кордная нить, серийная		Стеклянная нить		
	модуль сдвига		Число оборотов диска	модуль сдвига	
	kG/cm^2	%		kG/cm^2	%
1	70 112	100	8	323 597	100
10	27 483	39,2	20	273 485	84,5
1	52 759	75	8	300 781	93

Таблица 2
Влияние длины подвеса и веса диска на модуль сдвига нитей

Длина подвеса $l, \text{ см}$	Модуль сдвига		Вес диска $w, \text{ г}$	Модуль сдвига	
	kG/cm^2	%		kG/cm^2	%
1	67 703	100			
5	53 309	79	2,5060	32 460	100
10	49 943	74	3,9532	38 828	119
15	51 155	75			

Примечание: $\operatorname{tg} \beta = \text{const}$; $w = \text{const}$; $l = \text{const}$.

Из рис. 2 видно, что значения G трех различных типов кордных нитей до выхода кривых зависимости G_0 от $\operatorname{tg} \beta$ на горизонтальный участок очень близки между собой. Существенные различия наблюдаются для значений модулей, отвечающих горизонтальному участку кривой.

Экспериментальная часть

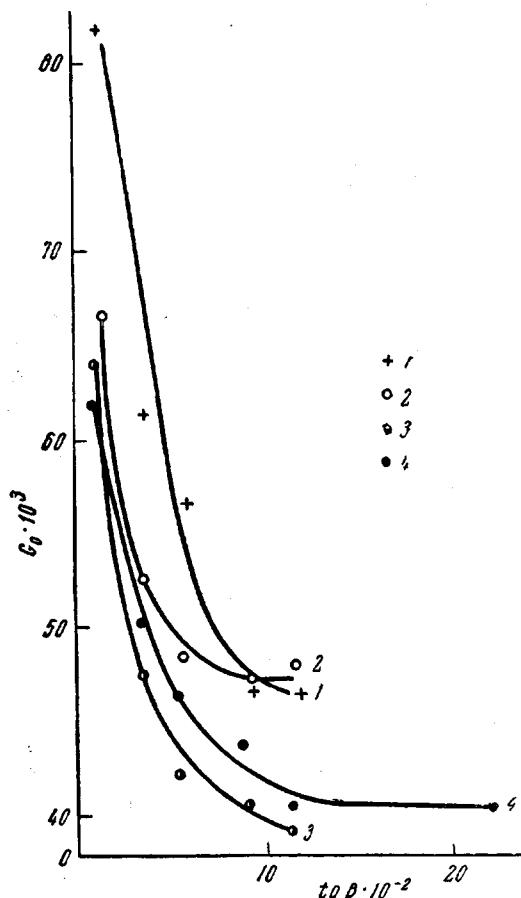
Для изучения структурных особенностей волокон абсолютные значения модуля сдвига, так же как и других физических величин, например плотности [8] и теплоемкости [9], не представляют большого интереса. Более правильно рассматривать зависимость изменения этих величин от характера обработки и условий проведения опыта. Кроме того, наши исследования показали, что для изучения структурных особенностей волокон следует рассматривать относительные изменения модуля сдвига в зависимости от относительного изменения $\operatorname{tg} \beta$, т. е. исследовать кривые в координатах $(\Delta G/G) = -(\Delta \operatorname{tg} \beta / \operatorname{tg} \beta)$ [10, 11].

В ряде работ [10, 11] показано, что для изучения надмолекулярной структуры волокон целесообразно рассматривать изменение их свойств после обработки различными активными реагентами. Поэтому снимались кривые в вышеприведенных координатах для исходных волокон и волокон, подвергнутых водной обработке.

Объектами исследования были выбраны образцы гидратцеллюлозных нитей, резко отличных по своим физико-механическим свойствам (табл. 3).

Предварительно с поверхности нитей удаляли замасливавшие препараты. Затем нити погружали в дистиллированную воду на 1 час. После этого нити вынимали из воды, отжимали и кондиционировали до воздушно-сухого состояния. Все измерения модуля сдвига [$G = f(\operatorname{tg} \beta)$] производили при длине подвеса нити 15 см и весе диска 2,5 г.

Рис. 2. Изменение модуля сдвига в зависимости от величины $\operatorname{tg} \beta$:
1 — высокопрочная кордная нить, импортная; 2 — высокопрочная кордная нить, опытная; 3 — упрочненная кордная нить, серийная; 4 — модельная «изотропная» кордная нить



Результаты измерения модуля сдвига до и после водной обработки для предельного значения $\operatorname{tg} \beta$ приведены в табл. 4.

Относительное изменение модуля сдвига в зависимости от относительного изменения $\operatorname{tg} \beta$ приведено на рис. 3.

Таблица 3

Физико-механические свойства образцов гидратцеллюлозных нитей

Образец, №	Прочность, кГ/мм²	Разрывная длина, км	Удлинение, %	Характеристика	
1	62,7	41,2	16,0	Высокопрочная кордная нить, импортная	
2	58,3	38,3	10,9	Та же нить, опытная	
3	44,6	29,3	10,1	Упрочненная кордная нить, серийная	
4	16,3	10,7	17,6	Модельная «изотропная» кордная нить	

Обсуждение результатов

Рассмотрим изменение модуля сдвига под влиянием водной обработки. Из табл. 4 видно, что значение модуля сдвига заметно увеличивается. На первый взгляд, это кажется парадоксальным, если учесть высокое пластифицирующее действие воды на целлюлозу, повышающее гибкость молекулярных цепей.

Таблица 4

Изменение модуля сдвига гидратцеллюлозных нитей до и после обработки водой

Образец, №	Модуль сдвига исходной нити, кГ/см ²	Модуль сдвига нити после обработки водой	
		кГ/см ²	%
1	61 767	117 139	189,6
2	51 502	134 640	261,4
3	44 705	98 773	220,9
4	51 570	157 520	305,4

значительно меньшей степени, наблюдается и у ориентированного волокна. Этот характер изменения теплоемкости находится в полном соответствии с данными о характере изменений модулей сдвига. Таким образом, двумя независимыми методами показано, что пластифицирующее действие воды заключается, по-видимому, не столько в повышении гибкости молекулярных цепей, сколько в повышении их упорядоченности.

Вероятнее всего, под действием воды происходит явление внутримолекулярной ориентации. Чем менее ориентированы молекулярные цепи в волокне, тем большим должно быть изменение значений модуля сдвига. Как видно из табл. 4 и данных измерения теплоемкости [9], это положение подтверждается.

Следует отметить, что подобное явление должно наблюдаться и на ориентированных волокнах, если они являются структурно неоднородными.

В данном случае важно подчеркнуть наличие участков с различной степенью ориентации, от неупорядоченных до полностью ориентированных, что прежде всего и отражается на изменении значений модуля сдвига. Поэтому метод определения модуля сдвига можно использовать для оценки однородности ориентированных волокон.

На практике неоднородность ориентированных гидратцеллюлозных волокон, неравномерное распределение напряжений, обычно отождествляется со степенью их стеклования. Данные измерения модуля сдвига высокоориентированных волокон 1 и 2 после обработки водой указывают на большую неоднородность образца 2 по сравнению с образцом 1.

Под действием воды на отдельных участках волокна происходит «расстекловывание», т. е. снятие избыточных напряжений. В принципе, все эти явления могут быть обнаружены и по данным измерения теплоемкости. Однако в случае модуля сдвига они более заметны и поэтому легче могут быть обнаружены.

Интересно отметить, что значения модуля сдвига волокон до обработки водой сравнительно близки между собой. Резкое различие между волокнами проявляется в степени изменения значений модуля сдвига после водной обработки. Это является еще одним подтверждением того факта, что для изучения структуры волокон важны не абсолютные значения модуля сдвига, а их относительные изменения как после различных обработок, так и после приложенного напряжения.

В этом смысле, как уже отмечалось, для изучения структурных особенностей волокон весьма важным является рассмотрение характера относительного изменения модуля сдвига от $\Delta \lg \beta / \lg \beta$ до и после обработки водой (рис. 3).

Исходя из этого, следовало бы также ожидать повышения теплоемкости, однако измерения теплоемкости наших ожиданий не подтвердили [9]. С увеличением содержания влаги в волокне значение теплоемкости изотропного волокна уменьшается от 0,4240 до 0,2530.

Аналогичное явление, но в

Из рис. 3 видно, что форма кривых и их расположение заметно изменяются после водной обработки. Особенно это проявляется у образца 2: увеличивается угол наклона, и кривая располагается выше, чем для исходного волокна. Чем выше крутизна, т. е. чем больше относительное изменение модуля сдвига, тем «податливее» волокно закручиванию. Поскольку это прежде всего зависит от равномерности распределения напряжений в

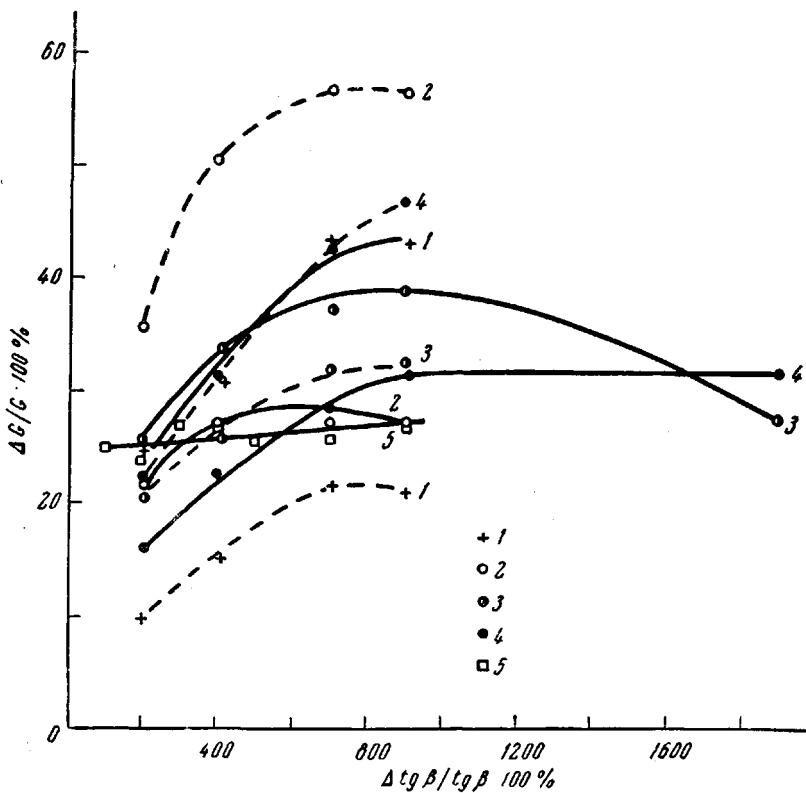


Рис. 3. Зависимость между относительным изменением модуля сдвига и относительным изменением $\text{tg } \beta$:

1 — высокопрочная кордная нить, импортная; 2 — высокопрочная кордная нить, опытная; 3 — упрочненная кордная нить, серийная; 4 — модельная «изотропная» кордная нить; 5 — стеклянная нить.
Сплошные кривые — исходная нить, пунктирные — нить после обработки водой

волокне, по характеру кривой можно судить об особенностях структуры волокна. Очевидно, чем более однородно волокно по ориентации молекулярных цепей, т. е. распределению напряжений, тем меньшее влияние должно оказывать водная обработка на относительное изменение модуля сдвига и характер кривой, выражающей зависимость $\Delta G / G$ от $\Delta \text{tg } \beta / \text{tg } \beta$.

Исходя из этого, следует полагать, что волокно образца 1 является высокоориентированным и однородным, а высокоориентированное волокно образца 2 — неоднородным, что приводит к ухудшению его эксплуатационных свойств. Например, волокно образца 2, при выработке из него корда, когда нить подвергается значительному закручиванию, намного больше теряет прочность (25%), чем волокно образца 1 (14%). Лишь после «расстекловывания» волокна образца 2 под действием водной обработки потеря прочности при закручивании резко снижается, а у волокна образца 1, как и следовало ожидать, остается без изменений.

Для наглядного подтверждения приведенных характеристик волокон была снята соответствующая кривая для стеклянного волокна (образец 5),

обладающего очень низкой «податливостью» или высоким сопротивлением закручиванию, значительно превышающим соответствующий показатель для любого гидратцеллюзного волокна. В этом случае кривая расположена почти параллельно оси абсцисс.

Более полные сведения об особенностях волокон должны быть получены из рассмотрения хода всей кривой. Для этого кривые рис. 3 должны быть выражены определенной математической зависимостью. Параметры уравнения, выведенные для каждого волокна, должны отражать его структурные особенности.

Выводы

1. Разработана методика определения модуля сдвига волокна на основе применения метода крутильного маятника к испытанию нити.
2. Установлено, что для сравнительного изучения структуры волокон важны не абсолютные значения модуля сдвига, а их относительные изменения в зависимости от $\Delta \text{tg } \beta / \text{tg } \beta$ и условий обработки.
3. Показано, что характер относительного изменения модуля сдвига после водной обработки может служить для оценки однородности ориентации и степени застеклованности волокна.
4. Сопоставление результатов измерения теплопроводности и модуля сдвига позволило установить, что величина модуля сдвига, так же как и теплопроводности, в основном определяется гибкостью молекулярных цепей.

Научно-исследовательский
институт искусственного
волокна

Поступила в редакцию
1 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулайев, Ж. техн. физ., 23, 1677, 1953.
2. С. Н. Журков, Вестн. АН СССР, 27, 78, 1957.
3. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
4. W. E. Morton, F. Регман и др., J. Text. Inst., 40, T371, 1949.
5. R. Meredith, J. Text. Inst., 43, P785, 1952.
6. R. Meredith, J. Text. Inst., 45, T488, 1954.
7. Э. А. Немченко, Е. Ф. Филенковская, Химические волокна, 1959, № 2, 62.
8. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, М. Коэлье, Высокомолек. соед., 2, 1031, 1960.
9. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 4, 230, 1962.
10. Y. A. Sisson, Text. Res. J., 30, 3, 153, 1960.
11. D. S. Jackson, A. Sandig, Text. Res. J., 5, 421, 1961.

STUDY OF THE FINE STRUCTURE OF CELLULOSE HYDRATE FIBERS BY SHEAR MODULUS DETERMINATIONS

N. V. Mikhailov, E. Z. Fainberg, E. A. Nemchenko, N. V. Denisenko

Summary

By determinations of the shear modulus, the nature of the change in the relative shear modulus — («pliability») of fibers depending upon the applied stress has been investigated. Measurements were carried out on cellulose hydrate fibers, with and without treatment with water. The nature of the relative changes in the shear modulus (pliability) after treatment with water may serve as the basis for evaluating the differences in supermolecular structure of the cellulose hydrate fibers. It has been shown that, similarly to the heat capacity the shear modulus is determined mainly by the flexibility of the molecular chains.