

УДК 678.01:53+678.675

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЕФОРМАЦИИ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН**

I. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЛИНЫ КАПРОНОВОГО ВОЛОКНА

***Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, Ю. А. Зубов,
В. А. Каргин***

Как известно [1], при обратимом растяжении полимеров силу, прикладывающую к образцу, можно представить в виде суммы двух членов: энергетического и энтропийного:

$$f = (\partial U / \partial L)_{V, T} - T(\partial S / \partial L)_{V, T} = (\partial U / \partial L)_{V, T} + T(\partial f / \partial T)_{V, L} = \\ = f_u + f_s, \quad (1)$$

где U , S , V , T , L — соответственно внутренняя энергия, энтропия, объем, абсолютная температура и длина образца;

f — растягивающая сила или равная ей возвращающая сила.

Экспериментальное определение $(\partial f / \partial T)_{V, L}$ трудно осуществимо ввиду практической невозможности поддержания постоянным объема растянутого и нагреваемого образца. Как следует из работ [2—4], справедливо приближенное равенство:

$$(\partial f / \partial T)_{V, L} \cong (\partial f / \partial T)_{p, \lambda}. \quad (2)$$

Здесь p — внешнее давление, в экспериментах обычно равное атмосферному; λ — степень растяжения, равная L / L_0 , где L — длина растянутого образца; $L_0 = L_0(p, T)$ — начальная длина образца.

Следовательно, энтропийная составляющая возвращающей силы равна:

$$f_s = T(\partial f / \partial T)_{p, \lambda}. \quad (3)$$

Измерение величины $(\partial f / \partial T)_{p, \lambda}$ уже не представляет трудностей. Подставив выражение для f_s из (3) в отношение (1), получим выражение для энергетической составляющей возвращающей силы:

$$f_u = f - T(\partial f / \partial T)_{p, \lambda}. \quad (4)$$

Определив экспериментально зависимость равновесной силы от температуры при постоянных p и λ , мы можем получить при помощи отношений (3) и (4) сведения о роли внутренней энергии и энтропии при растяжении данного полимера.

Настоящее сообщение посвящено изучению температурной зависимости начальной длины L_0 образцов капроновых волокон различных типов.

Методика и результаты эксперимента

a) Приготовление объектов исследования. Из исходного невытянутого капронового моноволокна* диаметром $\sim 0,85$ мм были приготовлены образцы волокон трех типов (таблица).

* Моноволокно получено на Клинском комбинате искусственного и синтетического волокна.

К статье Ю. М. Малинского и др. (к стр. 1117)

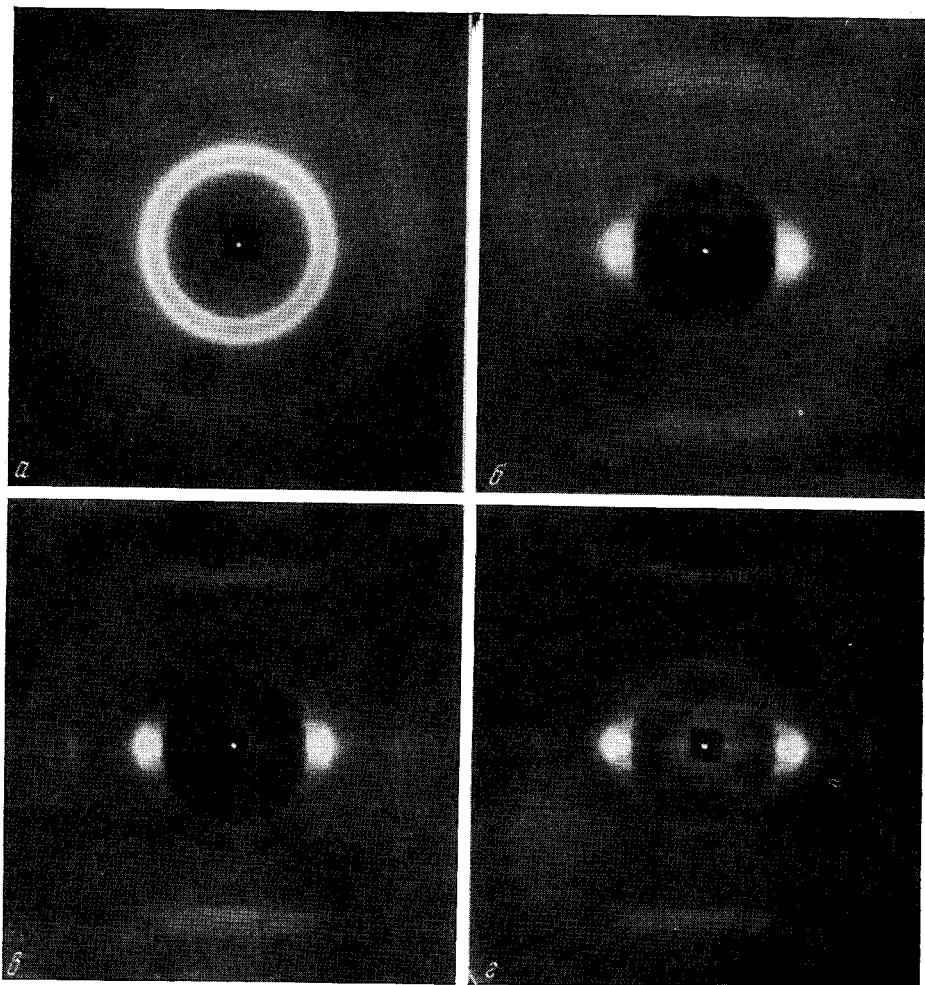


Рис. 1. Рентгенограммы образцов волокон: *a, б, в, г* — изотропное волокно, I, II и III соответственно

Волокно I получали вытяжкой исходного при 50° со скоростью 3500—4000%/мин.

Волокно II получали из волокна I термообработкой последнего при фиксированной длине волокна в среде азота при 190° в течение 10 мин. и медленном охлаждении до комнатной температуры.

Волокно III получали при дополнительной вытяжке волокна I при 190° в среде азота со скоростью 50%/мин. Режим термообработки волокон II и III был одинаков.

Характеристика капроновых моноволокон

Свойства	Тип волокна			
	исходное	I	II	III
Степень вытяжки	Невытянутое	4,0—4,1	4,0—4,1	5,6—5,7
Плотность при 25° , г/см	1,147	1,135	1,144	1,147

Волокна всех типов выдерживали при фиксированной длине при 100° в течение 3,5 час., а затем в свободном состоянии при 75° ; при этом волокна усадживаются и в течение 8—9 час. достигали определенной длины, равновесной для данной температуры.

Кроме того, были получены волокна, которые мы назовем условно волокнами «III в воде», отличающиеся от волокон III тем, что усадку их производили при 75° в течение 9 час. при набухании в дистиллированной воде.

Некоторые свойства волокон видны из таблицы и рис. 1 (см. вклейку, стр. 1073).

Плотность волокон определяли флотацией в смеси хлороформа и метилметакрилата. Рентгенографический контроль волокон проводили в плоскокассетной камере, при расстоянии образец — пленка 31 м.м. Использовали CuK_α -излучение (Ni -фильтр).

б) Зависимость длины образцов от температуры. Для того, чтобы во время опыта поддерживать λ постоянной (см. уравнение (3)), необходимо знать зависимость длины недеформированного образца L_0 от температуры. Методика измерения заключалась в следующем. Образец волокна с нанесенными на него на расстоянии 90—100 м.м одна от другой метками помещали в тонкостенный капилляр, который предотвращал изгибание волокна. Затем капилляр с образцом помещали в термостатирующую стеклянную рубашку с двойными стенками. Теплоноситель, поступая из ультратермостата в рубашку, термостатировал образец с точностью $\pm 0,1^\circ$. Длину образца измеряли при помощи катетометра; температуру изменяли ступенчато со скоростью 1 град/мин. Увеличение скорости изменения температуры в интервале

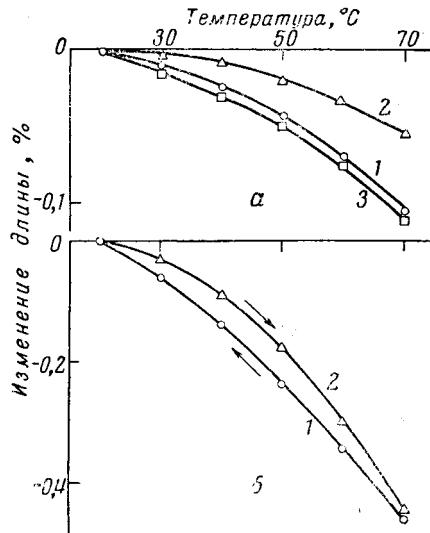


Рис. 2. Температурная зависимость длины волокон:

а: 1 — I; 2 — II; 3 — III; б: III в воде:
1 — охлаждение, 2 — нагревание

$20 \div 70^\circ$ до 3 град/мин не отражалось на величине изменения длины образцов в случае волокон I, II, III.

Температурная зависимость длины для волокон «III в воде» была получена при изменении температуры со скоростью 0,5 град/мин, причем образец волокна во время опыта находился в воде. Результаты измерений длины при нагревании и охлаждении волокон I, II, III совпадали. Как видно из рис. 2, а, б, волокна всех типов сокращаются при нагревании и удлиняются при охлаждении.

Обсуждение результатов

Из сравнения рентгенограмм (рис. 1) и плотностей (см. таблицу) можно заключить, что при вытяжке при 50° изотропного высококристаллического капрона получается волокно с меньшей степенью кристалличности и меньшей плотностью упаковки (волокно I). При термообработке такого волокна при 190° степень кристалличности возрастает и становится примерно равной кристалличности изотропного образца (II—III).

Уменьшение плотности упаковки при холодной вытяжке капрона изучено Каргиным и Гатовской [5] по увеличению сорбционной способности капрона при его ориентации.

Новак, Журков и Веттегрен [6] нашли, что при вытяжке изотропного капрона высокой степени кристалличности происходит уменьшение последней, в то время как вытяжка капрона с малой степенью кристалличности приводит к увеличению ее.

Влияние кристалличности и степени вытяжки хорошо проявляется при изучении температурной зависимости длины волокна (рис. 2, а).

Обратимое сокращение капронового волокна при нагревании было изучено ранее Фельдман [7], которая считает, что одной из причин сокращения при нагревании является потеря влаги волокном. Удлинение при охлаждении, наоборот, вызвано продольным набуханием волокна в парах воды. Фельдман отмечает, что такое действие воды проявлялось на волокнах с большой удельной поверхностью.

Чтобы оценить роль влаги для наших образцов волокон, мы изучили зависимость длины от температуры волокна I, высушенногого в вакууме. Влияние влаги должно больше сказаться именно на волокне I, как имеющем наименьшую плотность. Во время опыта образец находился в трубке, которая была запаяна под вакуумом.

Разницы в температурной зависимости длины образцов в воздухе и в вакууме не обнаружено, следовательно, в нашем случае изменение содержания влаги настолько незначительно, что оно не оказывает заметного влияния на длину волокна.

Обратимое сокращение при нагревании и удлинение при охлаждении ориентированных капроновых пленок наблюдал Колобов [8], а ориентированных капроновых волокон — Мередит и Бай-Сунг Хсу [9].

Из сравнения кривых на рис. 2, а видно, что чем меньше кристалличность волокна, тем больше изменение длины при одинаковой степени вытяжки (ср. волокна I и II).

С другой стороны, с увеличением степени вытяжки при одинаковой кристалличности увеличивается изменение длины (ср. волокна II и III). Как видно из рис. 2, б, сокращение при нагревании и удлинение при охлаждении становятся больше примерно в 4 раза для волокна, набухшего в воде (ср. с волокном III, рис. 2, а), причем точки, соответствующие нагреванию образца, не совпадают с точками, соответствующими охлаждению, а лежат выше последних. Известно [7], что с понижением температуры сорбция воды капроновым волокном увеличивается, увеличиваются и размеры образца, в том числе и продольные. Наблюдаемый гистерезис можно объяснить сравнительно малой скоростью сорбции (или десорбции), в результате чего при применявшихся скоростях охлаждения (или нагревания) сорбционное равновесие не успевало установиться. Равновесные значения изменения длины, по-видимому, будут близки к средним арифметическим значениям при охлаждении и нагревании.

Можно предположить, что описанные явления обратимого сокращения при нагревании обусловлены стремлением ориентированных макромолекул к увеличению конформационного набора, превалирующим над обычным тепловым линейным расширением.

Выводы

1. Изучена температурная зависимость длины ориентированных капровых волокон в интервале температур $20 \div 70^\circ$.
2. Показано, что величина обратимого сокращения при нагревании и удлинения при охлаждении зависит от степени вытяжки волокна и степени кристалличности.
3. Величина изменения длины с температурой для волокна, набухшего в воде, примерно в четыре раза больше по сравнению с воздушно-сухим волокном, причем зависимость длины от температуры осложнена температурной зависимостью содержания воды в волокне и низкими скоростями процессов сорбции — десорбции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
2. D. R. Elliott, S. A. Lippmann, J. Appl. Phys., 16, 50, 1945.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
4. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., 1953.
5. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Докл. АН СССР, 100, 105, 1955.
6. И. И. Новак, С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, Программа и тезисы XIII конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1963.
7. Р. И. Фельдман, Коллоидн. ж., 21, 238, 1959.
8. Е. И. Колобов, Ж. физ. химии, 34, 746, 1960.
9. R. Meredith, Bay-Sing Hsu, J. Polymer Sci., 61, 271, 1962.

THERMODYNAMICS OF THE DEFORMATION OF ORIENTED FIBERS.

I. TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE LENGTH OF A CAPRONE FIBER.

Yu. M. Malinskii, V. V. Guzeev, Yu. A. Zubov, V. A. Kargin

S u m m a r y

The temperature dependence of the length of Polycaprolactam fibers, preliminarily drawn to various degrees has been investigated over the range $20\text{--}70^\circ$. The extent of reversible contraction on heating and lengthening on cooling depends upon the degree of drawing of the fiber and its crystallinity. The temperature dependence of the change in fiber length is about four times greater for a fiber swollen in water than for air dry specimens, the dependence being further complicated by the temperature dependence of the water content of the fiber and the kinetics of the low rates — desorption processes.