

УДК 678.01:53+678.742

ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА *

Ю. М. Малинский, В. В. Гузеев, В. А. Каргин

В работах [1, 2] была изучена термодинамика деформации ориентированных капроновых волокон в зависимости от степени вытяжки, а также от наличия пластификатора (воды) в волокне. Величина и знак изменения энтропии волокна при растяжении зависели от величины деформации, предварительной вытяжки и пластификации; внутренняя энергия всегда увеличивалась.

Интересно было изучить изменение внутренней энергии и энтропии при деформации полипропиленового волокна, не обладающего, в отличие от капронового, межмолекулярными водородными связями. *

Для нахождения поправки на тепловое линейное расширение [1] была изучена температурная зависимость длины полипропиленового волокна.

Методики экспериментов и результаты

Приготовление образцов волокон. Было получено полипропиленовое волокно двух типов — вытянутое в 7,6 раза (1) и в 12 раз (2). Волокно 1 изготовлено на опытной установке ВНИИВ'а из полипропилена «Moplen»; вытяжку изотропного волокна диаметром 0,58 мм осуществляли в глицерине при 120° со скоростью 35 м/мин **. Волокно отмывали водой от глицерина при 50°. Волокно 2 получали вытяжкой волокна 1 при 140° в среде азота со скоростью 15 % в мин. Волокна термообрабатывали при постоянной длине при 100° 3 часа и усаживали перед опытом при 45° до постоянной длины в течение 9—10 час.

Плотность образцов определяли при 25° методом флотации в смеси спирта с водой. Волокно 1 имело плотность 0,903, волокно 2 — 0,906. Криевые растяжения волокон при 25° даны на рис. 1.

Определение температурной зависимости длины. Методика была подробно описана в [1]. Результаты измерений показаны на рис. 2. Видно, что волокно 1 имеет коэффициент линейного теплового расширения близкий к нулю, а волокно 2 обратимо сокращается при нагревании.

Измерение $(\partial f / \partial T)_p, \lambda$. Методика описана в [2, 3]. Диапазон исследованных удлинений волокна ограничивался выполнением условия обратимости деформации. Необходимо отметить, что для полипропиленовых волокон остаточная деформация исчезала лишь после «тренировки» образца перед опытом, которая заключалась в растяжении, релаксации на-

* 3-е сообщение из серии «Исследование термодинамики деформации ориентированных волокон».

** Приносим искреннюю благодарность В. С. Клименкову за любезно предоставленные образцы.

пряжения, снятии напряжения и релаксации длины. Только после двухкратного повторения этой операции образец обратимо деформировался в исследуемом интервале удлинений. Кроме того, максимальная температура опыта была взята ниже (см. рис. 3), чем для капрона [2]. На

рис. 3 представлены термоэластические кривые для волокна 1. Точки соответствуют средним величинам из 3—4 значений напряжения, полученного при 3—4-кратном охлаждении и нагревании

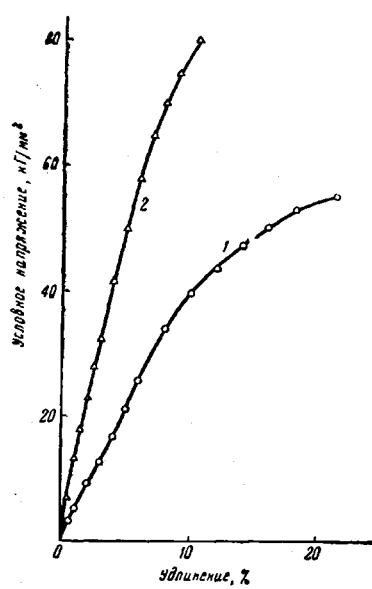


Рис. 1. Кривые растяжения волокон: 1 — волокно 1, 2 — волокно 2

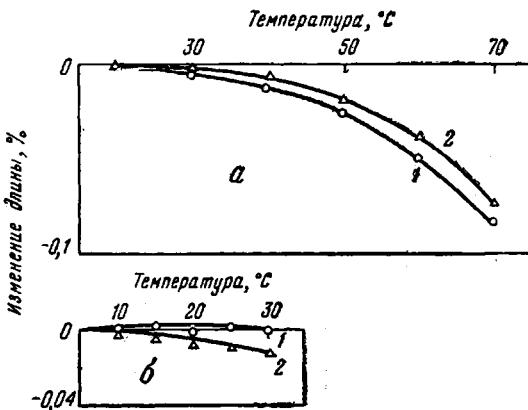


Рис. 2. Температурная зависимость длины волокон: а — вытянутое в 7,6 раза, термофиксированное при 100°: 1 — 1 час, 2 — 3 часа; б: 1 — волокно 1, 2 — волокно 2

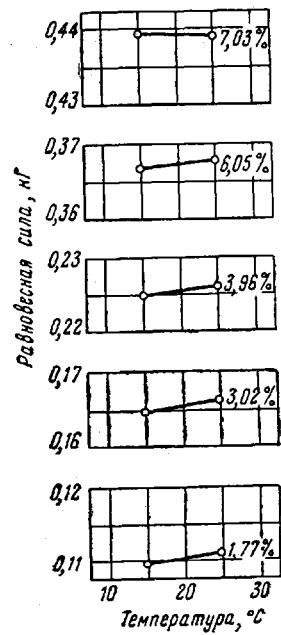


Рис. 3

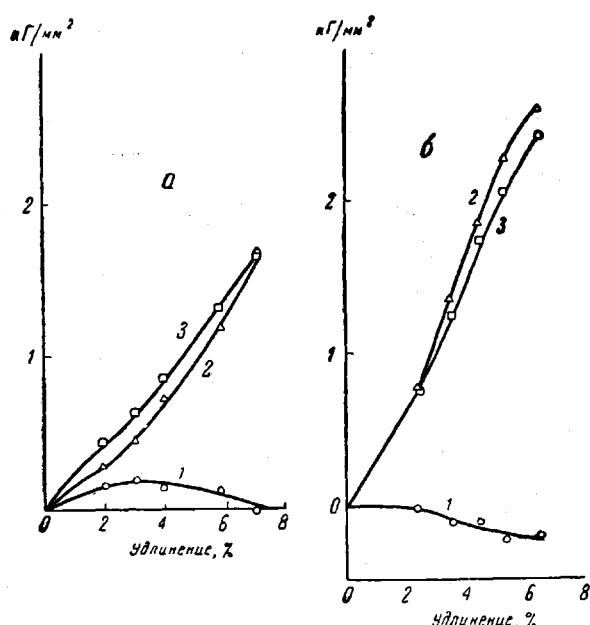


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость напряжения от температуры для волокна 1.

Цифры у прямых обозначают величину деформации

Рис. 4. Изменение f_s , f_u и f_s при деформации (расчетано для 20°): 1 — f_s , 2 — f_u , 3 — f ; а — волокно 1, б — волокно 2

образца. При этом изменяли длину растянутого образца с учетом поправки на тепловое линейное расширение.

Энтропийную и энергетическую составляющие возвращающей силы рассчитывали из отношений [4]:

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

где f — равновесная растягивающая (возвращающая) сила, f_s и f_u соответственно энтропийная и энергетическая составляющие силы f , T — абсолютная температура, p — внешнее давление, λ — степень растяжения образца. Изменение f , f_s и f_u при деформации показано на рис. 4 (все величины рассчитаны на площадь поперечного сечения изотропного образца).

Обсуждение результатов

Как следует из рис. 2, а, с увеличением степени вытяжки волокна увеличивается величина обратимого сокращения при нагревании. С увеличением степени кристалличности эта величина сокращения уменьшается, что видно из сравнения кривых на рис. 2, б. Волокно, термообработанное 3 часа, сокращается меньше, чем термообработанное 1 час. Эти закономерности полностью соответствуют полученным в [1], где было дано объяснение этому явлению.

Деформация волокон, вытянутых в 7,6 и 12 раз (рис. 4), происходит с увеличением внутренней энергии, однако характер изменения энтропии различен для этих волокон. Энтропийная составляющая в случае волокна 1 имеет максимум при удлинении $\sim 4\%$ и при 7% становится равной нулю. Это означает, что энтропия волокна при деформации сначала уменьшается, а начиная с удлинения 4% — возрастает, достигая при удлинении 7% величины, соответствующей недеформированному образцу. Энтропия волокна 2 возрастает начиная с 2% .

Так же, как и для капрона [2], уменьшение энтропии, очевидно, связано с распрямлением

макромолекул при растяжении, а увеличение энтропии происходит вследствие уменьшения упорядоченности структуры. Естественно, что в случае волокна 2, имеющего большую, по сравнению с волокном 1, предварительную ориентацию, не проявляется уменьшение энтропии.

На рис. 5 нанесена зависимость вклада энтропийной компоненты в равновесное напряжение от величины удлинения. Начиная с удлинения 2% происходит резкое уменьшение этого вклада. Для волокна 1 это вызвано снижением скорости уменьшения энтропии при возрастании удлинения (см. кривую 3 рис. 4, а); для волокна 2 это обусловлено увеличением энтропии (кривая 2 рис. 4, б). Вероятно, при растяжении более чем на 2% происходит резкое разрыхление структуры, что видно по возрастанию наклона кривых изменений внутренней энергии (кривая 2 рис. 4 а и б).

Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение энтропии у полипропиленового волокна проявляется более четко, чем у капрона [2]. Это отличие, по-видимому, обусловлено меньшей прочностью структур полипропиленового волокна по сравнению с капроновым, что вызвано отсутствием водородных связей у полипропилена.

Вместе с тем, как у капроновых [2], так и у полипропиленовых ориентированных волокон вклад энтропийной составляющей не превышает 40% . т. е. при деформации упомянутых волокон преобладает энергетический фактор.

Этот факт вместе с фактом увеличения энтропии, немыслимый при деформации идеального эластомера [4, 5], указывает на важную роль разрыхления и разупорядочения структуры при деформации ориентированных кристаллических полимеров.

Выводы

1. Изучена температурная зависимость длины полипропиленовых волокон с различной вытяжкой.
2. Исследована термодинамика обратимой деформации упомянутых волокон. Найдено, что вклад энтропийной составляющей в возвращающую силу не превышает 40%, причем величина и знак этого вклада зависят от величины деформации и степени вытяжки волокна.
3. Отмечена важная роль разрыхления и разупорядочения структуры при деформации ориентированных кристаллических полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, Ю. А. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1114, 1964.
2. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1118, 1964.
3. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, Заводск. лабор., 1963, № 11, 1373.
4. Л. Треловар, Физика упругости каучука, Изд. ин. лит., 1953.
5. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.

DEFORMATION OF POLYPROPYLENE FIBER

Yu. M. Malinsky, V. V. Guzeev, V. A. Kargin

Summary

The thermodynamics of the reversible deformation of oriented polypropylene fiber Preliminary drawn to 7.6 and 12 times its original length has been investigated. It has been found that the contribution of the entropy component in the recovering force does not exceed 40%, the value and sign of the contribution depending on the strain and the degree of drawing. The important part played by loosening and disordering of the structure in the deformation of oriented crystalline polymers has been noted.
