

УДК 661.728.82 : 678.01 : 53

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИАЦЕТАТНОГО  
ВОЛОКНА

*Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко\**

В работе изучали термомеханические свойства триацетатного волокна, формование которого осуществляли из уксуснокислых сиропов в ванне, составляющей водный раствор уксусной кислоты [1]. Образцы различались между собой лишь величинами пластикационной вытяжки.

Термомеханические кривые и кривые изометрического нагрева снимали на автоматических установках, разработанных во ВНИИСС. Применяли непрерывный нагрев со скоростью  $\sim 2$  град/мин. Исследования проводили на воздухе на пучках волокон весом 0,2 и 0,4 мг/мм. При обработке термомеханических кривых напряжение рассчитывали на начальное сечение образца. Температуру размягчения (стеклования) определяли по точке пересечения касательных к ветвям термомеханической кривой.

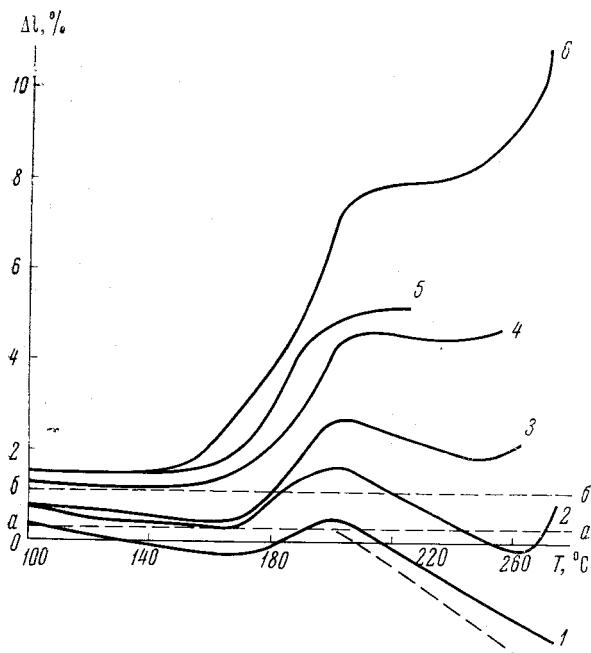


Рис. 1. Термомеханические кривые образца волокна с вытяжкой 60%

Напряжения: 1 — 30, 2 — 100, 3 — 200, 4 — 300, 5 — 400,  
6 — 500 Г/мм<sup>2</sup>

Анализ  
термомеханических  
кривых

Термомеханические кривые образцов волокна, подвернутого значительной пластикационной вытяжке (60%) для различных заданных напряжений, представлены на рис. 1. Кривые демонстрируют следующие особенности волокна.

а. Область размягчения (стеклования) лежит приблизительно в пределах 160—200°.

\* В проведении эксперимента принимали участие Э. В. Игнатьева и Л. Т. Шарова.

б. Температура размягчения близка к наиболее вероятному значению температуры стеклования триацетата целлюлозы ( $160^\circ$ ) [2]. Температура размягчения волокон из триацетата целлюлозы малочувствительна к величине растягивающего напряжения (в отличие, например, от нитро-на [3]).

в. Ход термомеханической кривой в области высокоэластического состояния существенно зависит от величины растягивающего напряжения.

При напряжениях до  $300 \text{ Г/мм}^2$  наблюдается прогрессирующая с ростом температуры усадка, при больших напряжениях — рост длины образца с увеличением температуры.

Легко показать, что такой характер кривых согласуется с общими представлениями о свойствах ориентированного полимера в высокоэластическом состоянии. В самом деле, при возрастании температуры, вследствие уменьшения среднего времени релаксации цепей и падения равновесной концентрации межмолекулярных связей, «размораживается» энтропийная упругость макромолекул, что приводит у свободного образца к сокращению вдоль оси ориентации, т. е. к уменьшению условно-равновесной при данной скорости нагрева свободной длины волокна  $l_0(T)$ . С другой стороны, в отличие от идеальных каучуков (с пренебрежимо малым межмолекулярным взаимодействием), триацетат целлюлозы в высокоэластическом состоянии должен обнаруживать уменьшение условного высокоэластического модуля  $E(T)$  с ростом температуры вследствие уменьшения концентрации межмолекулярных связей (а следовательно и густоты эквивалентной сетки). Используя выражение для условного высокоэластического модуля

$$E(T) = \frac{\sigma}{\Delta l(T)} l_0(T) = \frac{\sigma l_0(T)}{l(T) - l_0(T)}, \quad (1)$$

можно написать в общем виде уравнение для термомеханических кривых, приведенных на рис. 1

$$l(T) = l_0(T) + \Delta l(T) = l_0(T) \left[ 1 + \frac{\sigma}{E(T)} \right], \quad (2)$$

где  $\sigma$  — напряжение,  $\Delta l(T)$  — абсолютное удлинение образца.

Из уравнения (2) следует, что при совместном уменьшении  $l_0(T)$  и  $E(T)$  с ростом температуры характер изменения длины образца будет существенно зависеть от величины приложенного напряжения. Лишь при достаточно больших  $\sigma$  возрастание второго сомножителя (в квадратных скобках) будет перекрывать падение свободной условно-равновесной длины, что и наблюдается в действительности.

Обработкой термомеханических кривых был найден ход функций  $l_0(T)$  и  $E(T)$ . Условно-равновесную свободную длину определяли следующим образом. Термомеханические кривые рассекали вертикалями ( $T = \text{const}$ ), точки пересечения каждой вертикали с термомеханическими кривыми наносили на график с координатами  $\sigma$ ,  $l(T)$ .

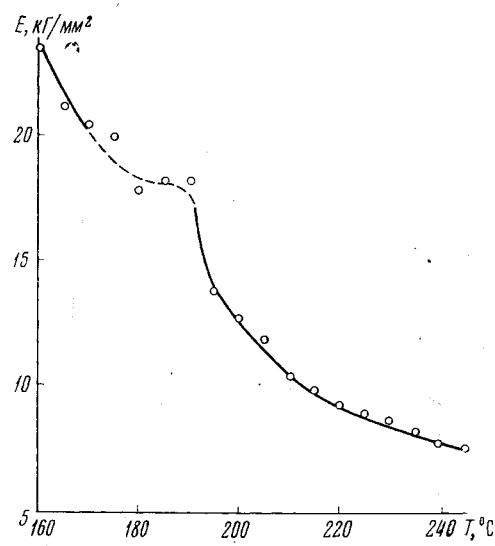


Рис. 2. Зависимость условного высокоэластического модуля от температуры для образца волокна с вытяжкой 60%

В диапазоне напряжений от 100 до 500 Г/мм<sup>2</sup> эти точки удовлетворительно укладывались на прямые (что является признаком линейности свойств, т. е. независимости модуля растяжения от напряжения).

Экстраполяцией прямых на нулевое напряжение находили значения  $l_0(T)$ . Полученный таким путем ход  $l_0(T)$  показан на рис. 1 штриховой линией. Точки, соответствующие напряжениям ниже 100 Г/мм<sup>2</sup>, не ложились на прямые, что является следствием сохранения извитости пучков волокна. Именно по этой причине невозможно определить  $l_0(T)$  непосредственным измерением.

Условный высокоэластический модуль как функцию температуры определяли по формуле (1). На рис. 2 представлен его температурный ход в области размягчения и высокоэластического состояния. Закономерности его обычны для полимеров; некоторая аномалия в области 190° связана, по-видимому, с некоторой кристаллизацией в процессе испытания.

Заметим попутно, что, как следует, в частности, из уравнения (2), в высокоэластическом состоянии у полимеров со значительным межмолекулярным взаимодействием (уменьшение  $E(T)$  с ростом температуры) при достаточно больших напряжениях термомеханическая кривая может круто загибаться вверх. Это еще раз подтверждает положение, что определение перехода в вязкотекущее состояние только по форме термомеханической кривой не является корректным.

г. В области стеклообразного состояния имеет место аналогичная конкуренция уменьшения модуля и равновесной свободной длины. Однако возможность формально

Рис. 3. Термомеханические кривые образца волокна, не подвергавшегося вытяжке  
Напряжения: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 50,  
5 — 100 Г/мм<sup>2</sup>

аналогичного представления процессов в стеклообразном и высокоэластическом состояниях не позволяет утверждать, что обуславливающие их молекулярные механизмы одинаковы.

Термомеханические кривые образца волокна с нулевой пластификационной вытяжкой представлены на рис. 3. Они характеризуются теми же особенностями, что и кривые на рис. 1, однако приращение деформации в области размягчения оказывается намного большим, а усадка как в области стеклообразного, так и в области высокоэластического состояния — менее значительной. Условный высокоэластический модуль в области температур 200—250° примерно на порядок ниже (меньше 1 кГ/см<sup>2</sup>), чем у вытянутых волокон.

#### Анализ кривых изометрического нагрева

В идеале термомеханический метод является аналогом метода изометрического нагрева. В самом деле, пусть свойства материала линейны (модуль растяжения не зависит от напряжения), вязкое течение отсутствует, а скорость нагрева настолько мала, что образец практически проходит через ряд равновесных для каждой температуры состояний. В этом случае графической обработкой группы термомеханических кривых, аналогичной описанной выше, можно получить значение истинного равновесного высокоэластического модуля как функции температуры, с помощью которого

могут быть описаны обе группы термомеханических кривых:

$$\varepsilon = \sigma / E(T) — \text{термомеханическая кривая, } \sigma — \text{параметр} \quad (3)$$

$$\sigma = \varepsilon E(T) — \text{кривая изометрического нагрева, } \varepsilon — \text{параметр} \quad (4)$$

Из этого вытекает следующий графический прием построения кривых изометрического нагрева по экспериментально найденному семейству термомеханических кривых: точки кривой изометрического нагрева находятся пересечением семейства термомеханических кривых горизонтальной прямой  $\varepsilon = \text{const}$  (рис. 1, б,  $\text{Г/мм}^2$ ) прямые  $a - a$  и  $b - b$ ) и наносятся на график в координатах  $T, \sigma$ .

Определим основные особенности кривой изометрического нагрева, построенной таким образом. Во-первых, кривая изометрического нагрева должна иметь два пика напряжения: один (низкотемпературный) с вершиной вблизи температуры размягчения (около  $160^\circ$ ) и второй (высокотемпературный) с вершиной при  $250—260^\circ$ , т. е. в тех точках, где секущая горизонталь касается минимумов соответствующих термомеханических кривых. Пики должны разделяться областью спада напряжений, совпадающей с областью размягчения ( $160—200^\circ$ ), ибо в этой области секущая пересекает слева направо термомеханические кривые, соответствующие все меньшим напряжениям.

Невытянутое волокно не имеет второго пика на кривой изометрического нагрева (см. горизонтали на рис. 3). Иначе, кривая изометрического нагрева для невытянутого волокна в области высокоэластического состояния вырождается в прямую  $\sigma = 0$ . Причина этого заключается в том, что при переходе в высокоэластическое состояние невытянутое волокно, даже при малых напряжениях, растягивается так сильно, как не может быть натянуто при заправке в прибор в застеклованном состоянии при комнатной температуре. Таким образом, невырожденная кривая изометрического нагрева может быть получена лишь для волокон, вытянутых настолько, что при переходе в высокоэластическое состояние усадка компенсирует падение модуля. Поэтому информацию о свойствах невытянутого волокна в высокоэластическом состоянии нельзя получить с помощью кривых изометрического нагрева, как и вообще для изотропного полимера. Диапазон напряжений, в котором могут быть сняты кривые изометрического нагрева, довольно узок. Волокно заправляется в прибор при комнатной температуре, вследствие чего ему не могут быть заданы значительные деформации. Поэтому мы не рассматриваем семейства кривых изометрического нагрева, а лишь отдельные типичные кривые.

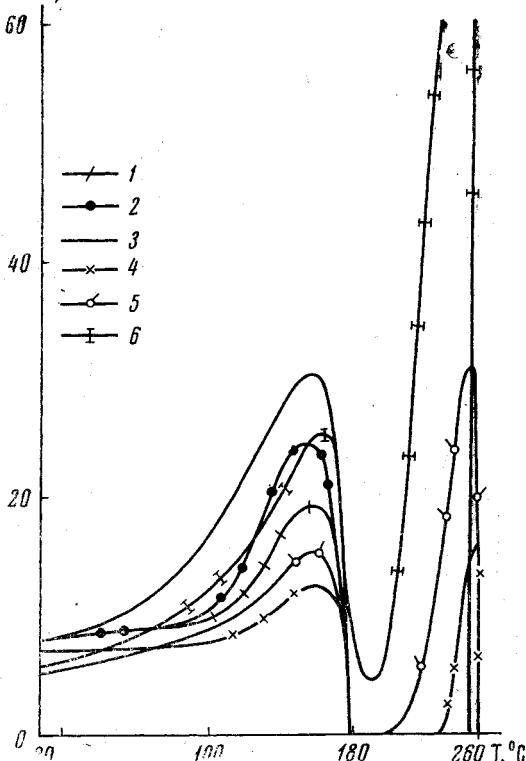


Рис. 4. Серия кривых изометрического нагрева для образцов волокон разной степени вытяжки

Величина вытяжки: 1 — 0, 2 — 8, 3 — 15, 4 — 40, 5 — 60% (все при температуре  $45^\circ$  в 30%-ном растворе уксусной кислоты), 6 — 60% при  $80^\circ$

На рис. 4 приведены кривые изометрического нагрева для вытянутого на 60% (кривая 5) и невытянутого (кривая 1) волокон. Они качественно отражают сформулированные выше особенности. Однако предпринятые нами попытки количественного сопоставления кривой изометрического нагрева, построенной по термомеханическим кривым с кривой, полученной экспериментально, показали значительные расхождения.

Причины этого, по-видимому, кроются в более сложной зависимости модуля от внешних условий и неравновесности режима испытаний (но крайней мере ниже 200°).

Природа второго (высокотемпературного) пика напряжений на кривых изометрического нагрева не вызывает сомнений. Этот пик (как указывают, например, Бессонов и Рудаков [4]) связан с энтропийной упругостью анизотропного материала в высокоэластическом состоянии. Приведенная на рис. 4 серия кривых изометрического нагрева для волокон разной степени вытяжки (при одинаковом начальном напряжении) однозначно подтверждает этот вывод. Высота пика в этой серии хорошо коррелирует с оценкой степени ориентации рентгенографическим методом и путем измерения дихроизма ИК-спектров.

Однозначного суждения о природе первого пика напряжений в настоящее время не может быть высказано. Возможно представление о преобладающей роли как молекулярного, так и надмолекулярного механизма развития напряжений в области температур ниже температуры стеклования.

### Выводы

1. Получены серии термомеханических кривых и кривых изометрического нагрева для триацетатцеллюзных волокон различной степени вытяжки.

2. Установлено, что ход термомеханических кривых выше температуры размягчения существенно зависит от степени пластификационной вытяжки (ориентации) и является результатом конкуренции уменьшения свободной равновесной длины и падения условного высокоэластического модуля.

3. Показано, что серии термомеханических кривых и изометрического нагрева одного и того же образца содержат качественно аналогичную информацию о термомеханических свойствах волокна.

4. Вершина низкотемпературного пика на кривой изометрического нагрева хорошо совпадает с температурой стеклования триацетата целлюлозы (160°), вершина высокотемпературного пика соответствует температуре потери прочности волокна (250—260°).

5. Установлено, что высота высокотемпературного пика напряжения кривых изометрического нагрева однозначно связана со степенью ориентации волокна.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
17 IX 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Перепечкин, Н. И. Наймарк, В. А. Троицкая, Химич. волокна, 1966, № 1, 51.
2. В. Г. Тимофеева, В. Д. Зайцева, Г. М. Бартенев, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 181; A. Sharpless, F. L. Swinton, J. Polymer Sci., 50, 153, 1961.
3. Ю. В. Васильев, З. А. Роговиц, Химич. волокна, 1961, № 3, 42.
4. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Химич. волокна, 1964, № 2, 30.

### THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF TRIACETATE FIBER

N. I. Neimark, B. A. Fomenko

Summary

It have been studied thermomechanical behaviour of triacetate cellulose fibers formed from acetic acid syrups. Series of thermomechanical and isometric heating curves demonstrate the effect of stretch on equilibrium modulus in the region of softening and in rubberlike state and on molecular anisotropy. The high temperature peak on isometric heating curves reflects the degree of anisotropy.