

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VII

№ 2

УДК 678.01:53+678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЕФОРМАЦИИ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ВОЛОКОН*

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

В работах [4—4] было найдено, что при растяжении капроновых и полипропиленовых ориентированных волокон всегда увеличивается внутренняя энергия волокна. Знак изменения энтропии зависел от величины деформации и предварительной вытяжки волокна. Дано объяснение наблюдавшемуся увеличению энтропии при деформации волокон, по которому это увеличение вызвано разупорядочением структуры, проявляющимся более заметно в случае полипропилена.

Представляет интерес изучение природы упругости волокна из поливинилового спирта, который является также кристаллическим полимером [5], хотя и очень дефектным. Известно, что поливиниловый спирт весьма гигроскопичен [6]. Используя это свойство, в работе было изучено влияние содержания влаги на природу упругости ориентированного волокна из поливинилового спирта.

Характеристика образцов и подготовка
их для опытов

Для изучения термодинамики деформации было исследовано волокно, вытянутое в 5,9 раза при 190° из изотропного волокна диаметром $\sim 0,25$ мм, которое было спрядено из 35%-ного водного раствора поливинилового спирта по сухому способу. Прядение и вытяжка волокна были проведены в Ленинградском филиале ВНИИВ **. Из волокна, вытянутого в 5,9 раза, нами были приготовлены образцы трех типов — А, Б и В. Волокна А и Б были термообработаны 3 часа при 80°, а волокно В — 3 часа при 100° при постоянной длине. Затем волокно А было оставлено на воздухе в течение 10 суток, а волокна Б и В помещены в эксикатор с P_2O_5 на 3 суток при комнатной температуре. После этого волокна всех трех типов были помещены в CCl_4 , который предотвращал изменение содержания влаги в волокне. Находящиеся в CCl_4 волокна были термообработаны в свободном состоянии при 60°, при этом они усаживались примерно на 0,5% и через 9—10 час. достигали постоянной длины.

Температурную зависимость длины и термоэластические свойства изучали на образцах, которые были сначала подвергнуты при 45° растяжению примерно до 6% и релаксации напряжения в течение 3—4 час. После

* 4-е сообщение из серии «Исследование термодинамики деформаций ориентированных волокон».

** Образцы были изготовлены и любезно предоставлены К. Е. Перепелкиным и В. И. Рабиновичем, за что выражаем им большую признательность.

релаксации длины при той же температуре образец имел остаточное удлинение, не превышающее $\sim 0,3\%$. Подготовленные таким путем образцы служили объектами исследования термодинамики деформации.

Ввиду того, что сечение исследованных волокон не было круглым, площадь поперечного сечения определяли по плотности и весу волокна определенной длины.

Результаты и их обсуждение

Для учета поправок на линейное расширение и на анизотропию образцов необходимо знать зависимость длины волокна от температуры [1, 4]. Методика измерения описана в работе [1]. В случае поливинилспиртового волокна во время опыта волокно было погружено в CCl_4 . Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что волокна всех трех типов имеют положительные коэффициенты линейного расширения, постоянные в интервале $20-50^\circ$. Здесь мы видим отличие поливинилспиртовых волокон от капроновых и полипроиленовых [2, 3].

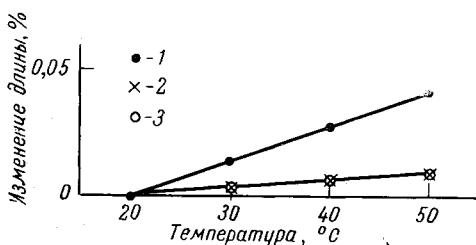


Рис. 1. Температурная зависимость длины поливинилспиртовых волокон: 1, 2, 3 — соответственно волокна А, Б, В

сравнению с коэффициентами сухих волокон волокно А обусловлено большим содержанием влаги в волокне А.

При изучении термоэластичности — зависимости напряжения от температуры при постоянных степенях растяжения — образец растягивали при 45° в приборе, описанном в работе [8], в среде CCl_4 ; через 3—4 часа устанавливалось равновесное для данных условий опыта напряжение. При 40° производили первый отсчет напряжения, после чего понижали температуру до 20° , вводили поправку на тепловое расширение и снова измеряли напряжение. Значения напряжения, соответствующие понижению и повышению температуры, совпадали в пределах ошибки опыта; поэтому принимались в расчет средние арифметические величины напряжений при каждой температуре (обычно усреднялись 3—4 измерения). Некоторые результаты этих опытов даны на рис. 2 и 3, из которых видно, что воздушно-сухое волокно А и сухие волокна Б и В ведут себя совершенно по-разному. Волокно А имеет положительный температурный коэффициент напряжения, причем величина отрезка в отсекаемых продолжением термоэластических прямых на оси напряжений при 0°K близка к нулю. Волокна Б и В имеют приблизительно нулевой температурный коэффициент напряжения; термоэластические прямые отсекают на оси напряжений отрезки, имеющие всегда положительный знак и тем большую величину, чем больше удлинение. Более четко различия между воздушно-сухим и сухими волокнами будут видны при рассмотрении термодинамики их деформации.

Как было показано [4], для ориентированных волокон энтропийная и энергетическая составляющие напряжения соответственно равны:

$$f_s = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, \lambda} - \beta TM(1 - A), \quad (1)$$

$$f_u = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, \lambda} + \beta TM(1 - A), \quad (2)$$

где f , T , p и λ — напряжение, температура, давление и степень растяжения образца соответственно; коэффициент линейного теплового расширения β определяли из наклонов прямых на рис. 1; $M = L(\partial f / \partial L)_{p, T} = (\partial f / \partial \varepsilon)_p$, т. е. определяли из кривых изменения равновесного напряжения (термоэластические данные) как наклоны касательных в точках, соответствующих определенным величинам удлинений; фактор анизотропии $A = (3/E_L) / [(1-E_L) + (2/E_y)]$ рассчитывали, зная модули упругости ориентированных волокон E_L и изотропных E_y . E_L находили как

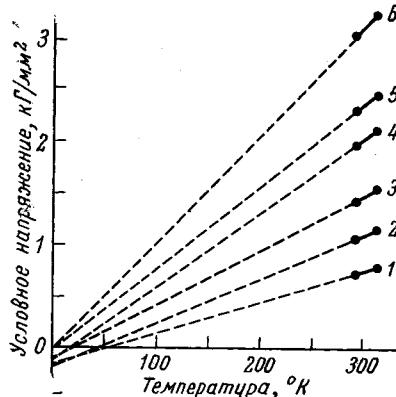


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость f от T при постоянной λ для поливинилспиртового волокна А: 1 — 1,18%, 2 — 1,97%, 3 — 2,87%, 4 — 4,25%, 5 — 4,74%, 6 — 5,61%

Рис. 3. Зависимость f от T при постоянной λ для поливинилспиртовых волокон: а, б — соответственно волокна Б, В:

1 — 0,72%, 2 — 0,82%, 3 — 2,08%, 4 — 2,41%, 5 — 3,66%, 6 — 4,16%, 7 — 4,96%

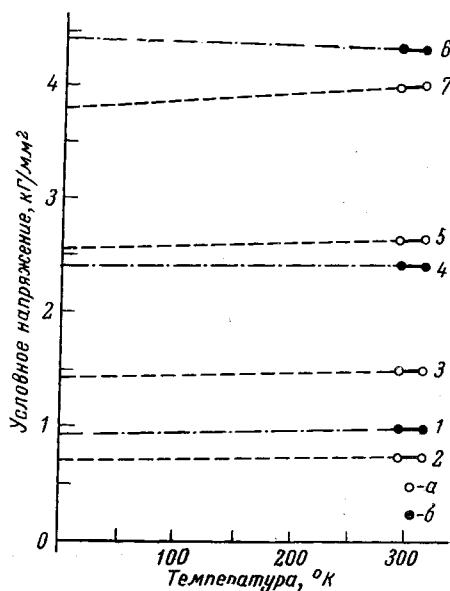


Рис. 3

наклон касательных к равновесным кривым растяжения в точке $\varepsilon = 0$, причем в этом случае напряжение рассчитано на площадь поперечного сечения ориентированного образца. Равновесный модуль E_y находили, растягивая изотропное волокно, термообработанное и высушенное аналогично волокну В, таким же образом, как это было сделано при изучении термоэластических свойств ориентированных волокон. Растяжение изотропных волокон не более чем на 2% не вызывало образования «щейки». E_L волокна В составляет 650 кГ/мм^2 , а $E_y = 180 \text{ кГ/мм}^2$. Таким образом, фактор анизотропии был рассчитан для волокна В ($A = 0,37$) и принят одинаковым для остальных волокон.

На рис. 4а—в показано изменение напряжения f , энтропийной и энергетической составляющих без учета анизотропии образцов (f_s и f_u) и с учетом анизотропии (f'_s и f'_u). (Все значения напряжения и его составляющих рассчитаны на площадь поперечного сечения изотропных образцов.) Это давало возможность в каждом случае оценить значение поправки $\beta TM(1 - A)$. Видно, что величина поправки на анизотропию соизмерима с ошибкой в определении энтропийной и энергетической составляющих. Величины удлинений ограничивались условиями обратимости деформации или разрушением образца во время опыта. Каждая точка на рис. 4а—в

представляет собой среднее значение из 2—3 измерений, лежащих в интервале удлинений, не превышающем 0,3%.

Наличие в волокне низкомолекулярного компонента — пластификатора (воды в случае волокна А) — требует соблюдения постоянства его содержания в полимере [9] или введения поправок, учитывающих изменение состава системы при нагревании в результате улетучивания влаги из образца [10]. Использование CCl_4 как среды, изолирующей образец от атмосферы, давало возможность поддерживать постоянным содержание воды в волокне во время опыта по термоэластичности.

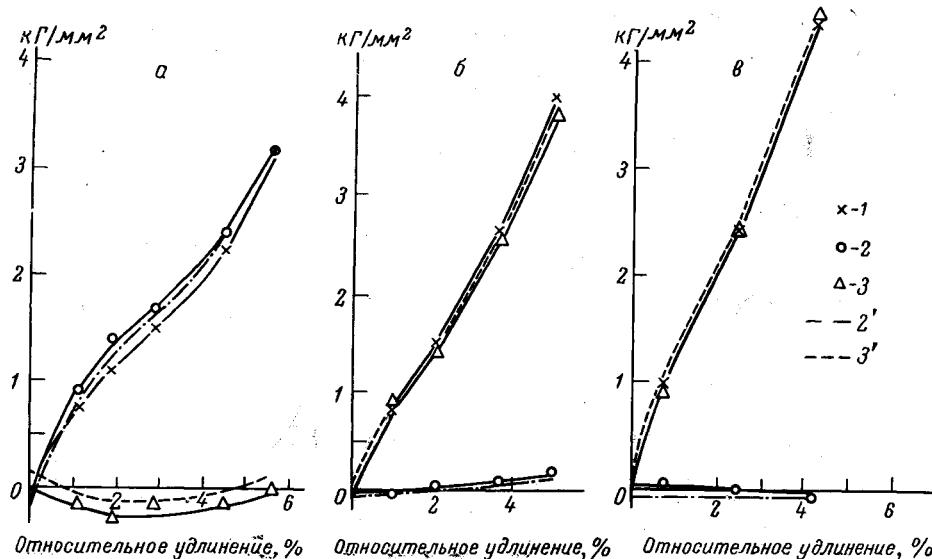


Рис. 4. Термодинамика деформации поливинилспиртового волокна А (а), Б (б), В (в) при 30°:

1 — f ; 2 — fs ; 3 — fu ; 2' — fs' ; 3' — fu'

Рассмотрим растяжение воздушно-сухого волокна А (рис. 4, а). Обращает на себя внимание факт незначительного изменения внутренней энергии, которая до удлинения $\sim 3\%$ несколько уменьшается, а затем возвращается. Однако можно сказать, что возвращающее напряжение f почти полностью обязано уменьшению энтропии волокна при растяжении. Таким образом, упругость воздушно-сухого волокна носит в основном энтропийный характер. Известно, что воздушно-сухие волокна поливинилового спирта содержат до 15% влаги [11]. Известно также, что переход поливинилового спирта из стеклообразного в высокоэластическое состояние совершается в широком температурном интервале [7]. Учитывая это, можно предположить, что воздушно-сухое волокно в условиях опыта находится в высокоэластическом состоянии благодаря наличию в нем влаги. Удаление влаги переводит волокно из высокоэластического в стеклообразное состояние, при этом принципиально изменяется природа упругости: упругость волокна Б носит практически полностью энергетический характер.

Незначительное уменьшение внутренней энергии волокна А при растяжении можно связать с кристаллизацией, к которой способен воздушно-сухой поливиниловый спирт [5]. Эта кристаллизация может вызываться растяжением, снятие же нагрузки приведет к обратному процессу. Кристаллизация при растяжении вызывает также уменьшение энтропии волокна. Таким образом, при растяжении волокна А уменьшение энтропии происходит, по-видимому, благодаря двум процессам: вследствие ориентации макромолекул и элементов структуры и в результате кристаллизации. Оба этих процесса обратимы, что вытекает из обратимости деформации (обра-

тимость проверялась по совпадению плотности и кривых растяжения образцов до и после опыта).

Из сравнения рис. 4, б и в можно заключить, что термообработка волокна при более высокой температуре (100° для волокна В) приводит к увеличению изменения внутренней энергии и модуля упругости волокна, не меняя механизма растяжения. Это, по-видимому, объясняется увеличением степени кристалличности при повышении температуры отжига волокна [5].

Итак, мы видим, что возвращающая сила, возникающая при растяжении воздушно-сухого волокна, обусловлена почти полностью уменьшением энтропии. Этот факт указывает, в частности, на то, что поливинилспиртовое волокно, вытянутое в 5,9 раза, находится в состоянии, далеком от состояния предельно вытянутого волокна. Очевидно, что предельно вытянутое волокно, даже содержащее влагу, не показывало бы существенного уменьшения энтропии при деформации. Действительно, получены поливинилспиртовые волокна, обладающие значительно большей прочностью — 110—130 кГ/мм² [12, 13], а следовательно, и большей ориентацией, чем изученные в данной работе волокна, прочность которых не превышала 80 кГ/мм².

Выводы

1. Изучены термодинамика деформации и линейное тепловое расширение ориентированных воздушно-сухого и сухих поливинилспиртовых волокон, предварительно вытянутых в 5,9 раза.

2. Найдено, что при растяжении воздушно-сухого волокна уменьшается его энтропия; внутренняя энергия изменяется незначительно. Наоборот, при растяжении сухих волокон возвращающая сила обязана исключительно увеличению внутренней энергии.

3. При расчете изменения энтропии и внутренней энергии при растяжении учтена анизотропия волокон. Для исследованных волокон величина поправки на анизотропию не выходит за пределы ошибки в определении энтропийной и энергетической составляющих.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, Ю. А. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1116, 1964.
2. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1120, 1964.
3. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 629, 1965.
4. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., 7, 945, 1965.
5. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Физика твердого тела, 6, 1333, 1964.
6. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. I, II, Изд. АН СССР, 1960.
7. Э. И. Барг, Н. Н. Мельтева, Докл. АН СССР, 92, 307, 1953.
8. В. В. Гузев, Ю. М. Малинский, Заводск. лаб., 1963, № 11, 1373.
9. С. А. Й. Ноэве, Р. Й. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6523, 1958.
10. Н. Абе, W. Prins, J. Polymer Sci., C2, 527, 1963.
11. К. Е. Переялкин, В. И. Рабинович, Химич. волокна, 1964, № 3, 11.
12. А. И. Мес, Л. А. Вольф, Г. Н. Афанасьева, Химич. волокна, 1963, № 3, 18.
13. Г. Н. Афанасьева, Л. А. Вольф, А. И. Мес, В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Л. П. Милькова, Химич. волокна, 1963, № 5, 16.

STUDY OF THERMODYNAMICS OF DEFORMATION OF ORIENTED POLYVINYLALKOHOL FIBERS

Yu. M. Malinskii, V. V. Guseev, V. A. Kargin

Summary

It was studied the thermodynamics of polyvinylalcohol fibers of two types (air-dry and dry) preliminary drawn to 5,9 times. The elasticity of air-dry fiber at 20—40° С was shown to be of an entropy nature. Elimination of moisture qualitatively changes the nature of elasticity — the stretching of fiber is accompanied only by the increase of internal energy.

The linear thermal expansion of the fibers was studied. The anisotropy of fibers was taken into account at calculation of the thermodynamic quantities at fiber deformation.