

УДК 661.728:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОЕМКОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН*Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов*

Все довольно многочисленные работы в области измерения теплоемкости полимеров, посвященные изучению фазовых переходов, определению температур и теплот плавления и стеклования, проводили на кристаллизующихся полимерах. Систематические исследования в области измерения температурной зависимости теплоемкости целлюлозы и волокон на ее основе отсутствуют.

Помимо чисто методических затруднений, возникающих при измерении теплоемкости высокогидрофильных целлюлозных волокон, высокая температура стеклования целлюлозы, превышая температуру ее разложения, не дает возможности использовать данные теплоемкости для определения фазовых переходов (прямое назначение метода). Однако это не исключает использования метода для изучения структурных особенностей полимера. Это положение, в частности, подтверждается результатами измерений истинной теплоемкости (C_p) целлюлозных волокон при комнатной температуре, полученных нами ранее [1]. Заметные различия в значениях теплоемкости различных видов целлюлозных волокон от невытянутого вискозного волокна до природного волокна рами хорошо согласуются с представлениями о подвижности молекулярных цепей. Например, волокну рами, обладающему наибольшей энергией межмолекулярного взаимодействия, отвечает минимальное значение теплоемкости, а невытянутому волокну — максимальное.

Различия в степени гибкости молекулярных цепей по данным теплоемкости хорошо выявляются для некристаллизующихся полимеров, а для кристаллических полимеров очень малы.

В отличие от целлюлозных волокон, расхождение между значениями истинной теплоемкости невытянутого и вытянутого волокон поликаапропамида составляет всего 1%, что характерно и для других синтетических волокон.

На основании совместного рассмотрения результатов изучения зависимости теплоемкости целлюлозных волокон от содержания в них влаги и теплот растворения показано, что гидратцеллюлозные волокна под действием влаги не кристаллизуются, и их фазовое состояние сохраняется аморфным. Дальнейшим продолжением исследований в этой области является определение температурной зависимости теплоемкости. Результаты измерений должны позволить установить характер структурных изменений, происходящих в волокнах при повышенных температурах и, конечно, обнаружить фазовые переходы, если таковые будут иметь место.

Экспериментальная часть и результаты измерений

Для определения средней теплоемкости использован метод смешения. Он заключается в том, что предварительно нагретое вещество вносится в калориметр, имеющий строго постоянную начальную температуру, и затем определяется подъем температуры в калориметре. В соответствии с этим установка для определения средней теплоемкости состоит из калориметра и блока для нагревания образцов. В работе использован адиабатический калориметр конструкции Скуратова. В качестве калориметра служил конический блок из красной меди весом 700 г. На боковой поверхности блока навит нагреватель (константовая проволока с сопротивлением 10 см) и укреплены спаи дифференциальной термопары (медь — константан). Отклонения от адиабатичности регистрировали при помощи зеркального гальванометра. Тепловое значение калориметра, определенное методом нагрева электрическим током, равнялось 73,26 кал/град. Максимальная ошибка определения теплового значения калориметра не превышала $\pm 0,1\text{--}0,15\%$.

Существенной особенностью установки является конструкция блока для нагревания образцов (рис. 1). Он представляет собой металлический цилиндр с центральным сквозным отверстием, прикрытым с обеих сторон тефлоновыми крышками. Между наружной и внутренней стенками блока навит нагреватель из никромовой проволоки. Наружная стена блока изолирована от нагревателя асбестовой прокладкой. Измерение температуры ампулы имеет свои отличия. Использование ртутно-стеклянных термометров из-за большого градиента температуры по высоте блока не обеспечивает требуемой точности. Непосредственное измерение температуры ампулы, например при помощи впаянных в нее термошар, представляет большие экспериментальные затруднения, так как ампула с веществом во время опыта сбрасывается в калориметр. Для преодоления этих затруднений исследуемую ампулу с веществом плотно вставляли в медный цилиндр, укрепленный при помощи металлических пластинок к верхней крышке. Благодаря этому значительно уменьшается перепад температур в зоне нахождения ампулы. О температуре ампулы судили по температуре медного цилиндра, которую измеряли при помощи никелевого термометра сопротивления, навитого на его боковой поверхности ($R^{25} = 300 \text{ ом}$). Предварительно производили тщательную градуировку термометра сопротивления по ртутно-стеклянному термометру через каждые 10° . Для каждой температуры принимали среднее значение сопротивления и строили калибровочную кривую. Сопротивление термометра измеряли мостом МВУ-49 с точностью $\pm 0,01 \text{ ома}$, что соответствует $\pm 0,05^\circ$. Стеклянная ампула имела точно такую же коническую форму, как и углубление в калориметре. Для получения воспроизводимых результатов необходимо зазор между ампулой и стенкой калориметра сохранять строго постоянным. Отклонение на $0,5 \text{ мм}$ уже приводит к искалечению результатов. Ввиду этого стеклянные ампулы изготавливали по графитовому шаблону с допуском $\pm 0,1 \text{ мм}$. Важным элементом в работе являлось перенесение ампулы с веществом из блока в калориметр. Расстояние между блоком и калориметром во всех опытах было одинаковым. Температуру блока поддерживали постоянной путем тонкой регулировки напряжения, подаваемого на концы нагревателя через стабилизатор. Точную установку температуры блока осуществляли при помощи двух ЛАГРов. Предварительно производили измерение теплового значения пустой ампулы, которое учитывает возникающие при сбрасывании ампулы в калориметр неизбежные потери тепла. Так как перед проведением опыта ампулы с веществом напаивали на вакуумную установку для тщательного удаления воздуха и влаги, то можно полагать, что потери тепла при сбрасывании ампулы в калориметр происходят только за счет стекла ампулы. Это означает, что измеренные значения средней теплоемкости стекла ампул являются кажущимися. С целью уточнения значений средней теплоемкости

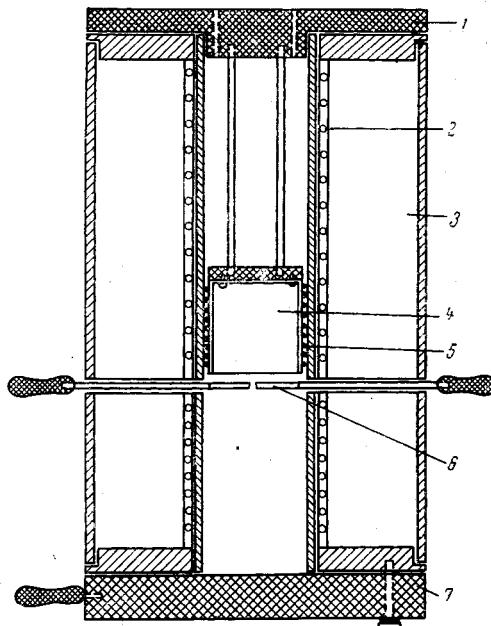


Рис. 1. Блок для нагревания образцов:
1 и 7 — верхняя и нижняя тефлоновые крышки;
2 — нагреватель; 3 — стена блока; 4 — медный чехол;
5 — термометр сопротивления; 6 — держатель ампулы

сти, измеряли ампулы с веществом различного веса в интервале от 29 до 190°. В пределах ошибок опыта полученные значения достаточно хорошо совпадали между собой.

Значения теплоемкости для промежуточных температур находили интерполяцией на графике зависимости теплоемкости от температуры. Теплоемкость вещества рассчитывали по разности между количеством теплоты, внесенной в калориметр ампулой с веществом, и пустой нагретой ампулой. Для проверки работы калориметрической установки были проведены измерения средней теплоемкости Al_2O_3 , для которой в литературе имеются точные значения. Ошибка измерений теплосодержания ампулы с веществом не превышала $\pm 0,2\%$. Поскольку теплосодержание стеклянной ампулы составляет не менее $2/3$ от общего теплового эффекта, ошибка при пересчете значений теплосодержания на волокно увеличивалась до $\pm 0,5$ — $0,8\%$.

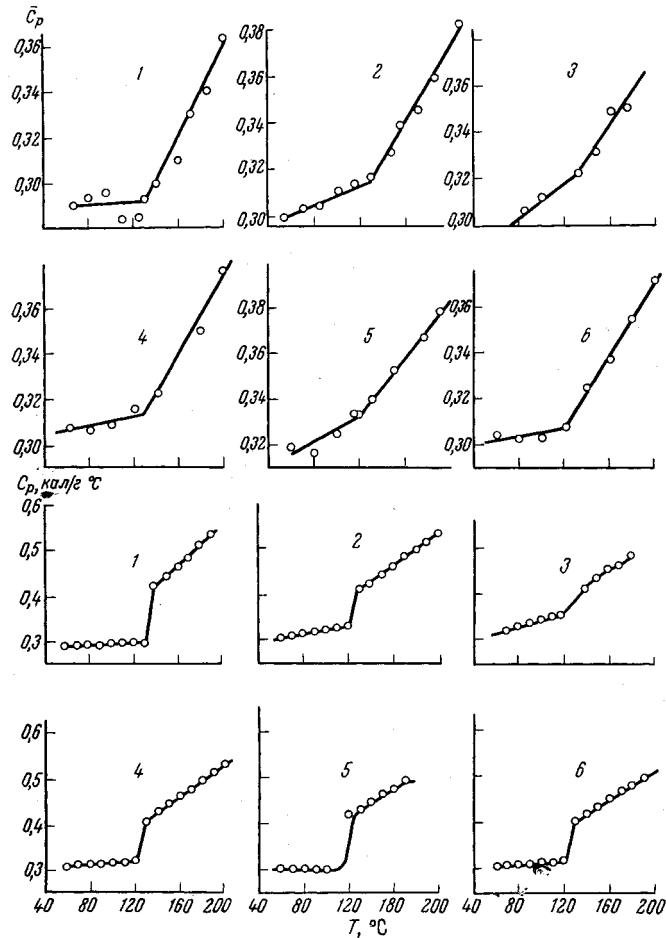


Рис. 2. Зависимость средней (\bar{C}_p) и истинной теплоемкости (C_p , кал/г·°С) от температуры:

1 — природное волокно рами; 2 — сверхпрочное высокомодульное гидратцеллюзное волокно, полученное из ацетилцеллюзы; 3 — сверхпрочное высокомодульное гидратцеллюзное волокно; 4 и 5 — высокопрочные вискозные волокна кордного метода получения; 6 — невытянутое вискозное волокно кордного метода получения

Объектами исследования служили следующие образцы целлюлозных волокон: природное волокно рами (образец 1), сверхпрочное высокомодульное гидратцеллюзное волокно, полученное из ацетилцеллюзы (образец 2), сверхпрочное высокомодульное гидратцеллюзное волокно (образец 3), высокопрочные вискозные волокна кордного метода получения* (образцы 4 и 5), невытянутое вискозное волокно кордного метода получения (образец 6).

Для отнесения значений теплоемкости к сухому волокну вводили поправку на количество влаги, удаленной из образца в процессе сушки на вакуумной установке.

* Образцы 4 и 5 отличаются технологическим режимом получения и соответственно физико-механическими свойствами.

Результаты измерений средней теплоемкости приведены на рис. 2.

Поскольку на рис. 2 приведены экспериментальные значения средней теплоемкости, мы не указываем исходных данных для расчета этой величины. Лишь с целью иллюстрации измеряемых величин тепловых эффектов в табл. 1 приводятся данные измерений для образца 4. Они являются типичными для остальных исследуемых образцов.

Проведенные по экспериментальным точкам усредненные кривые в области 60—190° практически выражаются двумя прямолинейными участ-

Таблица 1

Средние значения теплоемкости волокна (образец 4)

Температура, °C	Общий тепловой эффект, кал	Тепловой эффект, гнесенный волокном, кал	Теплоемкость, кал/г·град	Температура, °C	Общий тепловой эффект, кал	Тепловой эффект, гнесенный волокном, кал	Теплоемкость, кал/г·град
40,8	10,27	4,94	0,295	139,6	65,42	32,86	0,328
60,6	20,95	10,45	0,306	160,1	78,91	40,63	0,341
80,5	31,46	15,25	0,307	180,0	91,86	47,71	0,350
100,5	42,66	21,06	0,309	193,0	107,69	57,43	0,376
120,4	54,07	26,96	0,316				

ками, точка пересечения которых для большинства исследованных волокон находится, примерно, при 120—130°. Поэтому в аналитической форме кривые изменения теплоемкости от температуры могли быть выражены уравнением: $C_p = A + Bt$, где t — температура, °C. Значения коэффициентов А и В обоих участков кривой даны в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов А и В

Образец	Температурный интервал	А	В	Образец	Температурный интервал	А	В
1	60—130	0,29	$3,6 \cdot 10^{-5}$	4	60—120	0,30	$8,9 \cdot 10^{-5}$
	140—200	0,15	$10 \cdot 10^{-4}$			0,20	$8,7 \cdot 10^{-4}$
2	60—120	0,29	$1,7 \cdot 10^{-4}$	5	60—100	0,30	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	130—200	0,20	$8,7 \cdot 10^{-4}$		110—190	0,26	$6,1 \cdot 10^{-4}$
3	60—130	0,27	$3,7 \cdot 10^{-4}$	6	60—120	0,30	$8,3 \cdot 10^{-5}$
	140—180	0,22	$7,5 \cdot 10^{-4}$		130—200	0,21	$8,6 \cdot 10^{-4}$

Из полученных данных были рассчитаны значения истинной теплоемкости, используя зависимость $\bar{C}_p(T_2 - T_1) = C_p dT$ (рис. 2). Как видно из рис. 2, здесь еще более резко проявляется наличие точки перегиба при 120—130°. Появление точек перегиба при 120—130° неожиданно и впервые обнаружено, поскольку при термографических исследованиях было показано отсутствие каких-либо фазовых переходов при нагревании целлюлозы до 200°. Возможное объяснение этого факта за счет удаления влаги, что наблюдается в области 90—110°, в данном случае неприемлемо, так как образцы волокон перед измерениями были тщательно высушены на вакуумной установке и находились в запаянной ампуле.

Расхождение данных измерения теплоемкости с результатами термического анализа, по-видимому, можно объяснить недостаточной чувствительностью последнего, так как этот переход в целлюлозных волокнах не сопровождается заметными энергетическими изменениями. Можно с уверенностью полагать, что точки перегиба на кривых температурной зависимости теплоемкости волокон обусловлены протеканием в них физических процессов, в основном чисто энтропийного характера, связанные с изменением подвижности молекулярных цепей. В подтверждение этого на рис. 3 для исследованных волокон приведена зависимость теплосодержа-

ния от температуры. Как видно, значения тепловых эффектов при температурах, отвечающих точкам перегиба, близки к нулю. При рассмотрении температурных переходов в полимерах, связанных с изменением гибкости молекулярных цепей, более наглядно результаты измерений представить в виде $C_p/T = f(T)$ (T — абсолютная температура).

Величина C_p/T является температурным коэффициентом энтропии и поэтому более непосредственно должна отражать изменения в гибкости молекулярных цепей. Впервые этот метод был применен для изучения

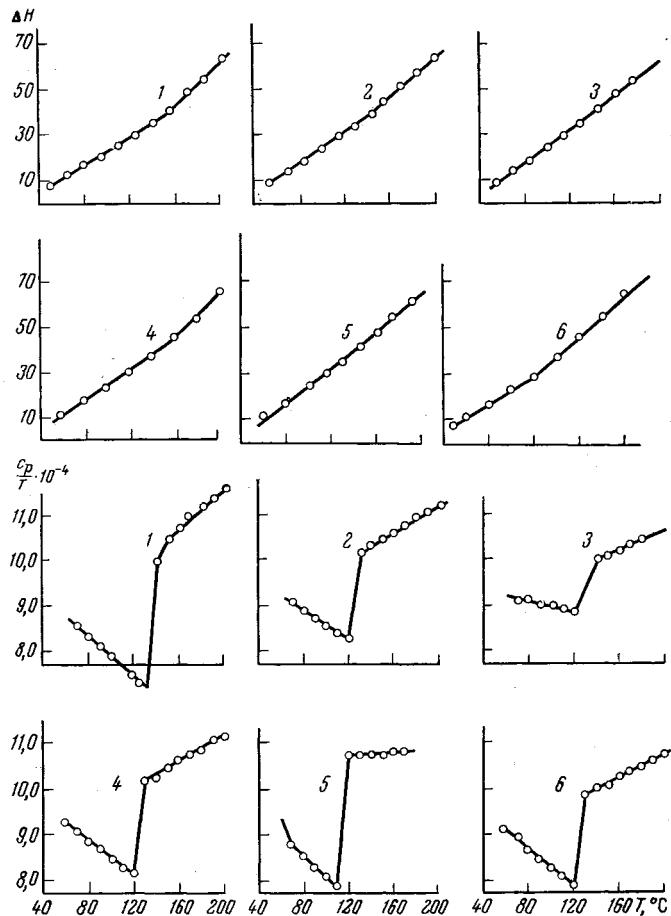


Рис. 3. Зависимости теплосодержания (ΔH) и C_p/T от температуры (обозначение кривых см. рис. 2)

стеклообразного состояния полимеров и определения температуры стеклования [2]. Вблизи температуры стеклования величина C_p/T в зависимости от приращения C_p сохраняется постоянной или уменьшается, а затем резко возрастает.

Для исследованных волокон графики зависимости $C_p/T(T)$ приведены на рис. 3, на котором особенно видны точки перегиба при 120—125°.

Обсуждение результатов

Переходы на кривой $C_p = f(T)$ или $C_p/T = f(T)$ с формальной точки зрения аналогичны переходам, которые имеют место на кривых при стекловании полимеров. Температура стеклования целлюлозы ранее была определена [3] путем экстраполяции кривой температурной зависимости деформации на нулевое содержание пластификатора. Определенная таким

образом температура стеклования оказалась равной 290° , что намного превосходит температуру, отвечающую точке перегиба на кривых $C_p(T)$ или $C_p/T(T)$. Несомненно, что точки перегиба на кривых температурной зависимости деформации и теплоемкости должны быть обусловлены изменением подвижности молекулярных цепей (их сегментов) или агрегатов (надмолекулярных структурных элементов). Различие между ними заключается в механизме и интенсивности этого процесса. Следует предположить, что более высокой температуре стеклования целлюлозы (290°) отвечает подвижность молекулярных цепей или их сегментов, а температурная зависимость теплоемкости волокон в интервале температур до 120° характеризует подвижность надмолекулярных структурных элементов. Хорошо известно, что стеклообразное состояние структуры наиболее характерно для жесткоцепных полимеров. Экспериментальные исследования подтверждают, что именно у этих полимеров наблюдается несколько точек стеклования. Например, К и показано [4], что на кривых нагревания полиэтилентерефталата наблюдается, по крайней мере, две характерных для стеклования точки перегиба при 70 и 100° , которые, по терминологии автора, соответственно определяют температуры стеклования и холодной кристаллизации. По своей физической сущности оба процесса идентичны, отличаясь только степенью изменения подвижности молекулярных цепей или их агрегатов при данной температуре. Исходя из предложенного Биман [5] соотношения $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}} \sim 0,5$ для гибких полимеров и $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}} \sim \sim 0,7$ для жесткоцепных полимеров, была определена температура плавления полиэтилентерефталата для температуры стеклования 100° . Полученное значение $T_{\text{пл}} = 260^\circ$ хорошо согласуется с экспериментальным значением, найденным К. Отсюда следует, что первая температура стеклования при 70° наблюдается при стеклообразном состоянии структуры.

Наличие нескольких температур стеклования у политетрафторэтилена при -93° , 21° и 127° было установлено [6] на основании изучения коэффициентов термического расширения. В еще более заметной степени аналогичное явление должно наблюдаться у целлюлозы, для которой, по-видимому, должно быть характерно наличие, по крайней мере, двух температур стеклования.

Причем, первая из них, отвечающая значительно более низкой температуре, по-видимому, должна соответствовать подвижности полимера на надмолекулярном, а вторая на молекулярном уровне, допуская при этом, что в первом случае это относится к изменению межмолекулярного взаимодействия на поверхности надмолекулярных агрегатов и должно соответствовать значительно меньшим приращениям величины теплоемкости, чем во втором случае. Общепринятая точка зрения, что в стеклообразном состоянии не должно проявляться каких-либо заметных изменений в подвижности структурных элементов при воздействии температуры или внешних усилий, является ошибочной. Это находится в соответствии со сравнительно давно открытым [7] явлением резкого изменения деформационных свойств волокон в стеклообразном состоянии, названным вынужденной эластичностью. С повышением температуры предельная величина напряжения в волокнах в точке перехода уменьшается. Принципиально новым является появление вынужденной эластичности в застеклованных волокнах при воздействии температуры, а не напряжения. Обнаруженное явление — повышение подвижности структурных элементов в целлюлозных волокнах при 120° должно оказывать определенное влияние на их физико-механические свойства и, вероятно, прежде всего на их усталостные свойства. В области температур до 120° в целлюлозных волокнах должны проявляться вынужденно-эластические свойства. Интересно отметить, что использование эмпирического отношения $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}} = 0,7$ приводит к значению $T_{\text{пл}}$ целлюлозы $T_{\text{ст}}/T_{\text{пл}} = 290^\circ$, что отвечает второй температуре стеклования, определенной в работе [3]. Поскольку целлюлозные волокна являются аморфными, более правильно это отношение переписать в

виде $T_{стп}/T_{стп} = 0,7$. Применение этого отношения для различных точек стеклования аморфных полимеров вполне обоснованно, если учесть, что процессы плавления и стеклования определяются одними и теми же факторами — энергией межмолекулярного взаимодействия и гибкостью молекулярных цепей. Для аморфных полимеров, в частности целлюлозных волокон, оно должно соблюдаться в том случае, когда при $T_{стп}$ происходят глубокие структурные изменения, по интенсивности приближающиеся к тем, которые могли бы наблюдаться при плавлении. Совпадение экспериментального значения $T_{стп}$ с расчетным позволяет утверждать, что в области второй температуры стеклования (290°) должны происходить глубокие структурные изменения с разрушением надмолекулярных структурных элементов и конформационными изменениями в молекулах полимера.

В работе установлено, что независимо от структурных особенностей характер температурной зависимости теплоемкости целлюлозных волокон от рами до невытянутого волокна практически одинаковый, что еще раз указывает на их идентичное аморфное состояние. Незначительные различия в характере кривых отдельных образцов волокон не могут играть существенной роли при обсуждении результатов измерений, поскольку основное положение — наличие одной точки перегиба, обусловленной чисто энтропийными причинами, наблюдается на всех исследованных образцах.

Выводы

1. Разработана методика определения средней теплоемкости целлюлозных волокон в интервале $60—200^\circ$.

2. На основании результатов измерения средней теплоемкости рассчитаны значения истинной теплоемкости (C_p) и температурного коэффициента энтропии (C_p/T).

3. У всех исследованных волокон на кривых зависимостей $C_p(T)$; $C_p(T)$ и $C_p/T(T)$ наблюдается точка перегиба в интервале $120—125^\circ$.

4. Точки перегиба на кривых температурной зависимости теплоемкости связаны с изменением гибкости молекулярных цепей и носят чисто энтропийный характер.

5. Идентичный характер кривых $C_p(T)$ указывает на одинаковое аморфное состояние целлюлозных волокон различного происхождения.

6. Для изучения тонких структурных отличий между образцами целлюлозных волокон более целесообразно проводить изучение зависимости теплоемкости целлюлозных волокон от содержания низкомолекулярных веществ и условий предварительной обработки волокон активными реагентами.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
11 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 4, 230, 1962.
2. M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4774, 1955.
3. В. А. Каггин, П. В. Козлов, Ван Нан-Чай, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
4. R. Ke, Newer Methods of Polymer Characterization (монография), N. Y., 1964, стр. 389.
5. R. G. Beaumann, J. Polymer Sci., 9, 470, 1952.
6. A. Araki, J. Appl. Polymer Sci., 9, 421, 1965.
7. А. П. Александров, Тр. первой и второй конференций по высокомолекулярным соединениям, 1945, стр. 49; Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физ., 21, 217, 1951.

STUDY OF TEMPERATURE DEPENDENCE OF HEAT CAPACITY OF CELLULOSE FIBERS

E. Z. Fainberg, N. V. Mikhailov

Summary

Technique of measurements of average heat capacity of different hydride cellulose fibers and native rami cellulose at temperatures $60—200^\circ\text{C}$ has been developed. The true heat capacity and entropy temperature coefficients have been measured. The plots heat capacity temperature dependences for all fibers are linear from 60 to 120°C and from 120 to 200°C that indicates their similar phase state.