

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1967

УДК 678.675:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАПРОНОВЫХ ВОЛОКОН *

М. П. Носов

Способность полимеров деформироваться под действием приложенного напряжения в различных температурных условиях широко изучается при помощи термомеханического метода [1—5]. Термомеханическая кривая является источником обширной информации о состоянии и физических свойствах полимеров. Регистрируемые с помощью этого метода температурные области физических переходов сильно зависят от структуры полимера, строения макромолекул, наличия наполнителей или пластификаторов, длины цепей и др. [6—10]. Как правило, изменения этих факторов вызывают смещения областей температурных переходов. При ориентационной вытяжке капроновых волокон совместно протекают различные физические процессы, приводящие к существенному изменению их физико-механических свойств. Вследствие этого изучение процесса ориентационной вытяжки капроновых волокон при помощи термомеханического метода представляет существенный интерес. В этой работе представлены экспериментальные данные по изменению термомеханических свойств капроновых волокон различных степеней вытяжки.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Термомеханические свойства волокон исследовали на приборе, разработанном Киевским филиалом ВНИИВа [11]. Принципиально прибор не отличается от описанного в работе [12], в нем несколько переделаны лишь блок записи и развертка деформации образца.

На рис. 1 показаны термомеханические кривые капроновых нитей разной степени вытяжки (для всех образцов температура вытяжки составляла 180°). Нагрузка на нить составляла 20% разрывной прочности. Как видно из рис. 1, формы термомеханических кривых заметно различаются для образцов с разной степенью вытяжки. Чем больше ориентация волокна, тем шире температурная область малых деформаций. Эта область в основном характеризует высокоэластичное состояние полимера. Действительно, если снять нагрузку, то образец волокна почти полностью восстанавливается до исходной длины.

На рис. 2 представлено изменение температур размягчения (T_p) и обрыва ($T_{обр}$) в зависимости от степени вытяжки. (λ) находится из рис. 1 как абсцисса точки пересечения двух касательных к наклонным участкам (начальному и конечному) термомеханической кривой. Температура размягчения монотонно повышается с ростом степени вытяжки (λ).

Физический смысл изменения $T_p = f(\lambda)$ может быть объяснен действием двух факторов.

1. Как известно [13, 14], в твердых полиамидах реализуются практически все водородные связи. В ИК-спектрах полиамидных волокон не на-

* В эксперименте принимали участие З. П. Моряковская и Г. А. Чеблина.

блюдается поглощения при частоте 3420 см^{-1} , соответствующей свободным колебаниям групп NH . Однако не все связи равнозначны энергетически (энергия диссоциации водородной связи, образованной амидными группами, колебается от 3 до 7 ккал/моль). Естественно, что в неориентированных и слабо ориентированных волокнах, имеющих малую глубину кристаллизации и содержащих преимущественно кристаллиты псевдогексагональной модификации, в которых макромолекулы имеют спиральную конформацию, будут преобладать «слабые» водородные связи, что соответствующим образом скажется на T_p .

2. В слабоориентированных волокнах лишь немногие области построены по принципу плотнейшей упаковки, поэтому плотность изотропных и слабоориентирован-

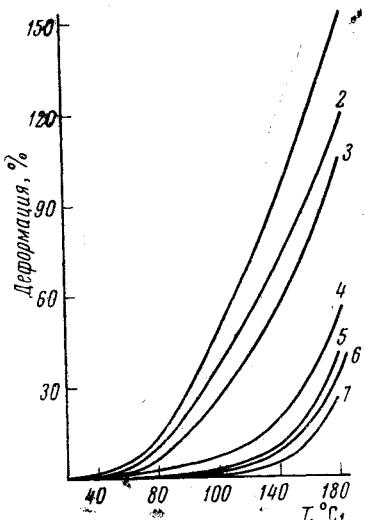


Рис. 1

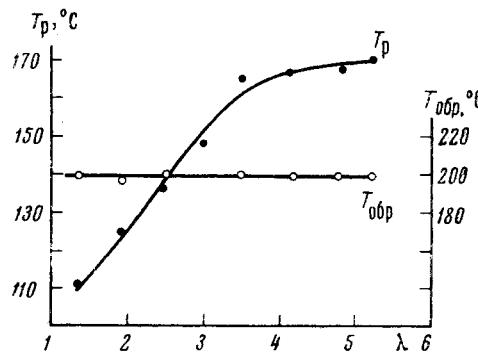


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханические кривые капроновых нитей разной степени вытяжки

Степень вытяжки λ : 1 — 1,3; 2 — 1,8; 3 — 2,5; 4 — 3,5; 5 — 4,2; 6 — 4,69; 7 — 5,26

Рис. 2. Влияние вытяжки (λ) на изменение температуры размягчения T_p и обрыва $T_{обр}$ капроновых нитей

ных волокон существенно ниже плотности высокоориентированного полимера (плотность кристаллитов псевдогексагональной формы, вычисленная из элементарной ячейки, составляет 1,13, а плотность кристаллитов моноклинной формы — 1,23; плотность аморфных промежутков по данным работы [15] равна 1,09).

Ясно, что в слабоориентированных волокнах число водородных связей в единице объема, вследствие «рыхлости» структуры, будет ниже, чем в более плотных волокнах, и будет возрастать при кристаллизации и ориентации волокна. Это подтверждается, в частности, данными по увеличению плотности и числа кристаллитов моноклинной формы по мере вытягивания капроновых волокон [16]. Отмеченное явление также находит отражение в изменении T_p от степени вытяжки.

Если сравнить изменение $T_p = f(\lambda)$ и $\Delta n = f(\lambda)$ (где Δn — двойное лучепреломление волокна), то можно заметить, что зависимость $T_p = f(\Delta n)$ имеет линейный характер (рис. 3). Такая связь позволяет трактовать смысл T_p (по аналогии с Δn) как среднестатистическую меру энергии когезии. Таким образом, для случая полиамидных волокон среднестатистическая мера энергии когезии линейно возрастает со среднемолекулярной ориентацией. Однако этот вывод нельзя распространить на полимеры, не обладающие сильным межмолекулярным взаимодействием. В том случае, когда T_p ориентированного полимера несущественно отличается от T_p изотропного полимера, линейной корреляции $T_p = (\Delta n)$ может и не быть. Как оказалось, $T_{обр}$ волокон не зависит от степени вытяжки или от среднемолекулярной ориентации. Поскольку в области темпе-

ратуре около $T_{\text{обр}}$ происходит плавление и разрушение кристаллитов, то из отмеченного факта постоянства $T_{\text{обр}}$ при разных λ и увеличении степени кристалличности с вытяжкой [17] вытекает, что разрушение капронового волокна при высоких температурах не зависит от степени его кристалличности.

$T_{\text{обр}}$ является истинной температурой плавления волокна, находящегося под напряжением σ . Вследствие действия напряжения общая энергия разрушения волокна уменьшается на величину $\gamma\sigma$, что следует из уравнения Журкова:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}}. \quad (1)$$

При $\sigma = 0$ и $T = T_0$ (температуре плавления волокна при давлении, равном 1 атм) долговечность волокна τ стремится к нулю. При некотором на-

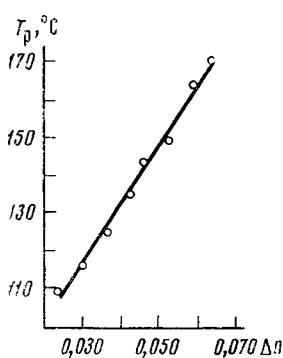


Рис. 3

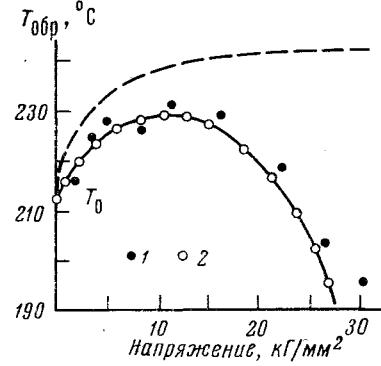


Рис. 4

Рис. 3. Связь между T_p и двойным лучепреломлением Δn

Рис. 4. Влияние напряжения на температуру обрыва $T_{\text{обр}}$ капроновой нити:

1 — экспериментальные данные; 2 — вычислено по уравнению (10)

пражении σ и некоторой $T_{\text{обр}}$, соответствующей плавлению и мгновенному обрыву волокна, долговечность τ также стремится к нулю.

Если учесть, что в области высоких температур долговечность очень слабо зависит от напряжения, в первом приближении можно написать:

$$\frac{U_0}{\tau_0 e^{kT_0}} = \frac{U_0 - \gamma\sigma}{\tau_0 e^{kT_{\text{обр}}}} \quad (2)$$

или, приравнивая показатели степени, имеем:

$$T_{\text{обр}}/T_0 = 1 - \gamma\sigma/U_0. \quad (3)$$

Из последнего уравнения следует, что внешнее напряжение будет понижать температуру обрыва волокна пропорционально величине действующего напряжения (при условии, что структурно-чувствительный коэффициент γ будет сохраняться постоянным) в процессе опыта.

Как показывает эксперимент, зависимость между $T_{\text{обр}}$ и напряжением является более сложной. На рис. 4 показано изменение $T_{\text{обр}} = f(\sigma)$ для капронового корда, состоящего из высокоориентированных волокон. Окисление корда при высоких температурах предотвращалось введением в капроновое волокно 0,5% ди-β-нафтилпарафенилендиамина и испытанием в атмосфере азота.

Как видно из рис. 4, увеличение напряжения до $\sim 12 \text{ кГ/мм}^2$ вызывает рост $T_{\text{обр}}$, которая оказывается выше T_0 на довольно большую величину $\approx 15-18^\circ$. При дальнейшем увеличении σ температура обрыва резко снижается. Такой характер зависимости $T_{\text{обр}} = f(\sigma)$ связан не только с

влиянием напряжения на энергию активации процесса разрыва (падающая ветвь кривой), но и с влиянием напряжения на кинетику фазового перехода твердый полимер — расплав (восходящая часть кривой).

Таким образом действующее напряжение оказывает двойственное влияние на $T_{\text{обр}}$ волокна.

1. Действующее напряжение проявляется аналогично внешнему давлению на полимер. Увеличение напряжения эквивалентно увеличению внешнего давления, которое как хорошо известно, оказывает определенное влияние на температуру фазового перехода твердое тело — жидкость. Для тел с меньшим удельным объемом в твердой фазе, чем в жидкой, увеличение давления смещает точку фазового перехода в сторону более высоких температур. Это смещение легко рассчитать по уравнению Клайперона — Клаузиуса (заменив давление P на напряжение σ)

$$dT/d\sigma = T \Delta v / \Delta Q, \quad (4)$$

где T — абсолютная температура плавления (для $\sigma = 1 \text{ atm}$); Δv — разность удельных объемов жидкой и твердой фазы; ΔQ — скрытая теплота плавления.

Принимая для капронового волокна $T_{\text{пл}} = 488^\circ \text{K}$, $v_{\text{тв}} = 1 : 1,14 = 0,88 \text{ см}^3/\text{г}$; $v_{\text{расп}} = 1 : 1,09 = 0,92 \text{ см}^3/\text{г}$, тогда $\Delta v = 0,92 - 0,88 = +0,04 \text{ см}^3/\text{г}$ (объем при плавлении волокна увеличивается); $\Delta Q = 12,5 \text{ кал}/\text{г}$, получаем: $dT/d\sigma = +1,57 \text{ град}\cdot\text{см}^3/\text{кал}$ или $0,037 \text{ град}/\text{атм}$.

Таким образом, увеличение напряжения на $0,01 \text{ кГ}/\text{мм}^2$ увеличивает $T_{\text{обр}}$ поликарбоната на $0,037$ градуса.

2. Однако рост напряжения будет приводить к повышению $T_{\text{обр}}$ до тех пор, пока величина напряжений недостаточно велика для заметного уменьшения энергии активации процесса разрыва. После достижения некоторого критического значения $\sigma_{\text{опт}}$, дальнейшее увеличение напряжения будет приводить не к повышению, а к понижению $T_{\text{обр}}$. Действительное значение $T_{\text{обр}}$ устанавливается за счет компромисса между этими двумя процессами.

Рассчитанное значение $dT/d\sigma$ характеризует начальную скорость изменения $T_{\text{пл}} = f(\sigma)$ для точки $\sigma = 0$. Как известно, величина dP/dT (P — внешнее давление) сильно зависит от давления. В опытах Баера и Кардоса [18] по измерению $T_{\text{пл}}$ различных полиолефинов в области давлений до 3000 atm было найдено, что значение dP/dT монотонно увеличивается по степенной кривой с ростом давления. Уже при 2000 atm величина dP/dT для полипропилена превышала начальное значение (при 1 atm) почти в 5 раз. Для всех исследованных полиолефинов это увеличение было обусловлено, в основном, снижением разности удельных объемов Δv , т. е. увеличением плотности расплавов.

Такая связь dP/dT с давлением объясняет многочисленные результаты по изменению $T_{\text{пл}}$. В опытах на низкомолекулярных веществах [19], на полиэтилене [20], на различных полиолефинах [18] было найдено, что для подавляющего большинства исследованных веществ температура плавления непрерывно увеличивается с повышением давления с постоянной уменьшающейся скоростью.

Для расчета изменения температуры фазового перехода с давлением необходимо учесть влияние давления на скрытую теплоту плавления. Скрытая теплота плавления полимера может быть рассчитана из известного соотношения:

$$\Delta Q = T_{\text{пл}} \cdot \Delta S_{\text{пл}}, \quad (5)$$

где ΔQ — скрытая теплота плавления; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления; $\Delta S_{\text{пл}}$ — энтропия плавления. Для полимеров:

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta S_v + \Delta S_k, \quad (6)$$

где ΔS_v — изменение энтропии, связанное с увеличением объема тела при

плавлении; ΔS_k — изменение энтропии, обусловленное увеличением числа конформаций макромолекулы при переходе из твердого состояния в жидкое.

Объемная энтропия связана с изменением объема системы при плавлении соотношениями [21—23]:

$$\Delta S_v = \left(\frac{dP}{dT} \right)_v \cdot \Delta v_{пл}, \quad (7)$$

где $\Delta v_{пл}$ — изменение объема при плавлении. Величину ΔS_v можно найти, зная коэффициент теплового расширения (α), объемную сжимаемость (β), модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (μ) из уравнения [24]:

$$\Delta S_v = (\alpha/\beta) \Delta v_{пл} = (aE\Delta v_{пл}/3) \left(\frac{1}{1-2\mu} \right). \quad (8)$$

Для расчета конфигурационной энтропии Киршенбаум [25] предложил следующее выражение:

$$\Delta S_k = 1,8n + \sum_0^m R \ln N_c, \quad (9)$$

где n — число связей С—С на повторяющееся звено в скелетной цепи; m — число других связей (например, С—Н, О=С—N) на повторяющееся звено в скелетной цепи; N_c — число стабильных конформаций этих связей.

В детальном исследовании группы полиолефинов [18] было найдено, что объемная энтропия уменьшается с давлением гораздо сильнее, чем возрастает конфигурационная энтропия (жидкость имеет сильную сжимаемость), в результате чего энтропия плавления уменьшается. Эти данные согласуются с представлениями Френкеля [26] о том, что под давлением жидкость может оказаться более упорядоченной, чем твердое тело.

При дальнейшем увеличении давления конфигурационная энтропия возрастает, в то время как объемная энтропия уменьшается незначительно. На зависимости $\Delta S_{пл} = f(P)$ появляется минимум, который объясняется противоположным вкладом ΔS_v и ΔS_k . С другой стороны, для ряда полимеров, например, для полизтилена, изменение $\Delta S_{пл} = f(P)$ имеет монотонно возрастающий характер, что говорит о том, что изменение ΔS_v с давлением мало по сравнению с возрастанием ΔS_k .

Было показано [18], что температурная область плавления полимеров увеличивается с повышением давления. Эти факты говорят о том, что плавление полимеров под напряжением является сложным процессом, и величина температурной области плавления полимеров связана не только с влиянием распределения молекулярного веса [27], но и с характером молекулярного движения при фазовом переходе. В опытах по определению механических потерь в линейном полизтилене [28] обнаружено, что при 80° переход обусловлен вращательным колебанием связей вокруг оси молекулы, а при 120° переход обусловлен колебанием молекулярных сегментов вдоль оси молекулы в кристаллической решетке.

Для полiamидов данные по изменению величин dT/dP , $\Delta v_{пл}$, $\Delta S_{пл}$, ΔQ в зависимости от величины давления отсутствуют. Вследствие этого строго не представляется возможным рассчитать изменение $T_{обр} = f(\sigma)$. Мы пользовались данными [18] по изменению dT/dP с давлением для полипропилена и рассчитали скорость изменения $T_{пл} = f(\sigma)$, для полiamидов, приняв начальное значение $dT/d\sigma = 0,037$ град/атм*. Это изменение показано штриховой линией на рис. 4.

* По-видимому, здесь не допущен большой ошибки, так как характер изменения $dT/dP = f(P)$ для разных исследованных полимеров одинаков.

С учетом уменьшения энергии активации разрушения образца при плавлении в зависимости от напряжения температура обрыва волокна будет равна:

$$T_{\text{обр}} = F(\sigma) - \frac{\gamma T_0}{U_0} \sigma, \quad (10)$$

где $F(\sigma)$ — функция, определяющая увеличение температуры плавления полимера с повышением внешнего давления (напряжения). Максимальное значение $T_{\text{обр}}$ легко найти из условия $dT_{\text{обр}} / d\sigma = 0$.

$$\frac{dT_{\text{обр}}}{d\sigma} = \frac{dF(\sigma)}{d\sigma} - \frac{\gamma T_0}{U_0} = 0, \quad (11)$$

$$\frac{dF(\sigma)}{d\sigma} = \frac{\gamma \cdot T_0}{U_0}. \quad (12)$$

Равенство (12) имеет место при некотором $\sigma_{\text{опт}}$. Тогда максимальная температура обрыва $T_{(\text{обр})_{\text{макс}}}$ равна

$$T_{(\text{обр})_{\text{макс}}} = F(\sigma_{\text{опт}}) - \frac{\gamma T_0}{U_0} \sigma_{\text{опт}}. \quad (13)$$

Принимая для высокоориентированных капроновых волокон $\gamma = 0,24 \text{ ккал} \cdot \text{мм}^2 / \text{моль} \cdot \text{кг}$; $U_0 = 45 \text{ ккал/моль}$ повторяющихся звеньев [29, 30], можно рассчитать общее изменение $T_{\text{обр}} = f(\sigma)$. Рассчитанные по уравнению (10) значения $T_{\text{обр}}$ показаны точками на рис. 4. Из рис. 4 видно, что в первом приближении совпадение расчетных и экспериментальных данных удовлетворительно.

Обнаруженный эффект увеличения температуры обрыва волокна с ростом напряжения имеет большое прикладное значение при выборе оптимального режима ориентационной вытяжки капроновых волокон.

В частности, становится понятным, что ориентационную вытяжку синтетических волокон можно производить при температурах, существенно больших T_0 . В свою очередь температура вытяжки определяет максимальную степень вытяжки: чем выше температура, тем больше степень вытяжки. Эти два фактора: максимально возможная температура и максимально возможная степень вытяжки приводят к наибольшему ориентационному упрочнению капроновых волокон [31, 32]. К этим факторам добавляется третий — напряжение при вытяжке, которое обуславливает увеличение значения $T_{\text{обр}}$ и степени вытяжки.

Выводы

1. Обнаружено, что температура размягчения капроновых волокон увеличивается со степенью вытяжки, в то время как температура обрыва волокна не зависит от степени вытяжки.

2. Найдено, что между температурой размягчения и двойным лучепреломлением существует линейная связь. Сделано заключение, что температура размягчения определяет среднестатистическую энергию когезии, подобно тому как двойное лучепреломление определяет среднемолекулярную ориентацию.

3. Предложен приближенный метод расчета температуры обрыва волокон с учетом действующего напряжения.

4. Обнаружено, что упрочнение капроновых волокон в процессе ориентационной вытяжки определяется максимальными значениями температуры, степени и напряжения вытяжки.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 551, 1949.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 23, 563, 1949.
3. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 4, 389, 1961.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 1, 1670, 1959.
5. В. Л. Карпов, Ю. М. Малинский, Л. В. Митрофанова, С. Т. Синицын, Э. Э. Финкель, А. С. Фридман, С. М. Чернцов, Химич. пром-сть, 1959, № 6, 468.
6. Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Колloidн. ж., 18, 697, 1956.
7. Л. А. Игонин, Н. А. Красулина, В. А. Каргин, Колloidн. ж., 17, 295, 1955.
8. Л. А. Игонин, Э. Г. Гинцберг, Н. А. Красулина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 111, 1252, 1956.
9. Л. А. Игонин, Н. А. Красулина, В. А. Каргин, Колloidн. ж., 18, 34, 1956.
10. В. А. Каргин, Современные проблемы науки о полимерах, Стенограмма лекций по спецкурсу, МГУ, Москва, 1962.
11. М. П. Носов, З. П. Моряковская, Химич. волокна, 1964, № 5, 55.
12. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 26, 100, 1960.
13. D. S. Trifan, J. F. Terenzi, J. Polymer Sci., 28, 443, 1958.
14. A. Miyake, J. Polymer Sci., 44, 223, 1960.
15. Г. Бодор, Ж. Галли, А. Калло, Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 13.
16. M. Jambrich, J. Diačík, Faserorsch und Textiltechn., 12, 522, 1961; 13, 175, 1962; 15, 316, 1964.
17. А. III. Гойхман, М. П. Носов, Ю. П. Третьяков, Химич. волокна, 1965, № 6, 54.
18. E. Baer, J. J. Kardos, J. Polymer Sci., A3, 2827, 1965.
19. P. W. Bridgman, The Physics of High Pressure, London, 1949.
20. S. I. Matsuo, J. Polymer Sci., 57, 569, 1962.
21. H. W. Starkweather, B. H. Boyd, J. Phys. Chem., 64, 410, 1960.
22. L. Mandelkern, Chem. Revs., 56, 903, 1956.
23. G. Allen, J. Appl. Chem., 14, 1, 1964.
24. T. Alfrey, Mechanical Behaviour of High Polymers, Interscience, N. Y., 1948.
25. I. Kirschbaum, J. Polymer Sci., A3, 1869, 1965.
26. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Собрание избр. тр., т. 3, Изд-во АН СССР, 1959.
27. E. Jenckel, H. Rinkens, Z. Elektrochem, 60, 970, 1956.
28. M. Takayagi, Mem. Fac. Sci., Kyushu Univ., 23, 1, 72, 1963.
29. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттергрен, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1962.
30. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
31. М. П. Носов, Химич. волокна, 1965, № 1, 45.
32. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Химич. волокна, 1966, № 1, 29.

EFFECT OF ORIENTATION DRAWING ON THERMOMECHANICAL BEHAVIOR OF POLYCAPROANIDE FIBERS

M. P. Nosov

Summary

At study of thermomechanical behavior of polycapromide fibers at different elongations it has been discovered that softening temperature of the fibers is increased with elongation and tear temperature does not depend on elongation. The softening temperature is linearly related to the fibers birefringence which is explained by the linear dependence of mean molecular orientation and average cohesion energy. The fibers tear temperature depends on the applied stress. The mechanism of the stress effect on the melting of the fibers has been considered.