

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1969

Том (A) XI

№ 9

УДК 661.728.82:678.01:53

САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ УДЛИНЕНИЕ ТРИАЦЕТАТНОГО ВОЛОКНА

Б. А. Фоменко, Л. П. Перепечкин, Б. В. Васильев
Н. И. Наймарк

В отечественной и зарубежной литературе имеется довольно полный анализ явлений, происходящих в триацетатном (ТАЦ) волокне под действием высоких температур [1—4]. Настоящая работа посвящена изучению некоторых процессов, имеющих место в температурной области размягчения и высокоэластического состояния ТАЦ, которые специфичны для волокон и пленок мокрого способа формования и не нашли отражения в указанных работах.

Объекты и методика

Объектом исследования служило волокно, содержащее 60—61% связанной уксусной кислоты, сформованное по мокрому способу из уксуснокислотных сиропов в водный раствор уксусной кислоты [5]. Свежесформованное волокно подвергали вытягиванию в пластификационной ванне в условиях высокоэластического состояния. Состав ванны — 55%-ный водный раствор уксусной кислоты, температура 50°.

Границы областей различных физических состояний материала определяли из термомеханических кривых (ТМК), которые снимали на автоматической установке [6]; скорость нагревания 2°/мин. Образцы представляли собой пучки волокон длиной 60 мм и весом 40 мг. ТМК снимали при постоянном растягивающем напряжении.

Относительную степень ориентации ТАЦ-волокна оценивали по дихроизму (R) полосы поглощения 2880 см⁻¹ в поляризованном свете на спектрометре ИКС-14 с призмой LiF и приставкой ИПП-12.

Кристаллизацию ТАЦ-волокна исследовали рентгенографическим методом на установке УРС-70. Использовали отфильтрованное никелем СиК_α-излучение. Съемку проводили в стандартной рентгеновской камере типа РКД. Образцы облучали перпендикулярно оси пучка волокна.

Определение плотности ТАЦ-волокна проводили флотационным методом [7]. В качестве флотационной жидкости использовали смесь четыреххлористого углерода и бензола.

Кривые потери веса снимали на дериватографе фирмы «Орион» при непрерывном подъеме температуры со скоростью 2°/мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (кривые 16—36) показана зависимость нижней температурной границы области размягчения (перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое) от напряжения и степени ориентации материала. Видно, что температура размягчения (T_p), определенная из ТМК как точка пересечения касательных к ветви кривой, соответствующей стеклообразному состоянию, и к восходящей ветви зоны размягчения, мало зависит от нагрузки в широком диапазоне напряжений (50—1000 г/мм²). Для выяснения влияния ориентации на T_p ТАЦ исследовали волокна с дихроизмом 1,27; 1,40; 1,54; что соответствует вытяжкам 20, 40, 60%. Получить волокна с дихроизмом больше 1,54 не удалось, поскольку на ТАЦ-волокнах со степенью полимеризации 250—300 при высоких вытяжках (больших 60%) при используемой технологии возникает процесс вязкого течения, который лимитирует эффективность вытягивания [8]. Оказалось, что во всем диапазоне ориентаций, которые могут быть заданы

ТАЦ-волокну в процессе изготовления, ориентация не влияет на величину T_p .

Следует отметить, что верхняя температурная граница области размягчения (переход из зоны размягчения в высокоэластическое состояние) почти не зависит от напряжения и ориентации (рис. 1, кривые 1a — 3a) и лежит в интервале 205—207°.

Результаты перечисленных опытов, казалось бы, позволяли отождествить определенную нами T_p , которая оказалась равной 177—180°, с температурой стеклования (T_c) материала, однако многочисленные литературные данные [1, 2, 9, 10] показывают, что наиболее вероятным значением T_c ТАЦ является температура 155—160°. В то же время проведенное нами

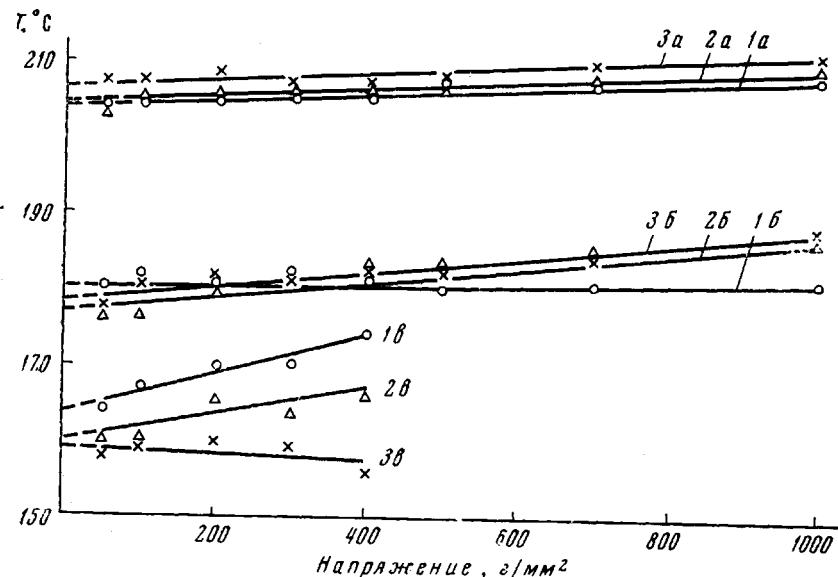


Рис. 1. Границы зоны размягчения ТАЦ-волокна:

а — верхняя, б и в — нижняя границы для ТАЦ, прогретого до 210°; $R = 1,27$ (1);
 $1,40$ (2) и $1,54$ (3)

на том же ТАЦ-волокне определение T_c методом объемной дилатометрии дало температуру 160°. Выяснению причин расхождения между T_c , определенной из дилатометрических измерений и из ТМК, содействовало бы получение зависимости условно-равновесной свободной длины волокна от температуры. Это было нами сделано как косвенным способом, путем обработки семейства ТМК, так и прямыми измерениями. Косвенный метод заключался в следующем. Снимали ТМК при напряжениях 25—500 $\text{г}/\text{мм}^2$ (в области линейности вязко-упругих свойств материала) и обрабатывали, согласно методике, описанной в [11] (экстраполяция удлинения на нулевое напряжение). Такая обработка ТМК была проделана для трех образцов волокна, отличающихся степенью ориентации ($R = 1,27; 1,40; 1,54$). Изменение условно-равновесной свободной длины этих образцов в области температур 170—270° показано на рис. 2. В области размягчения (170—210°), если исходить из максимального значения коэффициента теплового расширения ТАЦ, равного $25 \cdot 10^{-5}$ [2], увеличение длины волокна не должно было бы превышать 1%. На опыте это увеличение доходит до 20%, т. е. в этой температурной области исследуемое ТАЦ-волокно претерпевает значительное самопроизвольное удлинение. Так как это удлинение необратимо, наблюдаемый эффект исследовали также путем измерения длины образцов до и после прогрева (прямой метод). Температурный ход величины самопроизвольного удлинения, полученный этим методом, достаточно хорошо коррелирует с данными рис. 2.

К статье Б. А. Фоменко и др.

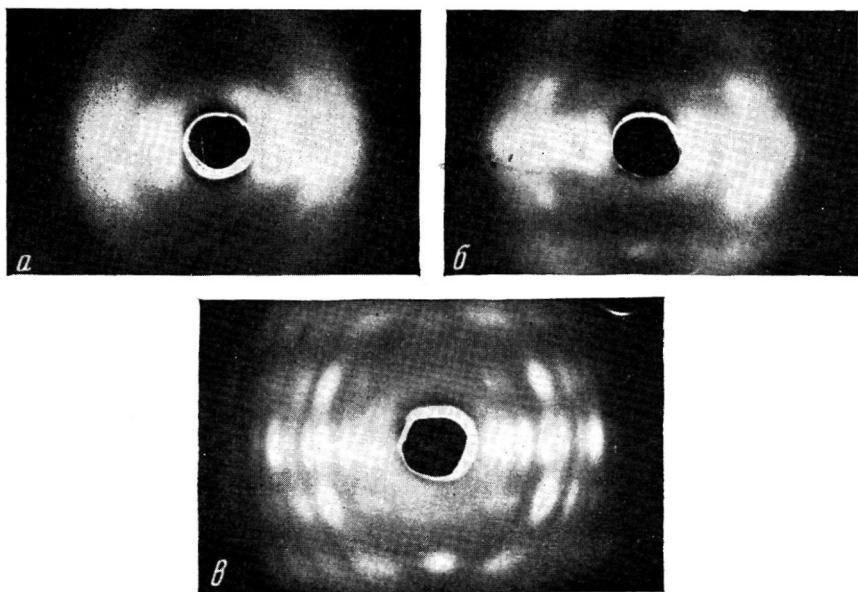


Рис. 3. Характерные рентгенограммы ТАЦ-волокна, имеющие аксиальную текстуру:

α — в области ближнего; *β* — дальнего порядков; *γ* — рентгенограммы, характерные для нижней границы области кристаллизации

К статье С. Н. Харькова и др., к стр. 2062

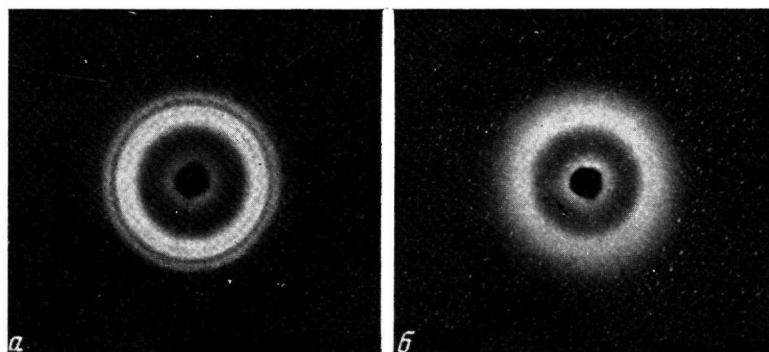


Рис. 3. Рентгенограммы ПДЦТА, полученного межфазной поликонденсацией в циклогексаноне (*α*) и низкотемпературной поликонденсацией в ДМА (*β*)

Из изложенного становится понятной причина несоответствия между T_c , определенной дилатометрически и из ТМК. При температурах 180—190° возникает и интенсивно нарастает самопроизвольное удлинение и поэтому при обработке ТМК мы фиксируем не T_c , а температуру начала развития этого удлинения. Если снять ТМК ТАЦ-волокна, предварительно прогретого до 210°, т. е. материала, у которого самопроизвольное удлинение уже реализовано, то определенная из ТМК температура стеклования становится равной 158—164°, что хорошо совпадает с дилатометрическими данными (рис. 1, кривые 1_a—3_a).

Находит свое объяснение также аномальный ход условного высокогибридного модуля ТАЦ-волокна, найденный нами ранее [11]. Замедление интенсивности уменьшения модуля в области температур 180—200° обусловлено тем, что в этой области существенно возрастает равновесная свободная длина волокна, по отношению к которой вычисляется относительное удлинение, входящее в выражении для модуля.

Явление самопроизвольного удлинения не представлялось возможным объяснить известными механизмами. Было известно [12—14], что аналогичное явление наблюдается при нагревании предварительно растянутого натурального каучука и что оно связано с кристаллизацией полимера. В связи с этим нами были проведены опыты по выяснению нижней границы кристаллизации ТАЦ-волокна. ТАЦ-волокно, не подвергнутое тепловой обработке, дает рентгенограмму, характеризующуюся аморфным гало в области 6—10 Å и дублем широкими кольцами с $d = 4,3$ и $3,7$ Å (рис. 3, a). Такие рентгенограммы типичны для структур с параллельной укладкой цепей и ближним порядком по азимуту. Кристаллизация ТАЦ-волокна наступает после прогрева до 220° и выше [15] и сопровождается резким изменением рентгенограммы (рис. 3, c). В других источниках [1, 3, 4, 16] температура кристаллизации (T_{kp}) ТАЦ указывается несколько выше 180°. Эти расхождения, вероятно, связаны с тем, что исследовали образцы с различной предысторией и в разных условиях, а возможно и с несколько иной степенью замещения. В данной работе кристаллизацию изучали в тех же условиях, в которых обнаружено самопроизвольное удлинение, с тем, чтобы можно было сопоставить температурные области протекания обоих процессов. Учитывалось также влияние на T_{kp} ориентации волокна, величины растягивающего напряжения и длительности прогрева. Температурой кристаллизации считали температуру, при которой образец давал рентгенограмму промежуточного типа с явными признаками наличия кристаллической фазы (рис. 3, б).

Рентгенограммы снимали для волокон, предварительно нагретых со скоростью $\sim 2^\circ/\text{мин.}$ до температур от 180 до 220° через каждые 10° под растягивающим напряжением 500, 1000, 2000 $\text{г}/\text{мм}^2$, причем исследовали волокна различной степени ориентации. Полученные результаты приведены на рис. 4, a. Из рисунка видно, что волокно с малой ориентацией кристаллизуется только при нагревании до 220° (кривая 1). Нагрузка

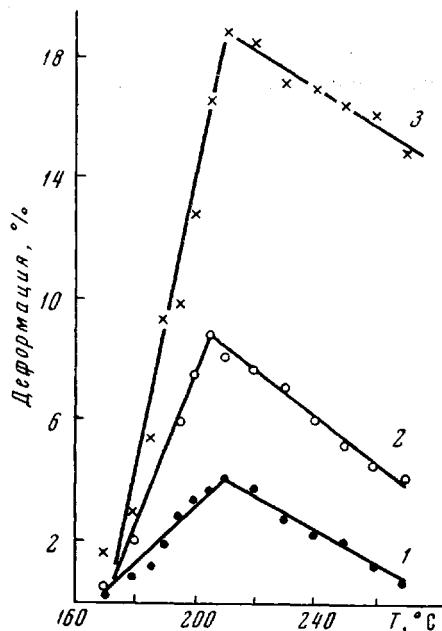


Рис. 2. Температурная зависимость условно-равновесной свободной длины ТАЦ-волокна. $R = 1.54$ (1); 1,40 (2); 1,27 (3)

заметно смещает T_{kp} только предварительно ориентированных волокон, причем тем больше, чем выше степень ориентации (ср. кривые 2 и 3 на рис. 4, а).

На рис. 4, б приведена зависимость T_{kp} ТАЦ-волокна разной степени ориентации от продолжительности пребывания образца при повышенной температуре. Видно, что при возрастании длительности пребывания образца при температуре прогрева T_{kp} смещается в сторону более низких температур. При этом, чем выше предварительная ориентация волокна, тем сильнее смещается T_{kp} .

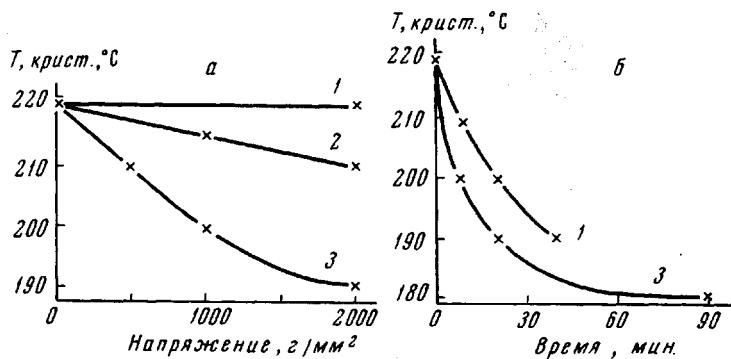


Рис. 4. Зависимость нижней границы области кристаллизации от растягивающего напряжения (а) и продолжительности пребывания образца при повышенной температуре (б). $R = 1,19$ (1); $1,34$ (2) и $1,47$ (3)

Из приведенных на рис. 4 зависимостей следует, что кристаллизация ТАЦ-волокна происходит при более высоких температурах, чем те, при которых имеет место самопроизвольное удлинение волокна. Удлинение интенсивно развивается при $180-190^\circ$, что в отсутствие растягивающих напряжений и при применяемой скорости нагрева много ниже температурной зоны кристаллизации (рис. 4, а). При $180-210^\circ$ самопроизвольное удлинение полностью реализуется за 1 мин., которой явно недостаточно для кристаллизации материала (рис. 4, б). Проверка рентгенографическим методом фазового состояния волокна, в котором реализовано самопроизвольное удлинение, также показала, что кристаллизация не происходит.

В ходе исследования ТАЦ-волокна были установлены следующие факты.

а. Удлинение волокна в области температур $170-210^\circ$ не может быть объяснено тепловым расширением материала, поскольку оно на порядок больше его по величине и имеет необратимый характер.

б. Самопроизвольное удлинение наблюдается только у волокон, сформованных по мокрому способу. Определяющим является именно способ формования, а не природа раствора или состав осадительной ванны. Самопроизвольное удлинение до 20% наблюдалось и у волокон, сформованных из уксуснокислотных растворов в осадительную ванну, представляющую собой смесь 85% этанола и 15% уксусной кислоты, и из раствора ТАЦ в смеси 90% метиленхлорида и 10% этанола в осадительную ванну, состоящую из 90% этанола и 10% метиленхлорида. Рассматриваемое явление присуще не только волокнам, но и анизотропным ТАЦ-пленкам мокрого способа формования.

в. Величина самопроизвольного удлинения зависит от ориентации, заданной волокну в процессе его изготовления (рис. 5). Из рисунка видно, что волокна, которые при изготовлении подвергались незначительному вытягиванию и имели небольшую ориентацию ($R = 1,2$), дают при прогреве удлинение $\sim 15-20\%$. Чем сильнее ориентировано волокно, тем

меньше самопроизвольное удлинение. Эффект незначителен у хорошо ориентированных волокон ($R = 1,54$).

г. При реализации самопроизвольного удлинения растет ориентация волокна и уменьшается разрывное удлинение (рис. 6).

д. Самопроизвольное удлинение волокна мокрого способа формования и необратимая усадка волокна сухого способа формования развиваются

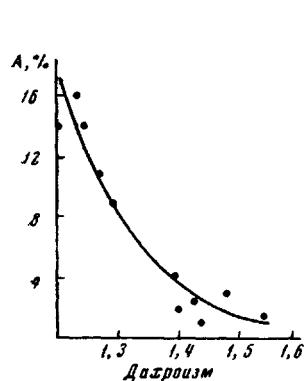


Рис. 5. Зависимость величины самопроизвольного удлинения (A) при 210° от степени ориентации волокна

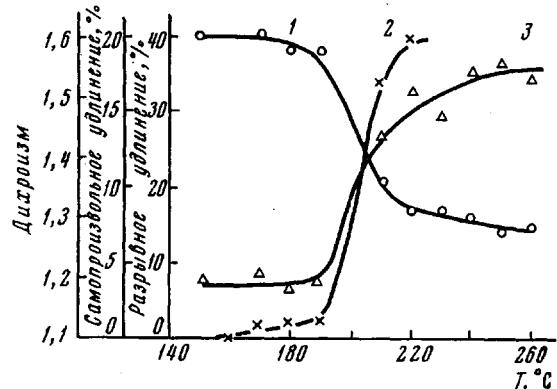


Рис. 6. Зависимость величины разрывного удлинения (1), самопроизвольного удлинения (2) и оцениваемой по дихроизму степени ориентации (3) ТАЦ-волокна от конечной температуры нагрева. Скорость нагрева $2^\circ/\text{мин}$.

в одной и той же температурной области — области размягчения (рис. 7), причем при дальнейшем нагревании материала, после завершения удлинения или необратимой усадки, оно сменяется обратимой или частично обратимой усадкой (рис. 7, кривая 1, рис. 2).

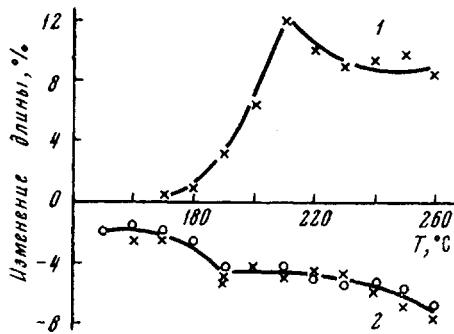


Рис. 7. Зависимость величины самопроизвольного удлинения ТАЦ-волокна мокрого способа формования (1) и необратимой усадки волокна сухого способа формования (2) от конечной температуры нагрева. Скорость нагрева $2^\circ/\text{мин}$.

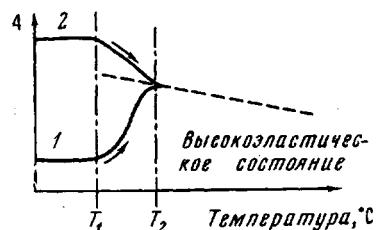


Рис. 8. Зависимость средней длины макромолекулы ТАЦ от температуры для мокрого (1) и сухого (2) способов формования. Пунктирная линия — средняя равновесная длина макромолекул, $T_1 - T_2$ — область размягчения; A — степень распрямленности молекул

Перечисленные факты дали возможность сформулировать гипотезу о природе самопроизвольного удлинения ТАЦ-волокон при их нагревании.

В зависимости от условий формования и вытягивания, конформации макромолекул, сложившиеся в волокне, могут быть неравновесными по отношению к температурам области размягчения. При мокром способе формования в процессе диффузии растворителя (наружу) и осадителя (внутрь струйки прядильного раствора) система проходит через θ -точку,

в которой молекулам присущи наиболее свернутые конформации, фиксирующиеся в процессе осаждения ТАЦ.

На рис. 8 приведена схема, в которой пунктирной линией нанесена средняя равновесная длина макромолекул в волокне в зависимости от окружающей температуры. Кривая 1 показывает изменение конформаций макромолекул ТАЦ-волокна мокрого способа формования при нагревании.

В зоне размягчения ($T_1 - T_2$) развертывание макромолекул проявляется макроскопически в увеличении длины всего волокна.

В волокне, сформованном испарением растворителя, конформации макромолекул должны быть более вытянутыми. Поэтому при нагревании волокна сухого способа формования до температур выше T_c оно подвергается усадке (кривая 2, рис. 8).

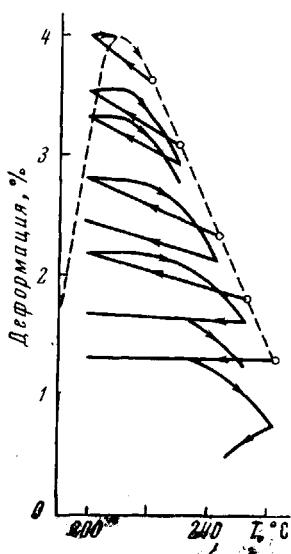
Выдвинутые представления не противоречат ни одному из перечисленных ранее фактов (а — д), обнаруженных в ходе исследования ТАЦ-волокна. Действительно, если при самопроизвольном удлинении происходит разворачивание молекул, находившихся после формования в более свернутом состоянии, и если при $200-210^\circ$ они приобретают равновесные для этих температур конформации, становятся понятными описанные выше явления. Вытяжка, очевидно, приводит к распрямлению макромолекул, в связи с чем с ростом вытяжки (ориентации) самопроизвольное удлинение уменьшается. При самопроизвольном удлинении волокна растет его ориентация, что приводит к падению разрывного удлинения. Интересно, что у волокон сухого способа формования после прогрева

Рис. 9. Изменение деформации ТАЦ-волокна от температуры при циклах нагрев — охлаждение

до температурной области размягчения, где осуществляется усадка волокна, разрытое удлинение увеличивается на несколько процентов. Это говорит о том, что конформации молекул такого материала стали более свернутыми.

Область самопроизвольного необратимого удлинения в ТАЦ-волокне при его дальнейшем нагревании сменяется областью обратимого падения условно-равновесной свободной длины (рис. 2, 7, 8). Причиной этому может быть стремление к увеличению конформационного набора ориентированных макромолекул с повышением температуры [17] или, согласно [18], увеличение амплитуды скелетных колебаний макромолекул при нагревании. ТАЦ-волокно имеет отрицательный температурный коэффициент средней длины макромолекул в высокоэластическом состоянии $d \ln \bar{r}_0^2 / dT = -7,0 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ [19], что согласуется с гипотезой о природе явления, приведенной в [17]. Интересно, что величина сокращения волокна в области температур $210-270^\circ$ слабо связана со степенью ориентации исходного образца. Это объясняется тем, что при 210° макромолекулы волокна приобрели равновесные конформации и при дальнейшем нагревании происходит только изменение равновесных конформаций в зависимости от температуры (рис. 2).

Для изучения характера деформации при температурах выше области размягчения, снимали ТМК при малых напряжениях ($20-25 \text{ g/mm}^2$), которые в первом приближении можно считать температурным ходом условно-равновесной свободной длины. В этих опытах материал нагревали до температур $220, 230 \dots 260^\circ$, при достижении которых его охлаждали до 200° , затем снова включали нагрев и т. д. При этом наблюдали изменение деформации (рис. 9). Из рисунка видно, что у волокна, нагретого до



220°, при охлаждении наблюдается полная обратимость деформации. Это говорит о том, что при этих температурах усадка происходит только за счет изменения равновесных конформаций с температурой. При нагревании волокна до более высоких температур степень обратимости уменьшается в связи с тем, что при этих температурах начинается процесс кристаллизации. Необходимо было учсть возможное влияние химических превращений при нагревании ТАЦ-волокна. В [4] было показано, что при нагревании ТАЦ до 240° химические изменения (изменение вязкости, содержания карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп) крайне незначительны и практически не влияют на механические, технологические свойства и структурные характеристики волокна. С целью нахождения границы начала разложения ТАЦ снимали кривые потери веса. Интенсивная убыль веса, связанная с началом химических превращений в волокне, начинается с 240°.

Естественно предположить, что величина необратимой деформации (рис. 9) увеличивается с температурой еще и по той причине, что наряду с ростом кристаллической фазы при температурах выше 240° в волокне протекают и химические изменения.

Выводы

1. Триацетатное волокно, сформованное по мокрому способу, при нагревании в свободном состоянии до 180—210° обнаруживает самопроизвольное необратимое удлинение. Величина этого удлинения зависит от ориентации, которой волокно подвергается в процессе изготовления, и может достигать 15—20%.

2. Нижняя граница области кристаллизации зависит от нагрузки и от продолжительности пребывания волокна при повышенной температуре. Предварительная ориентация облегчает процесс кристаллизации триацетата целлюлозы.

3. Самопроизвольное удлинение волокна не связано с явлением кристаллизации. Предполагается, что оно обусловлено существованием в волокне, полученным по мокрому способу формования, молекул с конформациями клубка.

4. В области высокоэластического состояния волокно претерпевает обратимую или частично обратимую усадку, которая является следствием отрицательной зависимости равновесной длины молекул триацетата целлюлозы от температуры. Выше 220° на характер усадки накладывает отпечаток процесс кристаллизации, а выше 240° — и химические превращения.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
12 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, А. М. Курбанов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А9, 2047, 1967.
2. И. Ф. Кайминь, Диссертация, 1967.
3. G. Jellinek, Melland Textilber., 47, 1183, 1966.
4. W. Fester, S. T. Liu, Textil — Praxis, 21, 440, 1966.
5. Л. П. Перепечкин, Н. И. Наймарк, В. А. Троицкая, Химич. волокна, 1968, № 1, 51.
6. Б. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.
7. Л. П. Перепечкин, Л. В. Миронова, Химич. волокна, 1965, № 2, 43.
8. Н. И. Наймарк, Л. П. Перепечкин, Б. А. Фоменко, Сб. Эфиры целлюлозы, Владимир, 1969, стр. 332.
9. В. Г. Тимофеева, В. Д. Зайцева, Г. М. Бартенев, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 181.
10. A. Sharpless, F. L. Swinton, J. Polymer Sci., 50, 153, 1961.
11. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., 8, 2083, 1966.
12. W. H. Smith, C. P. Saylor, J. Res. Natl. Bur. Standards, 21, 257, 1938.

13. W. H. Smith, N. P. Hanna, J. Res. Nat. Bur. Standards, 27, 229, 1941.
14. А. В. Сидорович, Тезисы докладов IX научной конференции ИВС, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 40.
15. Г. С. Заспинок, Н. Н. Жегалова, Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А11, 152, 1969.
16. R. G. Stoll, Text. Res. J., 25, 650, 1955.
17. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, Ю. А. Зубов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1116, 1964.
18. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 167, 1321, 1966.
19. A. Cifferi, Makromolek. Chem., 43, 152, 1961.

SPONTANEOUS ELONGATION OF TRIACETATE FIBER

*B. A. Fomenko, L. P. Perepechkin, B. V. Vasil'ev,
N. I. Naimark*

Summary

At heating of triacetate fiber manufactured with wet technique at 180—200°C spontaneous irreversible, elongation occurs. Its value depends on orientation in the fiber and can approach 15—20%. According to the proposed mechanism elongation is due to presence of coiled molecules in thus prepared fiber.