

Положение точек температурного перехода (T_n) по данным измерения вязкости и электропроводности находится в линейной зависимости от логарифма концентрации алкидной смолы в растворе. В случае 2%-ного раствора смолы $T_n = 26^\circ$, а для чистой смолы — возрастает до 51° . Данная зависимость может быть представлена в виде уравнения

$$c = 10^{-b+a \cdot T_n};$$

где c — концентрация олигомера в растворе (вес. %); T_n — температура перехода, соответствующая границе изменения активности молекул олигомера и взаимодействия их в растворе; a , b — постоянные.

Откуда

$$T_n = \frac{b + \lg c}{a}$$

(для нашего случая $a = 0,62$; $b = 1,44$).

Из рис. 3 видно, что значения энергий активации электропроводности (E_x) и вязкого течения (E_η) растворов и чистой алкидной смолы практически совпадают, что указывает на идентичность факторов, определяющих вязкость и электропроводность. Влияние концентрации смолы на величину энергии активации аналогично исследованному ранее [1]. При температуре перехода происходит изменение энергий активации и тем заметнее, чем выше концентрация олигомера в растворе. Соответствие значений E_x и E_η до и после T_n позволяет утверждать, что электропроводность растворов лаковых смол в неполярных средах в основном определяется природой растворенного олигомера.

Выводы

1. При изучении температурных зависимостей вязкости и электропроводности растворов алкидной смолы обнаружен переход, соответствующий изменению активности макромолекул.
2. Установлена концентрационная зависимость энергий активации вязкого течения и электропроводности растворов алкидной смолы до и после температурного перехода.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
7 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Трапезников, Г. Г. Петржик, Коллоидн. ж., 27, 453, 1965; 27, 459, 1965.
2. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, изд-во «Химия», 1965, стр. 94.
3. П. П. Ермилов, В. С. Каверинский, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 5, 5.
4. П. И. Ермилов, З. В. Галкина, Т. А. Киселева, Е. А. Индейкин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 5, 57.
5. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 915, 1950.
6. Р. Ф. Бойер, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968, стр. 305.
7. Г. Г. Петржик, А. А. Трапезников, Высокомолек. соед., A9, 1039, 1967.

УДК 678.744:677.46/49

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ВОЛОКОН НА ИЗМЕНЕНИЕ ВЕЛИЧИН БОЛЬШИХ ПЕРИОДОВ ПРИ ПРОГРЕВЕ

*Л. И. Слуцкер, Б. М. Пугач, Л. Е. Утевский,
З. Ю. Черейский, К. Е. Перепелкин, И. М. Старк*

Цель данной работы — выяснение влияния термической предыстории поливинилспиртовых (ПВС) волокон на изменение величин больших периодов при последующей термообработке этих волокон. Выяснялся вопрос, как изменяются величины больших периодов при действии термообработки на волокна, подвергнутые предварительной терморелаксации и не прошедшие терморелаксации.

Для решения этого вопроса была проведена термообработка (одноступенчатая и двухступенчатая), режим которой приведен в таблице. Все виды термообработки проводили на ПВС-волокне мокрого метода формования, подвергнутом пластификационной вытяжке в четыре раза. При двухступенчатых обработках после первой ступени волокно охлаждали. Следует отметить, что температура 260 и 210° соответственно выше и ниже температуры плавления ПВС — 220—230° [1]. Термообработку осуществляли в среде горячего воздуха при фиксированной длине волокна, тепловой удар — путем пропускания волокна на стенде вытяжки через термокамеру с постоянной скоростью, а мягкую термообработку — путем выдерживания в термостате волокна, намотанного на рамку.

Размеры больших периодов исследованных ПВС-волокон

№ п/п	Способ термообработки	Условия термообра- ботки		Большой период, Å
		температура, °C	время, сек.	
1	—	—	—	116
2	Мягкая термообработка	210	500	150
3	Тепловой удар	260	4	205
4	Тепловой удар + мягкая термообработка	260	4	210
5	Мягкая термообработ- ка + тепловой удар	210	500	210
		260	4	163

Изучение структуры исследуемых образцов проводили методом дифракции рентгеновых лучей под малыми углами на установке КРМ-1 при использовании CuK_α -излучения (длина волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Для оценки степени напряженности и равновесности волокон снимали кривые изометрического нагрева.

На рис. 1 представлены меридиональные рефлексы малоугловой рентгеновской дифракции (после отделения их от диффузной составляющей) от исследуемых волокон. По угловому расположению этих рефлексов были вычислены размеры больших периодов [2, 3], значения которых приведены в таблице.

При одноступенчатых термообработках наблюдаемое возрастание размеров больших периодов по отношению к исходному волокну (и при этом тем большее, чем выше температура), хорошо согласуется с закономерностями поведения больших периодов при прогреве, выявленными в работах [4—6]. В этих работах подчеркивается определяющее влияние температуры на величину больших периодов. Действительно, и в нашем случае мы видим, что кратковременное воздействие высокой температуры (260°, 4 сек.) приводит к значительно большему возрастанию большого периода, чем длительное воздействие более низкой температуры (210°, 500 сек.) — 205 и 150 Å соответственно*.

Исходя из этого, можно было ожидать, что при двухступенчатых воздействиях температуры конечное значение больших периодов также будет определяться большей температурой, независимо от порядка следования температурных воздействий. Однако оказалось, что это не так. Как видно из приведенных выше данных, при двухступенчатых воздействиях температуры размеры больших периодов определяются не максимальной температурой прогрева, а температурой первой стадии прогрева. Когда первой стадией является тепловой удар, величины больших периодов близки к величинам при однократном воздействии теплового удара — 210 и 205 Å соответственно. Этот результат не противоречит представлению об определяющей роли температуры обработки в изменении величины большого периода, но если первой стадией является мягкая термообработка, последующий тепловой удар с его высокой температурой практически не влияет на размер большого периода. Наблюданная в этом случае величина большого периода 163 Å близка к величине большого периода при одной лишь мягкой термообработке, где она составляет 150 Å.

* Фоторентгенограммы исходных и термообработанных волокон показали, что характер ориентации кристаллитов (т. е. тип текстуры) сохраняется неизменным.

Итак, воздействие одного и того же вида термообработки (теплового удара) на надмолекулярную структуру исходного волокна и на структуру волокна, подвергнутого мягкой термообработке, существенно разное: 116—205 и 150—163 Å соответственно.

Можно предположить, что структура волокна, прошедшего мягкую термообработку, оказывается более равновесной и, следовательно, более устойчивой к последующим термическим воздействиям. Правильность этого предположения подтверждается кривыми изотермического нагрева исходного волокна и волокна, прошедшего мягкую термообработку.

На рис. 2 видно, что волокно, прошедшее мягкую термообработку (кривая 2), имеет значительно меньшие внутренние напряжения по сравнению

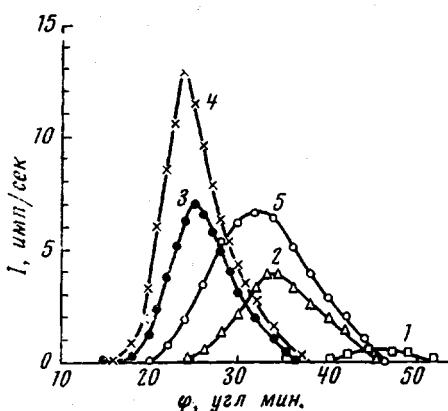


Рис. 1

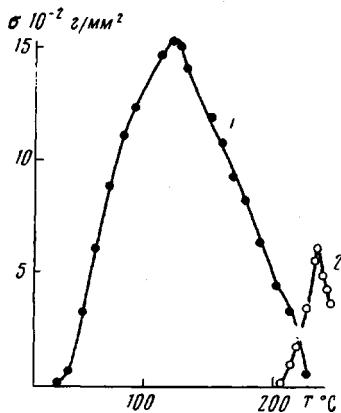


Рис. 2

Рис. 1. Меридиональные рефлексы малоугловой рентгеновской дифракции (после их отделения от диффузной составляющей) от ПВС-волокон, подвергнутых различным видам термообработки. Цифры у кривых соответствуют порядковым номерам в таблице.

Рис. 2. Кривые изометрического нагрева ПВС-волокон:

1 — исходное (не термообработанное); 2 — термообработанное при 210°, 500 сек.

с исходным волокном (кривая 1). Кроме того, сильный сдвиг кривой 2 относительно кривой 1 в сторону более высоких температур свидетельствует о перераспределении оставшихся внутренних напряжений в волокне и существенном повышении термостабильности его структуры по сравнению со структурой исходного волокна.

Выводы

Размеры больших периодов в поливинилспиртовых волокнах, термообработанных при фиксированной длине, в значительной мере зависят от степени релаксации и равновесности надмолекулярной структуры исходного для термообработки волокна. В связи с этим при двухступенчатых термообработках, рассмотренных в данной работе, величина большого периода в основном определяется первой стадией термообработки, если даже вторая стадия является более высокотемпературной.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Mochizuki, J. Chem. Soc. Japan, 80, 1203, 1959.
2. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
3. K. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
4. E. W. Fisher, G. F. Schmidt, Angew. Chemie, 74, 551, 1962.
5. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
6. A. Keller, Polymer, 3, 393, 1962.