

**МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ДЕФОРМАЦИОННЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ  
В ВОЛОКНАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И НАГРУЗОК**

**A. T. Калашник, Л. Е. Кузнецова, И. Н. Андреева,**

**Н. В. Михайлов**

Под воздействием тепла в волокнах наряду с обратимыми могут протекать и необратимые процессы, приводящие к изменению физико-механических свойств. При изучении этих процессов можно получить ценную информацию о характере протекающих деформационных явлений, а также о зависимости их от температуры и других условий проведения эксперимента, что дает возможность находить условия термической обработки при создании волокон с требуемыми свойствами и позволит судить о взаимосвязи между исходной структурой и химическим поведением волокна при изучении полимерических процессов.

Описанные ранее методы изучения деформационных явлений в полимерах при нагревании [1—4] позволяли вести наблюдения при сравнительно низких температурах (до начала разложения полимера), но невозможно было исследовать поведение полимеров в вакууме и различных средах с одновременным изучением химических и деформационных процессов с анализом продуктов распада.

Для изучения этих процессов, протекающих в полимерах при нагреве, нами предложен метод непрерывного измерения деформаций волокна при постоянном линейном подъеме от комнатной температуры до любой заданной вплоть до 1000°. Метод позволяет изучить усадку и удлинение волокон в различных средах — в вакууме, инертной атмосфере, воздухе и др.

Возможность непрерывного измерения этих явлений при постепенном подъеме температуры позволяет изучить кинетику процесса.

При необходимости этот процесс можно изучать также при постоянной температуре и при нагружении образцов волокон. Параллельно с изучением деформационных процессов предложенная установка позволяет проводить анализ продуктов распада волокнистых материалов и изучить кинетику процесса распада, так как ее легко можно присоединить к системе напуска масс-спектрометра или к хроматографу.

Главные элементы установки (рис. 1) — это реактор, в котором помещается образец, катетометр для измерения изменения длины волокна при деформации и устройство для линейного изменения температуры. Точность измерения длины образца составляла 0,01%.

Реактор, сделанный из кварцевого стекла диаметром 25 мм, соединяется с вакуумной системой при помощи шлифа. В средней части реактора по его поверхности намотана нагревательная спираль. Длина обогреваемой части реактора выбирается с таким расчетом, чтобы обеспечить равномерное распределение температуры по всей зоне, в которой помещается образец. Контроль температуры осуществляется при помощи термопары, помещаемой в карман. Температура записывается на самописце с потенциометром марки КСП. Термопару можно перемещать по карману и фиксировать ее спай в любой точке обогреваемой зоны.

Образец волокна длиной 5 см при помощи захвата закрепляется на подвеске. Подвеска состоит из двух частей: верхней — необогреваемой — из находящейся в обогреваемой зоне — из кварцевого

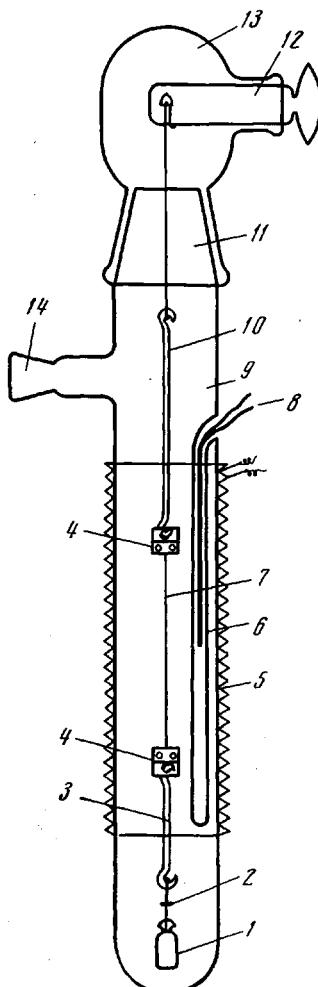


Рис. 1. Схема установки для непрерывного определения деформационных и химических процессов в волокнах:

1 — груз, 2 — метка, 3 — нижняя кварцевая подвеска, 4 — зажимы, 5 — нагревательная спираль, 6 — карман для термопары, 7 — образец волокна, 8 — термопара, 9 — реактор, 10 — верхняя подвеска, 11 — шлиф, 12 — вороток, 13 — съемная часть реактора, 14 — шлиф для соединения с вакуумной установкой или с прибором для анализа летучих продуктов

мягкой проволоки и нижней, стекла. Верхняя проволочная часть дает возможность поднимать и фиксировать образец над зоной нагрева до начала опыта или опускать его при помощи воротка,

находящегося в верхней съемной части реактора. Нижняя же часть подвески сделана из кварцевого стекла, как материала, имеющего малый коэффициент линейного расширения и, следовательно, не вносящего большой погрешности в величину усадки волокна. Подвеска подобрана такой длины, которая позволяет размещать образец в середине обогреваемой зоны. Вороток позволяет также при необходимости выводить образец из зоны нагрева на любой стадии эксперимента, не нарушая герметичности вакуумной системы.

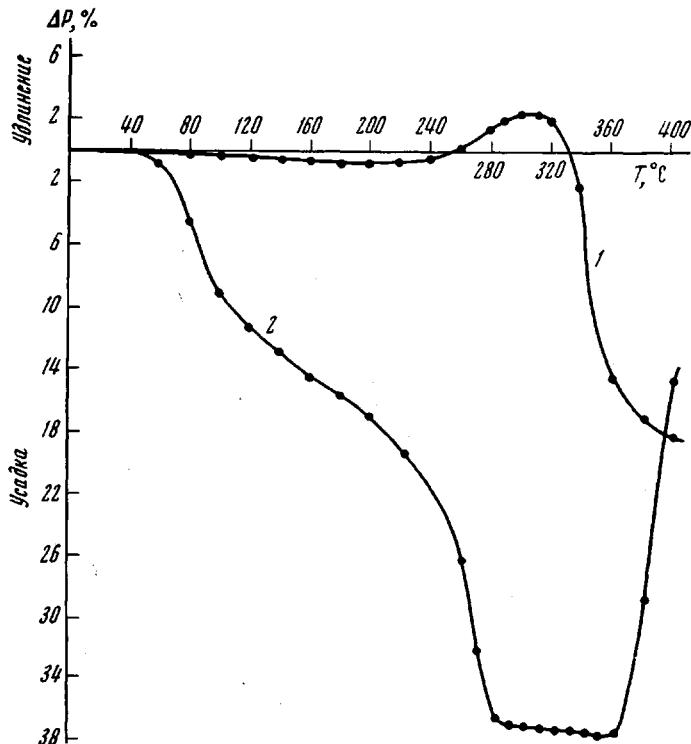


Рис. 2. Зависимость деформации гидратцеллюлозного (1) и полиакрилонитрильного волокон (2) от температуры. Скорость подъема температуры 6 град / мин

К нижнему концу образца крепится кварцевая подвеска, с обоих концов заканчивающаяся крючками. Назначение этой подвески — поддерживать волокно в выпрямленном состоянии. В нижней части ее также имеется метка для отсчета изменения длины образца с помощью катетометра. Если же деформационные явления, протекающие в волокне, изучаются при нагружении, тогда нижняя часть образца закрепляется в зажиме и к нему подвешивается подвеска, к которой крепятся различной величины грузы, находящиеся вне зоны обогрева.

Линейное изменение температуры осуществляется с помощью устройства, изме-няющего напряжение электрического тока. Скорость нагрева можно регулировать путем задания различного начального напряжения. Здесь не приводится описание этого устройства, поскольку системы линейного изменения температуры широко известны и любую из них можно применить к описываемому случаю. Для примера приводятся соответствующие экспериментальные данные для гидратцеллюлозных и полиакрилонитрильных волокон. Из рис. 2 видно, что после незначительной усадки волокна в области температур 200–300° протекает самопроизвольное удлинение, а затем резкая усадка, доходящая до 20% от первоначальной длины. Поскольку оба типа деформации образца самопроизвольны и определяются кинетическими условиями процесса, положение максимума на кривой 1 (рис. 2) можно объяснить одновременно протекающими в этом интервале температур термическими реакциями распада молекул гидратцеллюлозы, при котором возникает своеобразное химическое течение полимерного вещества (удлинение образца), и процессами его структурных превращений, приводящими к увеличению плотности упаковки полимера и к соответствующей контракции объема вещества (усадка образца).

Увеличение в процессе пиролиза деформации течения (удлинения) образца выше определенного предела привело бы к разрушению гидратцеллюлозного волокна, поэтому явление оптимума на терморелаксационной кривой может служить критерием эффективности действующего в данных условиях механизма пиролиза.

Совсем другой характер имеет деформационная кривая, относящаяся к полиакрилонитрильному волокну (рис. 2, кривая 2). Здесь, начиная от 60°, протекает усадка волокна, которая заканчивается при 280°, затем в области 280—360° длина образца остается неизменной, и, наконец, выше 360° происходит резкое удлинение, связанное с химическими изменениями полимера в волокне.

#### Выводы

1. Предложена методика изучения деформационных явлений, протекающих в нитях и волокнах при их нагреве до 1000° с линейным подъемом температуры с различными скоростями. Методика позволяет изучать одновременно деформационные и химические процессы с анализом продуктов распада.

2. Приведены соответствующие экспериментальные данные для гидратцеллюлозных и полиакрилонитрильных волокон при нагреве их до 400°.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
19 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев, Ю. А. Зубов, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 6, 1116, 1964.
2. Р. И. Фельдман, Коллоидн. ж., 20, 220, 1958.
3. П. В. Козлов, И. Ф. Каиминь, В. А. Каargin, Докл. АН СССР, 167, 1321, 1966.
4. Ю. Н. Поляков, Химич. волокна, 1971, № 3, 51.