

УДК 541.64:536.7:539.3

## ФАЗОВЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЭНЕРГЕТИКА САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ РАЗМЕРОВ АЦЕТАТНЫХ ВОЛОКОН В ПАРАХ НИТРОМЕТАНА<sup>1</sup>

© 2006 г. А. Б. Шиповская\*, С. Л. Шмаков\*, Г. Н. Тимофеева\*\*

\*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410012 Саратов, Астраханская ул., 83

\*\*Научно-исследовательский институт естественных наук  
Саратовского государственного университета  
410012 Саратов, Астраханская ул., 83

Поступила в редакцию 25.07.2005 г.

Принята в печать 22.11.2005 г.

Количественно описан феномен циклического изменения размеров (удлинение–сокращение) ацетатных нити и моноволокна в парах нитрометана как специфического растворителя. Разработан алгоритм расчета энергетических характеристик деформации, включая удельную работу. Продольная вязкость оценена по провисанию горизонтально натянутого образца. Установлено, что в процессе циклического изменения размеров нити меняется стереоомерная структура полисахарида, что подтверждается инверсией знака удельного оптического вращения. Полученные данные интерпретированы в терминах фазового (аморфное стеклообразное–ЖК-состояние) и конформационного переходов.

Известно, что полимеры, параметр гибкости макромолекул которых меньше критериального значения 0.63, например целлюлоза и ее производные, могут переходить в ЖК-состояние [1, 2]. В процессе формования эфироцеллюлозных материалов путем испарения растворителя либо осаждения полимера из прядильного раствора, а также путем резкого охлаждения расплава система “замораживается”. В результате быстрого стеклования макромолекулы, как правило, фиксируются в неестественных, возмущенных конформациях. Однако при создании условий для повышения подвижности цепей может произойти направленный фазовый переход в термодинамически равновесное упорядоченное состояние [1, 3].

В терминах Flory [1] одним из экспериментальных подтверждений спонтанного образования ЖК-фазы полужесткоцепными полимерами является самопроизвольное, т.е. без приложения внешней растягивающей силы, удлинение тел на

их основе. Для ацетатцеллюлозных волокон, пленок и пластмасс этот процесс реализуется при достижении температур стеклования в процессе линейного нагрева системы [4, 5] либо при поглощении полимером (опять-таки при повышенных температурах) определенных порций жидкой среды, вызывающей частичное набухание [6–8]. Во всех случаях такое удлинение необратимо. Образование упорядоченной фазы в цитируемых работах наблюдали как экспериментально, так и интерпретировали по косвенным признакам. В частности, для случая гидротермического удлинения ацетата целлюлозы развитие высокой степени молекулярной ориентации доказывалось методом поляризованной люминесценции [7]. Были определены также работа самоудлинения и “отрицательная” продольная вязкость [8].

Позднее было показано, что самопроизвольное удлинение ацетатных волокон и пленок может произойти не только в указанных выше, но и в иных условиях, например в паровой среде специфического растворителя нитрометана [9, 10]. Особенность данного явления состоит в том, что нитрометан является мезофазогенным растворителем, т.е. в нем полимер образует лиотропную ЖК-фазу, что подтверждено в работах [10–13].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-33049а).

E-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru (Шиповская Анна Борисовна), ShmakovSL@info.sgu.ru (Шмаков Сергей Львович).

Этот факт доказывает справедливость концепции Flory относительно формирования ЖК-состояния полимера. Еще одна особенность обсуждаемого явления – наиболее интенсивное протекание процесса в условиях комнатных и близких к ним температур. Удлинение наблюдали даже при температуре обработки 3–5°C. Повышение температуры до 40–50°C уменьшает величину максимального удлинения и сокращает время его достижения.

Кроме того, для системы эфир целлюлозы–пары растворителя характерен ряд не известных до настоящего времени явлений и закономерностей. Прежде всего это кинетическая “обратимость” процесса. После спонтанного удлинения, побыв в таком состоянии несколько секунд, волокно в тех же условиях, т.е. в парах нитрометана, начинает сокращаться и возвращается к начальным линейным размерам [9]. При внешнем сходстве обратного самопроизвольному удлинению эффекта с традиционным процессом усадки полимерных материалов между ними существует принципиальное различие. В последнем случае анизотропное изменение формы вызвано уменьшением степени ориентации и(или) степени кристалличности; в первом случае уменьшаются линейные размеры не исходного, а спонтанно удлиненного волокна. Следовательно, сокращение деформированного образца не обусловлено релаксацией после деформационного вытягивания, когда возникающие в полимере силы направлены против растяжения. Наблюдаемый процесс сокращения не является и результатом термического воздействия, поскольку протекает в условиях постоянной (комнатной) температуры. Как было показано [9, 14], пары нитрометана играют роль кинетического стимулятора фазового перехода в упорядоченное состояние, и система на всех этапах деформирования (как удлинения, так и сокращения) характеризуется высокой степенью ориентации. Наблюдается, например, значительное уменьшение угла разориентации [9], вследствие чего происходит повышение физико-механических характеристик волокон [15] и т.д.

Благодаря тому, что самопроизвольное удлинение ацетатов целлюлозы происходило в парах растворителя, а не в жидкой среде, в которой могли бы протекать как процессы набухания, так и частичное растворение, нам удалось найти пути регулирования процесса в условиях постадийного

взаимодействия полимера с растворителем. Это позволило обнаружить наведение устойчивой во времени оптической анизотропии [10]; эффект сорбции, не подчиняющейся закону Фика [16, 17], что свидетельствует о напряженности полимерной матрицы; варьирование в широких пределах величины и знака удельного оптического вращения [16, 18]; способность холестерической спирали, например, из вращающей плоскость поляризации вправо переходить в левовращающую, и наоборот [10, 16, 17] и т.д. Воздействие паров нитрометана на надмолекулярную и пространственную структуру ацетата целлюлозы подчиняется закономерности “доза-эффект”, с большим влиянием малого количества поглощенных паров (не более 8–10 мас. %). Это в свою очередь позволяет охарактеризовать структурные и фазовые переходы системы полимер–растворитель, протекающие в крайней правой области диаграммы состояния [19], которая, как известно, изучена мало.

Несмотря на то что система уксуснокислый эфир целлюлозы–пары нитрометана исследована достаточно детально со многих точек зрения, энергетика спонтанного деформирования ацетатных нитей так и не была изучена, главным образом потому, что соответствующие тепловые эффекты малы. Описаний процессов подобного рода в литературе не обнаружено, поэтому, основываясь на своих рассуждениях и отчасти (с некоторыми поправками) на экспериментальных принципах, предложенных Френкелем с сотрудниками для количественного описания гидротермического удлинения ацетатных пленок [8], мы исследовали энергику процесса самопроизвольного деформирования ацетатного волокна в парах нитрометана. Кроме того, удалось охарактеризовать реологические закономерности наблюдавшихся циклов деформации.

Цель настоящей работы – количественное описание энергетики, включая удельную работу удлинения–сокращения, и некоторых реологических параметров самопроизвольного циклического деформирования ацетатных волокон в паровой среде активного растворителя нитрометана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты и методы исследования*

Объектом исследования служили промышленные ацетатные нити, сформованные сухим спосо-

бом в Открытом акционерном обществе “Химволовко” (г. Энгельс) из диацетата целлюлозы (ДАЦ) с содержанием связанной уксусной кислоты 54.5% и с  $M_n = 8.0 \times 10^4$ , а также элементарные волокна (мононити), полученные механическим расщеплением промышленного волокна.

Физико-механические показатели нитей: линейная плотность 6.7 текс, номер 150, эффективный диаметр 0.11 мм, количество отдельных элементарных волокон ~23, прочность 9.8–10.0 гС/текс, разрывная прочность 8.8 сН/текс, относительное удлинение при разрыве 25.1%. Характеристика мононитей: линейная плотность 0.42 текс, номер 2400, диаметр 0.02 мм.

Ацетатные нити и мононити обрабатывали в паровой среде нитрометана в герметически закрытом стеклянном сосуде объемом 50 мл и диаметром 35 мм, заполненном на 1/5 объема жидкой средой (рис. 1). Использовали нитрометан квалификации ч.д.а.,  $\rho = 1.14 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{кип}} = 101.2^\circ\text{C}$ . Нитрометан – диполярный, аprotонный растворитель [20], в котором уксуснокислые эфиры целлюлозы образуют лиотропную ЖК-фазу [10–12]. Кроме того, нитрометан – электронодонорный кислотно-основной растворитель, способный сольватировать в макромолекулах ацетатов целлюлозы преимущественно гидроксильные группы [21, 22].

Для изучения кинетики спонтанного деформирования нить (или моноволокно) в свободно натянутом состоянии горизонтально закрепляли в сосуде на расстоянии ~4 см над поверхностью жидкости (рис. 1а). Началом кинетического опыта считали момент герметического закрытия сосуда крышкой. Эксперимент проводили при комнатной температуре, давление до закрытия сосуда было атмосферным. Как указывалось в работе [9], применение такого способа более целесообразно по сравнению с обычным набуханием в среде растворителя, поскольку позволяет визуально (через прозрачные стенки сосуда) наблюдать деформацию образца. Величину провисания (как в прямом, так и в обратном процессах)  $H$  нити (или моноволокна) отсчитывали с помощью миллиметровой градуировочной шкалы, закрепленной на задней стенке сосуда. Измерения в одинаковых условиях проводили не менее 5 раз, для расчетов брали среднеарифметическое значение провисания в одни и те же моменты времени. Длину об-

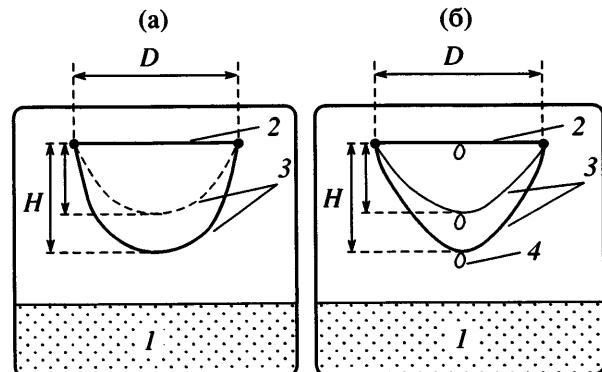


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая проведение кинетического эксперимента самопроизвольного деформирования комплексной ацетатной нити (или моноволокна) в паровой среде мезофагенного растворителя нитрометана без груза (а) и с грузом массой  $m$  (б): 1 – растворитель, 2 – исходный горизонтально протянутый образец (или) вернувшийся к начальным линейным размерам, 3 – самодеформирующийся (удлиняющийся или сокращающийся) образец, 4 – груз массой  $m$  ( $D$  – исходная длина образца,  $H$  – высота провисания деформирующегося образца).

разца рассчитывали по калибровочным графикам, построенным согласно модели свободного провисания нити, и выражали в единицах относительной деформации.

Аналогичные эксперименты выполняли при различной величине внешней нагрузки, приложенной к образцу. Для этого на середину нити (или мононити) подвешивали грузы различной массы (рис. 1б).

В процессе самопроизвольной деформации определяли степень сорбции  $C_c$  волокном паров растворителя весовым методом:

$$C_c = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где  $m_0$  и  $m$  – масса исходного и набухшего образцов соответственно.

Для получения модифицированных образцов для дальнейших исследований нить на разных этапах спонтанного деформирования извлекали из паровой среды нитрометана и фиксировали ее линейные размеры на воздухе.

Оптическое вращение  $[\alpha]$  растворов исходного и модифицированного полимера снимали на автоматическом спектрополяриметре марки

СПУ-Е с ртутной лампой высокого давления ДРШ-250 в диапазоне длин волн  $\lambda = 313\text{--}691$  нм и температуре 20°C. Растворителем служил ацетон квалификации х.ч. Концентрация исследуемых растворов составляла 0.1 г/дл. Использовали стеклянные термостатируемые кюветы длиной 1 дм с кварцевыми окошками. Удельное оптическое вращение рассчитывали по формуле

$$[\alpha]_{\lambda}^{20^\circ\text{C}} = \frac{100(\alpha - \alpha_0)}{lc}$$

Здесь  $\alpha$  и  $\alpha_0$  – измеряемые углы вращения раствора и растворителя соответственно, градусы;  $l$  – длина оптического пути, дм;  $c$  – концентрация раствора, г/дл. Измерения повторяли трижды в параллельных опытах. Погрешность измерений углов вращения не превышала 0.002 град. Точную концентрацию находили методом доведения определенного объема раствора полимера до постоянной массы испарением растворителя (точность взвешивания ±0.0001 г).

#### Алгоритм расчета

Рассмотрим нить с линейной плотностью  $T$  и длиной  $D$ , закрепленную за края в сосуде над растворителем, с грузом массы  $m$  (в опытах без груза, естественно,  $m = 0$ ), и провисшую на высоту  $H$  посередине (рис. 1). Если взять любую точку нити  $M$  справа от самой низкой ее точки  $M_0$ , то баланс сил, действующих на отрезок (дугу)  $M_0$  длиной  $s$ , согласно работе [23], можно записать так:

$$F \cos \varphi = F_0, \quad F \sin \varphi = g \left( Ts + \frac{m}{2} \right),$$

где  $F$  – сила натяжения, действующая по касательной в точке  $M$  под углом  $\varphi$  с осью абсцисс,  $F_0$  – минимальная (горизонтальная в точке  $M_0$ ) сила натяжения,  $g$  – ускорение свободного падения. Тогда

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{Tg}{F_0} s + \frac{mg}{2F_0} = \frac{s + s_m}{a}$$

Здесь  $a \equiv F_0/Tg$  – длина нити с весом, равным минимальному натяжению,  $s_m \equiv m/2T$  – длина нити с массой, равной половине массы груза (из расчета половины массы груза на каждую половину реальной длины). После взятия производной по  $x$

получаем дифференциальное уравнение для формы провисшей нити  $y(x)$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{a} \sqrt{1 + \left( \frac{dy}{dx} \right)^2}$$

с граничными условиями

$$\frac{dy}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{s_m}{a}, \quad y(D/2) = 0$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$y(x) = a \left[ \operatorname{ch} \left( \frac{x}{a} + C \right) - \operatorname{ch} \left( \frac{D}{2a} + C \right) \right],$$

где  $C \equiv \operatorname{arsh}(s_m/a)$ . Очевидно, что  $y(0) = -H$ . Рационально перейти к относительным величинам:  $h \equiv H/D$ ,  $\alpha \equiv D/2a$ ,  $\mu \equiv 2s_m/D = m/TD$ , тогда

$$h = \frac{\operatorname{ch}[\alpha + \operatorname{arsh}(\mu\alpha)] - \sqrt{1 + \mu^2\alpha^2}}{2\alpha} = \sqrt{1 + \mu^2\alpha^2} \frac{\operatorname{ch}\alpha - 1}{2\alpha} + \frac{\mu}{2} \operatorname{sh}\alpha$$

Введем также относительную длину нити

$$\begin{aligned} \ell &\equiv \frac{L}{D} = \frac{2ady}{D dx} \Big|_{x=D/2} - \mu = \\ &= \frac{\operatorname{sh}[\alpha + \operatorname{arsh}(\mu\alpha)]}{\alpha} - \mu = \\ &= \sqrt{1 + \mu^2\alpha^2} \frac{\operatorname{sh}\alpha}{\alpha} + \mu(\operatorname{ch}\alpha - 1) \end{aligned}$$

( $L$  – полная длина нити) и относительное удлинение

$$\gamma \equiv \ell - 1 \quad (1)$$

Необходимо учесть, что при удлинении нити ее линейная плотность уменьшается (последнюю рассчитывали в пренебрежении изменением массы образца, так как определенная в отдельных экспериментах степень сорбции паров растворителя не превышает 10 мас. %):

$$TL = T_0 D, \quad T = \frac{T_0}{\ell},$$

где  $T_0$  – известная линейная плотность исходной нити. Известным также является отношение массы груза к массе нити:

$$\mu_0 = \frac{m}{T_0 D},$$

причем  $\mu = \mu_0 \ell$ . Подставляя последнее соотношение в уравнения для  $h$  и  $\ell$ , получаем

$$\begin{aligned} \ell &= \frac{\operatorname{sh} \alpha}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{1 - 2\mu_0(1 + \mu_0)(\operatorname{ch} \alpha - 1)}} \\ h &= \sqrt{1 + \mu_0^2 \ell^2} \frac{\alpha^2 \operatorname{ch} \alpha - 1}{2\alpha} + \frac{\mu_0 \ell}{2} \operatorname{sh} \alpha \end{aligned} \quad (2)$$

Варьируя  $\alpha$  и вычисляя соответствующие  $\ell$  и  $h$ , можно построить параметрическую калибровку  $\ell = \ell(h)$  или  $\gamma = \gamma(h)$  при заданном  $\mu_0$  (рис. 2). Значения  $\ell$  и  $\gamma$  также рассчитывали по экспериментальным величинам  $h$  численно.

Кроме длины, необходимо знать натяжение, которое испытывает нить под действием собственного веса и веса груза. Оно зависит от координаты

$$F(x) = \frac{F_0}{\cos \phi} = F_0 \operatorname{ch} \left( \frac{x}{a} + C \right),$$

поэтому находили его среднее значение по длине нити

$$\bar{F} = \frac{\int F(x) ds}{\int ds} = \frac{F_0 \operatorname{sh}(2\alpha + 2C) - \operatorname{sh} 2C + 2\alpha}{4 \operatorname{sh}(\alpha + C) - \operatorname{sh} C}$$

( $ds = \operatorname{ch}(x/a + C) dx$ ) и относили к весу нити

$$\begin{aligned} \frac{\bar{F}}{T_0 g D} &= \frac{\bar{F}}{F_0 T_0 g D} = \\ &= \frac{1}{8\alpha\ell} \frac{\operatorname{sh}(2\alpha + 2C) - \operatorname{sh} 2C + 2\alpha}{\operatorname{sh}(\alpha + C) - \operatorname{sh} C} \end{aligned} \quad (3)$$

Кинетические кривые провисания нити  $H = H(t)$  преобразовывали по формулам (1) и (2) в кинетические кривые деформации  $\gamma = \gamma(t)$ . Ряд таких кривых для разных нагрузок (включая нулевую) откладывали на одном графике (рис. 3а). Выбирая ряд значений относительной деформации  $\gamma$ , общих для всех зависимостей каждого цикла деформирования, в каждом случае графичес-

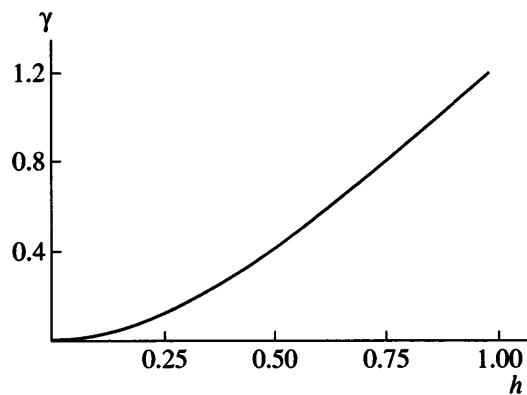


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения (или сокращения)  $\gamma$  от приведенной высоты прописания  $h \equiv H/D$  при  $\mu_0 = 3.12$ .

ким дифференцированием по времени определяли скорость деформации  $\dot{\gamma} \equiv d\gamma/dt$  (численные методы не применяли, поскольку форма зависимости  $\gamma(t)$  неизвестна).

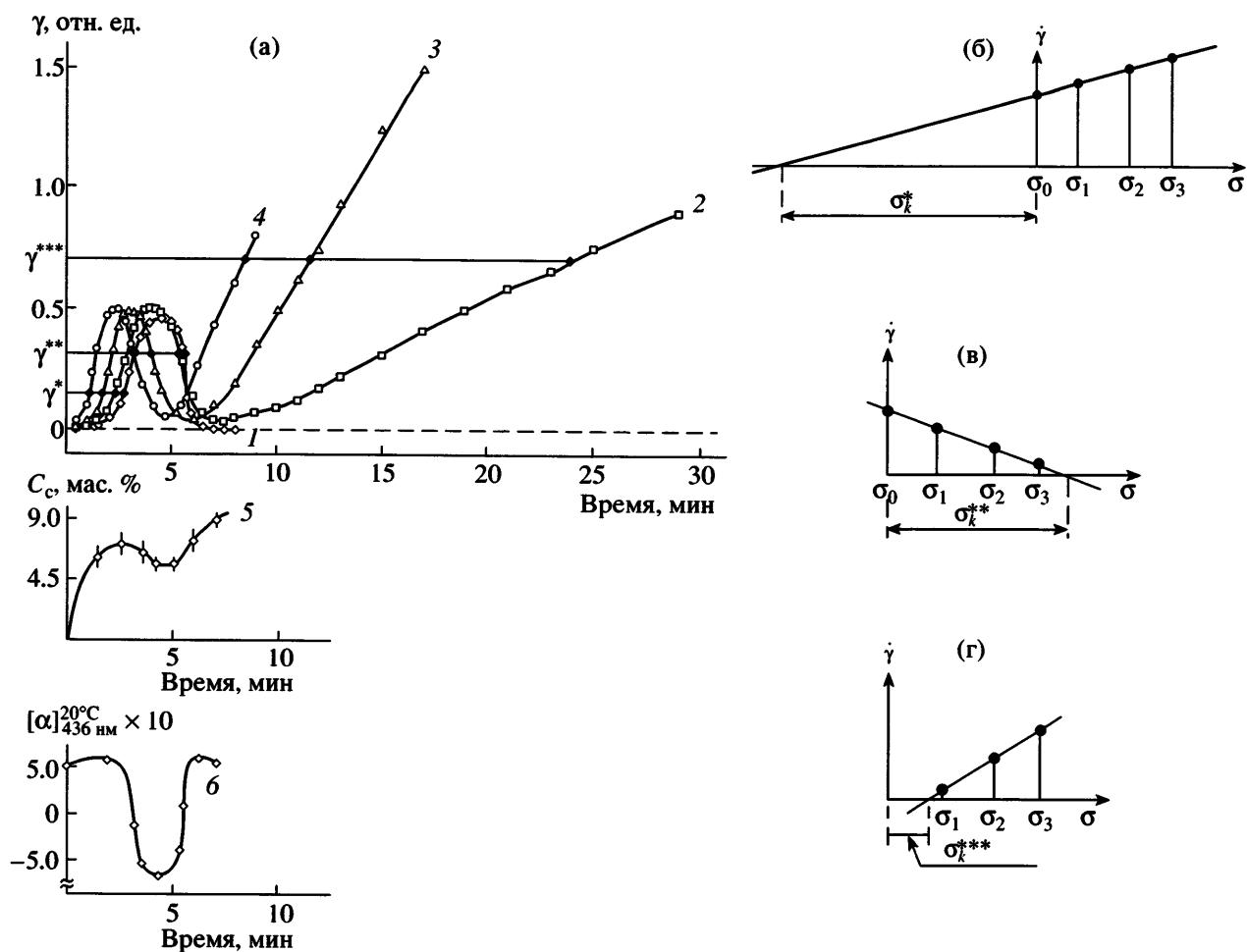
Расчеты показали, что при реальных значениях параметров  $T_0$ ,  $D$  и  $m$  среднее натяжение нити практически совпадает с весом груза:  $\bar{F} \approx mg$ . Поэтому при дальнейшей обработке данных использовали величину механического напряжения

$$\sigma = \frac{\bar{F}}{S} \approx \frac{mg}{S} = \frac{mg}{\pi(d/2)^2}, \quad (4)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения нити и (или) элементарного волокна,  $d = 0.0357 \sqrt{T/\delta}$  – размер среднего поперечника нити (или диаметр волокна),  $\delta$  – объемная масса, т.е. масса единицы объема нитей, измеренная по их внешнему контуру. Для нити  $\delta = 0.706 \text{ мг}/\text{мм}^3$ , для моноволокон  $\delta$  равна плотности составляющего их вещества.

Далее скорость относительной деформации  $\dot{\gamma}$  откладывали на другом графике (рис. 3б–3г) как функцию приложенного напряжения  $\sigma$  (выражение (4)), аналогично работе [8], и проводили экстраполяцию на нулевую скорость. Получаемая величина  $\sigma_k$  имеет смысл напряжения, которое необходимо приложить к анизодиаметрическому образцу, чтобы остановить его деформацию.

Угловой коэффициент зависимости  $\dot{\gamma}(\sigma)$  (рис. 3б–3г) представляет собой продольную вяз-



**Рис. 3.** Деформации образцов. а: Самопроизвольная деформация  $\gamma$  ацетатных нитей в парах нитрометана при  $25^\circ\text{C}$  и напряжениях  $\sigma$ , отнесенных к начальному сечению образца, равных 0 (1), 3.1 (2), 6.2 (3) и 8.3 кПа (4); 5 – кинетическая кривая сорбции ацетатной нити паров нитрометана при  $25^\circ\text{C}$ ; б–г: зависимости скорости относительной деформации  $\dot{\gamma}$  для циклов удлинения ( $\gamma^*$ ), сокращения ( $\gamma^{**}$ ) и второго удлинения ( $\gamma^{***}$ ) от величины приложенного напряжения  $\sigma = mg/S$  ( $S$  – площадь сечения образца волокна, соответствующая  $\gamma^*$ ,  $\gamma^{**}$  или  $\gamma^{***}$ ).

кость системы  $\lambda$  при заданном  $\gamma$ , т.е. коэффициент в уравнении

$$\sigma = \lambda \dot{\gamma},$$

где  $\gamma$  отражает деформацию растяжения–сжатия [24].

Работу деформации рассчитывали по формуле

$$A = \int_{\gamma_{\text{нач}}}^{\gamma_{\text{кон}}} |\sigma_k| d\gamma \quad (5)$$

графическим интегрированием отдельно для каждого цикла деформации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект самопроизвольного циклического деформирования (удлинение–сокращение) ацетатной нити в парах нитрометана был многократно воспроизведен при различных условиях: как без дополнительного нагружения образца, так и под влиянием внешней силы. На рис. 3а представлена типичная кинетическая кривая спонтанной деформации набухающей в парах мезофазогена ацетатной нити при различных величинах небольших внешних нагрузок (кривые 2–4), включая и нулевую (кривая 1).

Приложение внешнего напряжения  $\sigma \leq 10$  кПа практически не влияет на обратимость процесса и

не изменяет максимальную величину относительной деформации удлинение–сокращение (рис. 3а, кривые 2–4) по сравнению с наблюдаемым для ненагруженного образца (рис. 3а, кривая 1). Кривые деформация–время также симметричны, происходит лишь смещение максимума по оси абсцисс. Во всех случаях наибольшие величины самоудлинения и самосокращения (началом отсчета в последнем случае служит линейный размер максимально удлиненного образца) нити составляют в среднем  $\gamma = 0.4\text{--}0.5$  отн. ед., что соответствует высоте провисания (или подъема)  $H = 1.6\text{--}1.7$  см (рис. 1).

Воздействие большей нагрузки ( $\sigma \sim 10\text{--}17$  кПа) не только влияет на кинетику деформирования, но и приводит к увеличению максимальной величины относительного удлинения до  $\gamma \sim 0.6\text{--}0.7$ . Кроме того, нагрузка препятствует волокну полностью вернуться к исходным линейным размерам, и оно остается на некоторое время чуть провисшим, а затем разрывается. Высота подъема груза нитью при этом составляет 1.5–1.6 см, т.е. имеет практически такое же значение, как и для случаев с  $\sigma \leq 10$  кПа. Таким образом, возвращаясь в парах нитрометана к начальным линейным размерам, нить поднимает груз, создающий в теле напряжение  $\sigma$  вплоть до  $\sim 17$  кПа, на высоту 1.5–1.7 см. Приложение к нити напряжения выше 17.5–18 кПа сопровождается, как правило, только необратимым самопроизвольным удлинением.

Для количественного описания энергетики и реологических свойств всех циклов спонтанной деформации использовали зависимости  $\gamma(t)$ , полученные для внешних напряжений, влияющих только на кинетику процесса, но не на максимальную величину  $\gamma$  в отсутствие нагрузки (рис. 3а, кривые 1–4). Для некоторых выбранных значений относительного удлинения (в качестве примера на рис. 3а показана траектория  $\gamma^*$ ) и относительного сокращения (траектория  $\gamma^{**}$ ) определяли значение скорости относительной деформации растяжения и сокращения  $\dot{\gamma}$  и строили их зависимости от внешнего приложенного напряжения. Если внешние нагрузки достаточно малы и  $\dot{\gamma}$  различаются не более, чем в 2 раза, то зависимости  $\dot{\gamma} = f(\sigma)$  линейны (рис. 3б и 3в). Экстраполяцией к нулевой скорости деформации получали величины критических напряжений  $\sigma_k^*$  и

$\sigma_k^{**}$ , возникающих в деформирующемся образце при выбранном значении относительного удлинения ( $\gamma^*$ ) или сокращения ( $\gamma^{**}$ ). Отрицательный знак получаемой таким образом величины  $\sigma_k^*$  (рис. 3б) свидетельствует о том, что напряжение, которое следует приложить к образцу, чтобы прекратить его удлинение, должно быть сжимающим, а положительный знак  $\sigma_k^{**}$  (рис. 3в) – соответственно растягивающим. Эти сжимающие и растягивающие напряжения соответствуют внутренним силам, возникающим в самодеформирующемся образце при выбранных значениях  $\gamma^*$  и  $\gamma^{**}$ . Непосредственное измерение напряжений практически неосуществимо из-за изгиба набухшего волокна.

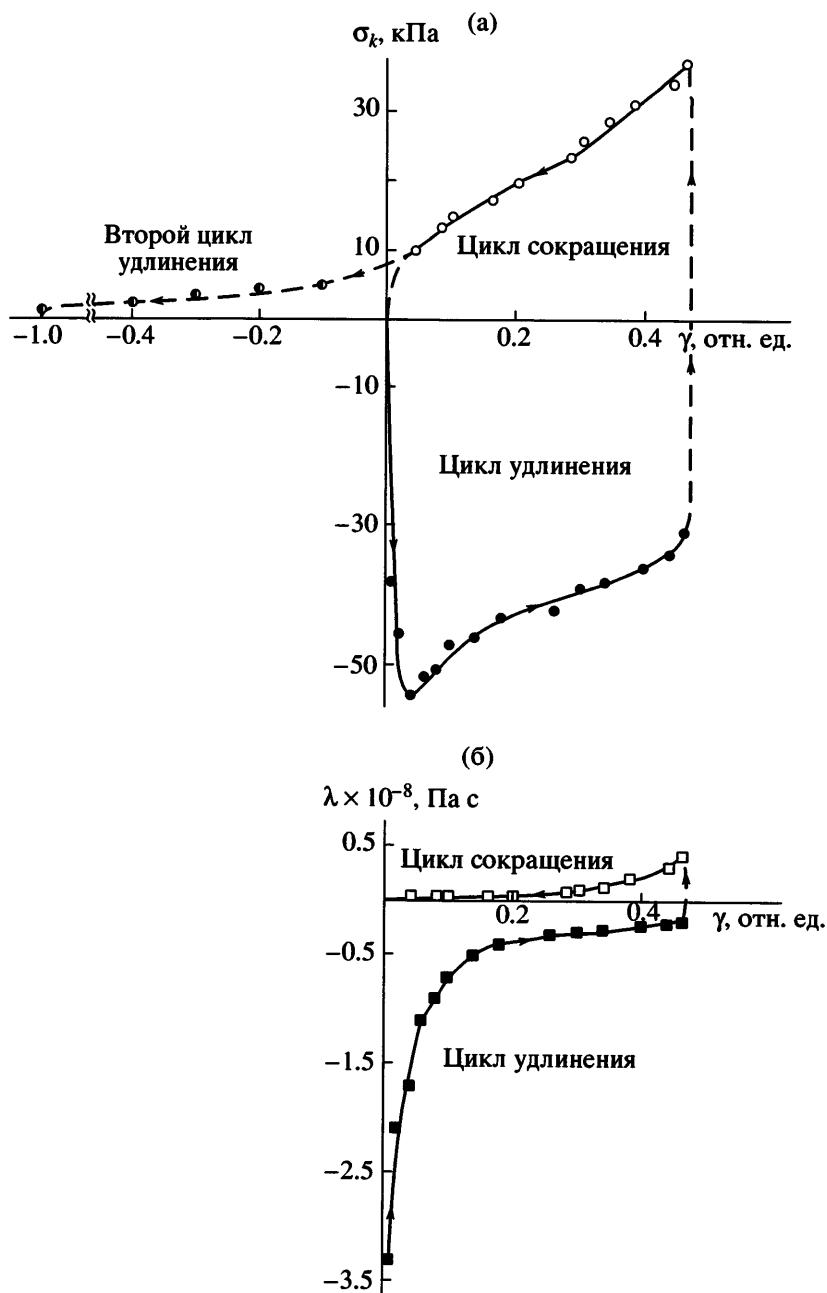
Располагая величинами внутренних напряжений и оценив по зависимости  $\gamma = f(t)$  для ненагруженного образца (рис. 3а, кривая 1) продольный градиент скорости, рассчитывали эффективную продольную вязкость  $\lambda$  системы полимер–сорбированный растворитель.

При самопроизвольном удлинении полимерных тел в отличие от вынужденного растяжения возникающие в них силы направлены в сторону изменения длины. В этой связи спонтанное увеличение во времени линейных размеров образца можно трактовать как проявление “отрицательной” продольной вязкости, а спонтанное сокращение размеров удлиненной нити – “положительной” [8, 25].

Рассчитанные из данных рис. 3 зависимости внутреннего напряжения  $\sigma_k$  и продольной вязкости  $\lambda$  от относительной деформации ацетатной нити приведены на рис. 4.

На начальной стадии удлинения ( $\gamma < 0.05$ ) возникающие в системе отрицательные внутренние напряжения  $\sigma_k$  растут по модулю (рис. 4а), а достигнув своего пика, начинают интенсивно уменьшаться (этап самоудлинения  $\gamma = 0.05\text{--}0.5$ ). Величина  $\lambda$  также отрицательна (рис. 4б). Достигающая по модулю в начале процесса величины  $\sim 3.3 \times 10^8$  Па с “отрицательной” продольной вязкостью уменьшается по мере самоудлинения образца.

Начало обратного процесса сопровождается двойной инверсией – знака внутреннего напряжения и знака продольной вязкости (рис. 4). По аб-



**Рис. 4.** Зависимости внутреннего напряжения  $\sigma_k$  (а) и продольной вязкости  $\lambda$  (б) от относительной деформации ацетатной нити в парах нитрометана.  $T = 25^\circ\text{C}$ . Пояснения в тексте.

сolutной величине  $\sigma_k$  на начальной стадии сокращения ненамного превышает значение  $\sigma_k$  на конечной стадии самоудлинения, а  $\lambda$  увеличивается в  $\sim 2$  раза. В цикле сокращения положительные внутренние напряжения продолжают спадать (рис. 4а), “положительная” продольная вязкость тоже уменьшается (рис. 4б).

Кинетические кривые сорбции ацетатными нитями паров нитрометана в процессе цикличес-

кого деформирования имеют экстремум (рис. 3а, кривая 5) [16, 17]. При этом спад на кривых набухания соответствует максимальной скорости удлинения нити (кривая 1).

Аномальная кинетика сорбции, как и зависимость  $\sigma_k = f(\gamma)$ , свидетельствует о релаксации внутренних напряжений [26]. Отклонения от законов Фика в процессе диффузии в полимер низкомолекулярных жидкостей или их паров могут возни-

кать в результате структурных изменений, вызываемых сорбионным веществом и связанных, например, с упорядочением макромолекул [13], или даже в результате фазового перехода [27]. Четко выраженный экстремум на кривых набухания, значительное уменьшение (более чем в 15 раз) на этапе сокращения “отрицательной” продольной вязкости (несмотря на выжимание растворителя), прямые структурные исследования [9, 14], а также данные предыдущих публикаций [10, 16–19] подтверждают факт ориентационной перестройки полимерной матрицы. В данном случае в набухшем образце нитрометан является не только кинетическим стимулятором фазового перехода в ЖК-состояние [28], но и, выполняя роль жидкой среды, непосредственно участвует в образовании упорядоченной фазы [11].

Вероятно, процесс происходит следующим образом. На первом этапе сорбции, соответствующем индукционному периоду, предшествующему самоудлинению, нить в течение короткого промежутка времени сорбирует 6–8 мас. % паров нитрометана (рис. 3а, кривые 1 и 5). По-видимому, при такой степени набухания в полимере разрушаются межмолекулярные водородные связи, что приводит к созданию благоприятных условий для повышения сегментальной подвижности цепей. В силу своей природной жесткости макромолекулы для приобретения равновесной, более выпрямленной конформации разворачиваются и удлиняются. Макроскопически это выражается в увеличении линейных размеров. Дальнейшее спонтанное ориентационное упорядочение способствует уплотнению структуры полимера, и набухший образец теряет 1–2 мас. % из поглощенных паров [16, 17]. В процессе сокращения нить вновь сорбирует пары мезофагена.

Таким образом, рост (по модулю) внутренних напряжений и резкое падение “отрицательной” продольной вязкости на начальном ( $\gamma < 0.05$ ) этапе самоудлинения (рис. 4), очевидно, связаны с развивающимся во времени процессом проникновения паров растворителя в полимерную матрицу и разрывом локальных Н-связей, а последующее снижение  $\sigma_k$  и  $\lambda$  на этапах интенсивного самоудлинения ( $\gamma = 0.05–0.5$ ) и сокращения – с постепенным исчерпанием неупорядоченной фазы.

Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на значительное уменьшение  $\sigma_k$  в процес-

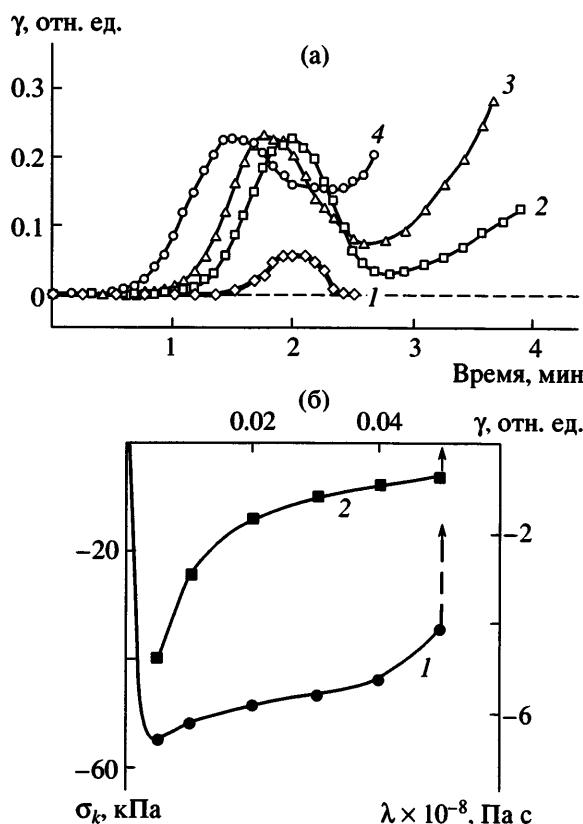
се сокращения нити, в момент возвращения к исходным линейным размерам образца полной релаксации внутренних напряжений в системе не наблюдается, и  $\sigma_k$  до нуля не уменьшается (рис. 4а).

Следует отметить еще одну интересную деталь самопроизвольного деформирования ацетатной нити в парах нитрометана. Если к образцу не прикладывается внешняя сила, то, пройдя циклы удлинение–сокращение, нить, края которой закреплены, в конечном итоге разрывается. А в экспериментах с нагрузкой образец претерпевает третий цикл деформации – вторичное удлинение, достигая при этом очень высоких величин вплоть до  $\gamma = 1.5–2.0$  (рис. 3а, кривые 2–4). Данный экспериментальный факт позволил с использованием описанных выше количественных принципов выяснить дальнейшую эволюцию внутренних напряжений в деформирующемся образце.

Для этого при некоем  $\gamma^{***}$  (рис. 3а) находили скорость удлинения для нагруженных нитей (для ненагруженных образцов  $\sigma = 0$ , и определение  $\gamma^{***}$  лишено смысла). Пример зависимости скорости относительной деформации от среднего напряжения для цикла вторичного самоудлинения представлен на рис. 3г. Наклон прямой  $\dot{\gamma} = f(\sigma)$  свидетельствует о том, что в системе развиваются сжимающие внутренние напряжения. Рассчитанные величины  $\sigma_k^{***}$  отмечены на рис. 4а черно-белыми точками.

Таким образом, пройдя циклы удлинения и возвращения к исходным линейным размерам, сопровождающиеся релаксацией внутренних напряжений, нить и далее пытается сократить оставшиеся в ней напряжения. Очевидно, в процессе деформирования ненагруженного образца сократившаяся нить стремится уменьшить свою поверхность и принять, насколько это возможно, сферическую форму. Такое поведение предсказано расчетом, но в силу условий проведения эксперимента не реализуется, поскольку концы образца закреплены и, как следствие, спустя некоторое время нить разрывается.

Отметим, что нам удалось экспериментально подтвердить теоретические предсказания. Оказалось, что если нить в сосуде с нитрометаном подвесить вертикально, то можно наблюдать формирование из исходного анизодиаметрического образца сферической капли. Дальнейшее нахож-



**Рис. 5.** Кинетика относительной самопроизвольной деформации  $\gamma$  ацетатной мононити в парах нитрометана при напряжении  $\sigma$ , отнесенном к начальному сечению образца, равном 0 (1), 12.5 (2), 20.9 (3) и 31.2 кПа (4) (а), а также зависимость величины внутреннего напряжения  $\sigma_k$  (1) и “отрицательной” продольной вязкости  $\lambda$  (2) от относительного удлинения ацетатного моноволокна в парах нитрометана (б).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

дение капли в парах активной среды сопровождается образованием тонкой пленки.

Возвращаясь к полученной для циклов удлинение–сокращение зависимости  $\sigma_k = f(\gamma)$  (рис. 4а), отметим, что описывающая ее кривая имеет форму искаженного, но практически симметричного ромба: координаты центра симметрии  $\sim(0.25, -10)$ . Площадь этой фигуры имеет физический смысл удельной работы, рассеиваемой в виде тепла в процессе деформирования. Удельная работа самоудлинения, рассчитанная по формуле (5), оказалась равной 20 мДж/см<sup>3</sup>, самосокращения – 10 мДж/см<sup>3</sup>. Следовательно, суммарная работа деформации удлинение–сокращение ацетатной нити в парах нитрометана составляет 30 мДж/см<sup>3</sup> или 30 мДж на 1 г сухого полимера. С учетом того, что развивающиеся в системе внутренние напряжения спадают до нуля, общая удельная работа спонтанно-

го циклического деформирования составляет 32 мДж/см<sup>3</sup> (32 мДж/г сухого полимера), что лишь на 2 мДж/см<sup>3</sup> больше работы циклов удлинения–сокращения.

Рассчитанная работа не связана с внешними силами, а отражает только изменение свободной энергии [8]. Следовательно, эта работа должна равняться теплоте образования анизотропной фазы. Малая величина удельной теплоты типична для переходов из изотропного в ЖК-состояние.

С описанных выше позиций были проведены исследования с моноволокном<sup>2</sup>. Оказалось, что его поведение в парах нитрометана аналогично самопроизвольной деформации комплексной ацетатной нити, представляющей собой набор скрученных элементарных моноволокон. Процесс деформирования также обратим, т.е. регистрируемые эффекты (удлинение и сокращение) симметричны по величине относительно оси времени, однако реализуемые значения  $\gamma$  намного меньше (рис. 5а). Например, для ненагруженных мононитей максимальные величины удлинения и сокращения составляют в среднем лишь 0.05 отн. ед. (рис. 5а, кривая 1).

Энергетику и продольную вязкость в данном случае рассчитывали только для прямого процесса, поскольку из-за низкой линейной плотности моноволокна не удалось подобрать такие малые нагрузки, которые влияли бы только на кинетику процесса, но не на максимальные величины  $\gamma$  (рис. 5а, кривые 2–4). Как и для ацетатной нити, при удлинении моноволокна возникают отрицательные внутренние напряжения, первоначально возрастающие, а затем спадающие (рис. 5б, кривая 1). Величина “отрицательной” продольной вязкости также уменьшается (кривая 2). Удельная работа оказалась равной 23 мДж/см<sup>3</sup>. Рассчитанные величины  $\sigma_k$  и  $\Delta A$  (с учетом точности графической экстраполяции) оказались практически одинаковыми с таковыми для комплексной ацетатной нити.

Большая величина “отрицательной”  $\lambda$  в начале удлинения моноволокна по сравнению с начальным удлинением нити, очевидно, связана с кинетикой набухания и меньшим количеством

<sup>2</sup> В данном эксперименте принимала участие студентка V курса химического факультета Саратовского государственного университета О.А. Чугунова.

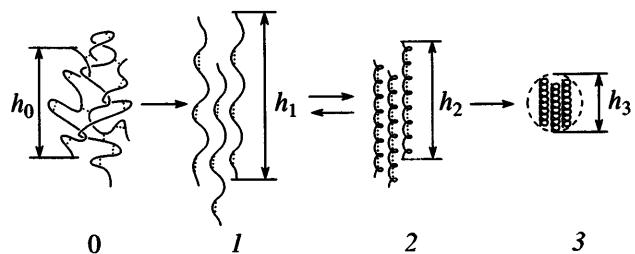
сорбированных паров нитрометана ( $C_c$ ). Однако определить  $C_c$  из-за очень малой массы исследуемого объекта не представляется возможным.

Следует остановиться еще на одном эксперименте, внесшем решающий вклад в выяснение природы циклического деформирования ацетатных нитей в парах нитрометана, в частности обратного самоудлинению эффекта, поскольку попытки оценить данное явление только с позиции термодинамического взаимодействия полимера с растворителем не давали исчерпывающих объяснений факту обратимости процесса.

Еще раз отметим, что противоположно направленные процессы удлинения исходного и сокращения удлинившегося образца происходят в одних и тех же условиях, т.е. в паровой среде, и нить не извлекается из нее. Ранее неоднократно было показано [10, 16–19], что пары мезофазогенных растворителей (в частности, нитрометана) активно влияют на структуру ацетата целлюлозы (пленка, порошок) не только на надмолекулярном, но и на тонком конформационном уровне. Оказалось, что удельное оптическое вращение  $[\alpha]$ , являющееся мерой оптической активности модифицированного в парах нитрометана полимера, тоже изменяется в широких пределах.

Кинетика изменения  $[\alpha]$  в процессе спонтанной деформации ацетатного волокна в парах нитрометана представлена на рис. За (кривая 6), на котором отчетливо виден ее антибатный характер кривой относительной деформации (кривая 1). До некоторой критической величины  $\gamma \sim 0.05$  (индукционный период удлинения) удельное вращение практически не изменяется и остается положительным. Затем на этапе интенсивного удлинения величина  $[\alpha]$  перемещается в область отрицательных значений, а на этапе интенсивного сокращения – в область положительных. Таким образом, раствор исходного полимера характеризуется положительной величиной  $[\alpha]$ , раствор на основе модифицированного образца, извлеченного из паровой среды на стадии максимального удлинения нити – отрицательной, а на стадии сокращения – вновь положительной.

Отметим, что аналогичные результаты были получены и для ацетатных пленок, которые также, как и ацетатные нити, в парах нитрометана претерпевают спонтанное удлинение и, кроме того, приобретают оптическую анизотропию [10].



**Рис. 6.** Схематическое представление конформационных переходов идеализированных макромолекул в процессе циклического самопроизвольного деформирования ацетатной нити в пассивной среде нитрометана.

Изменение знака  $[\alpha]$  на противоположный наблюдается и для модифицированных в парах нитрометана порошкообразных образцов ацетатов целлюлозы [16–18], что подтверждает единый механизм взаимодействия уксуснокислого эфира целлюлозы разных морфологических форм с парами мезофазогенного растворителя.

Наблюдаемая инверсия знака  $[\alpha]$  (рис. 3а, кри-  
вая б) свидетельствует о том, что характерная для  
целлюлозы и ее производных холестерическая  
спираль под активным воздействием паров мезо-  
фазогена изменяет направление вращения плос-  
кости поляризации, переходя, например, из пра-  
вовращающей в левовращающую, и наоборот.  
Следовательно, в процессе удлинения ацетатной  
нити макромолекулы не только удлиняются и  
ориентируются, но могут и разворачиваться.  
Процесс сокращения также сопровождается кон-  
формационными перестройками, т.е. цикличес-  
кое деформирование (удлинение–сокращение)  
можно рассматривать и с точки зрения изменения  
тонкой стереоомерной структуры полисахарида.

Исходя из данных как настоящего исследования, так и предыдущих публикаций [9, 10, 14–19], мы предлагаем следующее истолкование феномена спонтанного деформирования ацетатной нити в парах мезофазогенного растворителя нитрометана (рис. 6).

В начальный момент времени, до внесения объекта исследования в паровую среду специфической жидкости, полимерная матрица застеклена. И пока подвижность макромолекул ограничена, они находятся в неравновесном конформационном состоянии, даже несмотря на некоторую предварительную ориентацию, приобретенную в процессе формирования нити. При ликвидации ко-

перативной системы межмолекулярных водородных связей, в силу селективного взаимодействия нитрометана с группами полимера ОН [21, 22], в результате “размораживания” сегментов (вращательных степеней свободы) относительно симметричный вытянутый клубок стремится удлиниться до анизодиаметрической вытянутой спирали (рис. 6, переход 0–1). Удлинение макроцепей будет происходить, грубо говоря, до тех пор, пока линейные размеры деформированного клубка  $h_0$  не сравняются с осевыми размерами вытянутой спирали  $h_1$ , а последующая ориентация с учетом установленной инверсии знака удельного оптического вращения – до полного разворачивания вытянутых макромолекул и их уплотнения. Иными словами, напрашивается представление о спонтанном удлинении нити в парах мезофазогена как о комбинации двух переходов, один из которых происходит на уровне анизодиаметрических структурных элементов, а второй разыгрывается на молекулярном уровне и является кооперативным превращением типа вытянутый клубок–вытянутая спираль. Отметим, что подобное представление (только в обратном порядке спираль–клубок) предлагалось в работе [29] для описания явления гидротермического сокращения коллагеновых волокон.

На этапе сокращения удлиненного волокна суммаризация этих двух переходов, вероятно, заканчивается, а процесс, связанный со стереомерными перестройками, продолжается. Из-за стремления системы к наименьшему объему (минимуму свободной энергии) происходит повторное изменение конформации макромолекул, вызывающее некоторое начальное повышение по модулю величин внутреннего напряжения и продольной вязкости по сравнению с таковыми на стадии максимального удлинения (рис. 4). Обратный процесс протекает на фоне уже произошедших в полимерной матрице структурных изменений. Тогда, учитывая высокий уровень приобретенной ориентации, а также руководствуясь предположением о сохранении в макроцепях внутримолекулярных контактов, представляется наиболее вероятным, что процесс спонтанного сокращения вызван спирализацией макромолекул и их более компактной упаковкой (рис. 6, переход 1–2). В момент возвращения к исходным линейным размерам осевая протяженность такой спирали  $h_2$  должна сравняться с линейными размерами вытя-

нутого клубка  $h_0$ . Расчет предсказывает, что система полимер–растворитель стремится и далее сократить свою поверхность, т.е. стремится к состоянию с еще меньшей свободной энергией, но в силу объективных ограничений, связанных с условиями проведения эксперимента, не достигает его. В конечном итоге размер спирали должен достичь равновесной для этих условий величины  $h_3$ , а полимерная система с сорбированным растворителем при этом должна была бы принять сферическую форму (переход 2–3).

Эксперименты с нагрузкой подтверждают высказанную гипотезу. Приложение к образцу слабой внешней силы ( $\sigma \leq 10$  кПа), согласно работе [30], стабилизирующей спиральную конформацию макромолекул, мешает нити разорваться, и она претерпевает вторичное удлинение (переход 2–1). Вероятно, что в этом случае происходит не просто растяжение цепочек, но и начинается скольжение их относительно друг друга, приводящее к разрушению образца.

Итак, происходящие в процессе удлинения в парах ацетатной нити уменьшение внутренних напряжений, продольной вязкости и инверсия знака оптического вращения на конформационном уровне связаны с удлинением и разворачиванием цепей, а на структурном – с постепенным исчертанием неупорядоченной фазы. Для цикла сокращения изменение знаков  $\sigma$ ,  $\lambda$  и  $[\alpha]$  вызвано конформационными перестройками макромолекул уже в анизотропной фазе. Но поскольку прецизионных исследований структуры модифицированных образцов не проводили, данные настоящей работы требуют с большой осторожностью относиться к природе изучаемых переходов. Пока можно лишь констатировать, что процесс фазового перехода в системе оптически активный полисахарид–мезофазогенный растворитель многостадийный [31] и связан не только с механическим подбором ориентированных структур, но и с поворотными стереомерными превращениями.

Предполагаемые выше структурные переходы относятся к области предельно концентрированных растворов аморфных стеклообразных полимеров, где, с одной стороны, нет четкого представления о закономерностях структурообразования, а с другой – это область, для которой отсутствуют данные о равновесном состоянии оптически активных веществ. А ведь последние в силу своего

пространственного строения способны изменять оптическое вращение, направление закручивания холестерической спирали и т.п., что не дает возможности достичь термодинамического равновесия. По-видимому, для получения корректных данных о диаграммах фазового состояния таких систем надо руководствоваться еще и характеристикой стереоемерного состояния объекта исследования.

Использование подхода, основанного на мониторинге за фазовыми процессами и, параллельно, оптической активностью полисахарида, позволяет решать и проблемы практического характера. Например, можно направленно создавать структуры полимера с варьируемым уровнем пространственной организации и соответственно получать материалы (волокна, пленки, мембранны, фильтры и т.п.) не только с улучшенными и заранее заданными свойствами, но и с новыми функциональными качествами [17, 32–34].

В заключение отметим, что процесс спонтанного циклического деформирования ацетатных волокон в парах мезофазогенного растворителя может служить удобной моделью для изучения взаимодействия природного полимера с органической средой, а способ воздействия паров такого рода активных сред на процессы структурообразования и оптическую активность может стать основой нового концептуального подхода, где проявляются глубокие аналогии явлений живой и неживой природы на макромолекулярном уровне.

Выражаем глубокую благодарность А.Е. Чалых, В.Г. Куличихину, В.Н. Кулезневу, В.И. Кленину, А.Э. Аринштейну, М. Rinaudo, принявшим активное участие в обсуждении описанного необычного явления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 60.
2. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
3. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
4. Фоменко Б.А., Перепечкин Л.П., Васильев Б.В., Наймарк Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1971.
5. Фридман О.А., Наймарк Н.И., Малинин Л.Н., Владимиров Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 512.
6. Бельникович Н.Г., Болотникова Л.С., Крамаренко Л.Н., Наймарк Н.И., Хрипунов А.К., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 37.
7. Бельникович Н.Г., Болотникова Л.С., Эдильян Э.С., Бресткин Ю.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 7. С. 485.
8. Бельникович Н.Г., Бресткин Ю.В., Волосатов В.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 119.
9. Тимофеева Г.Н., Толкунова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 869.
10. Тимофеева Г.Н., Федусенко И.В., Лашек Н.А., Шиповская А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 6. С. 1093.
11. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2003. Вып. X. Ч. 2. С. 222.
12. Aharoni S.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 56. № 7. P. 237.
13. Азизов Ш.А., Садыкова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 429.
14. Тимофеева Г.Н., Проценко Н.В., Федусенко И.В. // Хим. волокна. 1989. № 2. С. 13.
15. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Сб. статей Междунар. конф. "Композит-2004". Саратов: Изд-во Саратовского гос. техн. ун-та, 2004. С. 72.
16. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1237.
17. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 693.
18. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 1. С. 101.
19. Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н. // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 2004. Вып. XI. Ч. 2. С. 334.
20. Reichardt Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH, 1988.
21. Moor W.R., Schutte J. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 132. № 1. P. 89.
22. Buntjakov A.S., Averyanova V.M. // J. Polym. Sci. C. 1972. № 38. P. 109.

23. Пискунов Н.С. Дифференциальное и интегральное исчисление для втузов. М.: Наука, 1978. Т. 2.
24. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
25. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976.
26. Малкин А.Я., Чалых Е.А. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
27. Зубов П.И., Матвеев Ю.И., Аскадский А.А., Андрющенко Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1347.
28. Frenkel S.Ya. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. V. 58. P. 195.
29. Френкель С.Я., Кухарева Л.В., Гинзбург Б.М., Гаспарян К.А., Воробьев В.И. // Биофизика. 1965. Т. 10. № 5. С. 735.
30. Бирштейн Т.М., Воробьев В.И., Птицын О.Б. // Биофизика. 1961. Т. 6. № 5. С. 524.
31. Сибирев А.Л., Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Тез. докл. Третьей Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004". М., 2004. Т. 1. С. 178.
32. Шиповская А.Б., Евсеева Н.В., Тимофеева Г.Н. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 9. С. 1553.
33. Тимофеева Г.Н., Шиповская А.Б. Пат. 2223971 РФ // Б.И. 2004. № 5.
34. Шиповская А.Б., Микульский Г.Ф., Тимофеева Г.Н. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 1. С. 152.

## Phase Processes and Energetics of Spontaneous Change in the Dimensions of Acetate Fibers in Nitromethane Vapors

**A. B. Shipovskaya<sup>a</sup>, S. L. Shmakov<sup>a</sup>, and G. N. Timofeeva<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Chernyshevskii State University,  
ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410012 Russia*

<sup>b</sup>*Research Institute of Natural Sciences, Chernyshevskii State University,  
ul. Astrakhanskaya 83, Saratov, 410012 Russia*

**Abstract**—The phenomenon of cyclic change (elongation and contraction) in the dimensions of acetate filaments and monofibers in the vapors of nitromethane as a specific solvent is quantitatively described. An algorithm for calculating the energy characteristics of the deformation, including the specific work, is developed. The longitudinal viscosity is estimated according to the deflection of a horizontally stretched sample. It is shown that the stereomeric structure of the polysaccharide is altered in the process of cyclic change in the filament dimensions, as is conformed by reversal of the sign of specific optical rotation. The resultant data are interpreted in terms of phase (amorphous vitreous versus liquid-crystal states) and conformational transitions.