

Рис. 2. Зависимость самопроизвольного удлинения Δl от предыстории волокна. Пояснения в тексте.

нами на примере полифениленоксадиазольных волокон [6].

Однако переход полимера при термообработке в ЖК состояние не означает достижения полной или почти полной ориентации структурных элементов вдоль оси волокна. Макромолекулы упорядочены в пределах ЖК доменов, но сами домены могут иметь произвольную ориентацию. Для создания предпочтительной ориентации асимметричных доменов необходимо дополнительное вытягивание волокна, которое приведет к структуре III (см. рис. 1). Высокая степень ориентации этой структуры обеспечивает и высокую прочность волокна. Однако скорость деформации (вытягивания) должна соответствовать скорости перехода I→II.

В том случае, когда скорость деформации не превышает скорости процесса установления равновесной конформации и самопроизвольного упорядочения структуры, дело сводится к более полной ориентации образовавшихся доменов вдоль оси волокна. Те внутренние напряжения, которые задаются в процессе вытягивания волокна, успевают отрелаксировать. Но когда скорость фазовых преобразований ниже скорости механических воздействий, в волокне фиксируются внутренние напряжения, величина которых зависит от температуры и скорости вытягивания. При нагревании такого волокна можно наблюдать последова-

тельно усадку в результате сохранившихся в волокне внутренних напряжений, а затем удлинение, обусловленное переходом полимера в равновесное упорядоченное состояние. Примеры таких деформационных кривых приведены в работах [5; 7]. Естественно, для полной реализации перехода I→II наиболее благоприятно было бы повышение подвижности макромолекул, т. е. повышение температуры тепловой обработки. Однако часто препятствием к этому является ограниченная устойчивость полимеров к термическому воздействию и их разрушение.

— Обсуждается зависимость полноты фазовых превращений и структурных особенностей волокон из жесткоцепных полимеров от температуры, продолжительности и скорости механических воздействий.

— Установлено, что для создания равновесной структуры волокна скорость механических воздействий должна быть сопоставима со скоростью фазовых и релаксационных преобразований.

Литература

1. Папков С. П. — Хим. волокна, 1977, № 3, с. 7.
2. Калашник А. Т., Папков С. П., Милькова Л. П., Бобровницкая Н. И., Довбий Е. В., Шетинин А. М., Френкель Г. Г. — Высокомолекул. соед., 1981, сер. Б, т. 23, № 6, с. 412.
3. Калашник А. Т., Папков С. П. — Высокомолекул. соед., 1981, сер. А, т. 23, № 10, с. 2302.
4. Калашник А. Т., Папков С. П., Кудрявцев Г. И., Бобровницкая Н. И., Милькова Л. П. — Высокомолекул. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 9, с. 2000.
5. Калашник А. Т., Довбий Е. В., Милькова Л. П., Кожина Г. В., Папков С. П., Шетинин В. М., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И. — Высокомолекул. соед., 1981, сер. Б, т. 23, № 2, с. 127.
6. Калашник А. Т., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Папков С. П. — Хим. волокна, 1977, № 4, с. 51.
7. Кудрявцев Г. И., Аскадский А. А., Худошев И. Ф. — Высокомолекул. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 8, с. 1879.

Поступила в редакцию 3/Х 1983 г.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СНИЖЕНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ КОНТАКТЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН С ВОДОЙ НА ИХ ПРОЧНОСТЬ

Н. Р. Прокопчук, С. В. Барченко

В процессе эксплуатации нитей и изделий на их основе возможно воздействие на них механического поля, когда они находятся в кратковременном контакте с водой. Механические свойства химических волокон в этих условиях определяются способностью жидкой среды снижать свободную поверхностную энергию ($\alpha_{п}$) полимеров. До настоящего времени для полимерных материалов не существует количественной корреляции между снижением межфазной поверхностной энергии и снижением прочности полимера, поскольку экспериментальное определение величины $\alpha_{п}$ твердых полимеров крайне затруднено [1; 2].

В данном сообщении анализируется количественная взаимосвязь между понижением энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{мв} = 2\alpha_{п}$ [3]) и понижением механической прочности синтетических волокон (таб-

лица), нашедших широкое применение на практике. Подобное исследование стало возможным после разработки принципиально нового метода оценки $E_{мв}$ в полимерных волокнистых и пленочных материалах [4], основанного на соотношении

$$E_{мв} = U_0 - E_{д} \quad (1)$$

где U_0 , $E_{д}$ — энергии активации процессов механо- и термоокислительной деструкции соответственно.

Значения U_0 определяли из температурных зависимостей прочности $\sigma(t)$ по методике [5–7], а $E_{д}$ — из кривых динамического термогравиметрического анализа по методике [8] с погрешностью ± 2 и ± 1 кДж/моль соответственно. Образцы нитей длиной $2,5 \cdot 10^{-2}$ м растягивали со скоростью $0,83 \cdot 10^{-4}$ м/с на приборе УМИВ-3 (при испытании в дистиллированной воде в специальных зажимах, погруженных в стеклянную ячейку с жидкостью).

Заданная температура поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ во всем рабочем интервале ($10\text{--}50^\circ\text{C}$), заключенном между двумя ближайшими релаксационными переходами [4; 7], имеющимися в изученных полимерах и расположенных ниже и выше комнатной температуры. Максимальное отклонение отдельных результатов от средних значений прочности (σ), мо-

Нить	σ , МПа	ϵ , %	$\sigma(1+\epsilon)$, МПа	E , МПа	U_0^* , кДж/моль	E_d , кДж/моль	E_{MB} , кДж/моль	γ , кДж/(моль·МПа)	$\frac{\sigma(1+\epsilon)_{H_2O}}{\sigma(1+\epsilon)_B}$
Полипропиленовая	590/530	40/30	830/690	4700/4400	122/118	112	10/6	0,059/0,065	0,83
Поливинилспиртовая	635/345	15/35	730/466	6600/4900	113/101	92	21/9	0,056/0,060	0,64
Поливинилхлоридная	250/230	36/35	340/310	4300/4210	114/112	108	6/4	0,121/0,126	0,91
Поликапроамидная	512/436	33/32	680/576	2600/2420	170/155	125	45/30	0,143/0,143	0,85
Полиэтилентерефталатная	1160/970	10/11	1270/1080	16000/14200	250/232	197	53/35	0,139/0,147	0,85

* Значения U_0 , полученные в наших исследованиях на воздухе, хорошо согласуются с данными работы [6].

дуля упругости (E) и относительно разрывного удлинения (ϵ), которые рассчитывали по данным 10 измерений, обычно не превышало 2—5%. Время выдерживания образцов в жидкости до начала растяжения составляло 180 с; это достаточно и для термостатирования, и для адсорбции воды на активных участках материала в вершинах микротрещин. Начальный модуль упругости волокон определяли из диаграммы нагрузка—удлинение при деформации 1%.

Объектами исследования служили полипропиленовая (ТУ 6-06-18-33—80) и полиэтилентерефталатная (ГОСТ 24662—81) нити, поликапроамидное (ГОСТ 7054—67), поливинилспиртовое (марки «винол МФ»), поливинилхлоридное (хлорин, ГОСТ 10215—72) и некоторые другие волокна. Принцип выбора объектов исследования был следующим: волокна и нити должны различаться как можно больше по энергии межмолекулярного взаимодействия и по способности сорбировать воду.

Результаты экспериментального определения изменения механических свойств и величины E_{MB} под действием воды (см. таблицу) свидетельствуют о заметном снижении прочности исследованных волокон и нитей при контакте с водой — наименьшем у хлорина, наибольшем у винола МФ, что связано с соответствующим изменением E_{MB} . Особое внимание обращает на себя исключительно высокое значение энергии межмолекулярного взаимодействия как на воздухе, так и в воде у некоторых волокон и нитей, обуславливающее, по-видимому, их уникальные механические свойства [9]. Возможной причиной такого сильного межмолекулярного взаимодействия в некоторых нитях может быть, как и у нитей поли-*л*-фенилентерефталамида, образование полисопряженных систем за счет межмолекулярного перекрытия π -электронных орбит [10].

Поскольку действие воды снижает E_{MB} в полимерах, оно сопровождается также увеличением расстояния между макромолекулами, а следовательно, и флуктуационного объема разрушения ω [1]. С другой стороны, молекулы воды снижают коэффициент концентрации напряжений β , так как, находясь в вершинах трещин в сцеплении друг с другом и с их стенками, способствуют некоторому выравниванию напряжений [11]. Суммарное значение $\gamma = \omega\beta$ в жидкой среде определяется в каждом конкретном случае соотношением увеличения ω и снижения β (см. таблицу). Для исследованных нами образцов преобладает, как правило, повышение ω .

Модуль упругости волокон и нитей, связанный с энергией межмолекулярного взаимодействия, при действии воды также снижается, что согласуется с данными работы [12], указывающими на существование

взаимосвязи между прочностными и упругими свойствами полимеров, осуществляемой через U_0 (в нашем случае полностью через E_{MB}). На рисунке представлены результаты сопоставления в виде зависимости между относительным снижением прочности в воде по сравнению с воздушной средой и относительным снижением E_{MB} , наблюдаемым при контакте с водой. Для всех исследуемых волокон и нитей экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, расположенную несколько ниже, но параллельно линии, проведенной под углом 45° и отвечающей условию выполнимости соотношения Гриффитса:

$$\sigma = \sqrt{2\alpha_{II} E / \mu l} \quad (2)$$

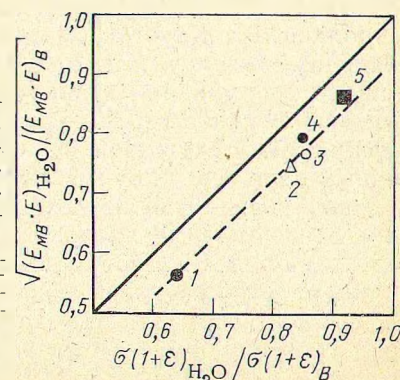
где l — длина микротрещины, вызывающей разрыв; μ — коэффициент Пуассона.

Основанием для построения графика служила теория квазирупкого разрушения, в соответствии с которой при рассмотрении разрушения высокоориентированных полимерных материалов может быть применена формула Гриффитса. При этом в балансе энергии должны учитываться также механические потери, приводящие к рассеянию энергии в виде теплоты:

$$-\delta W = d\alpha_{II} + \delta Q \quad (3)$$

где δW — уменьшение упругой энергии образца в процессе его разгрузки при увеличении трещины; $d\alpha_{II}$ — увеличение свободной поверхностной энергии; δQ — механические потери.

Условие $\delta Q = 0$ соответствует теории Гриффитса [13]. Однако это условие не реализуется, хотя в отдельных случаях, подобных рассматриваемому, δQ — величина сравнительно малая [13], поэтому экспериментальные точки на рисунке группируются в непосредственной близости от линии, соответствующей выполнимости уравнения (2). Данные рисунка, указывающие на выполнимость уравнения (2) при подстановке в него вместо $2\alpha_{II}$ величины E_{MB} , найденной по методу [4], свидетельствуют об истинности соотношения (1) и согласуются с рассматриваемым в последнее время [14] дилатонным механизмом разрушения,



Сопоставление относительного понижения энергии межмолекулярного взаимодействия (E_{MB}) с относительным понижением прочности (σ) нитей при воздействии воды:

1 — поливинилспиртовые; 2 — полипропиленовые; 3 — полиэтилентерефталатные; 4 — поликапроамидные; 5 — поливинилхлоридные.

предполагающим элементарным актом одновременный коллективный распад как химических, так и межмолекулярных связей в отрицательной флуктуации плотности в виде микровзрыва.

Таким образом, на примере синтетических волокон и нитей показана возможность количественной оценки эффекта Ребиндера для полимерных материалов. Метод оценки E_{mv} , предложенный в работе [4], может быть полезен при исследовании изменения механических свойств химических волокон не только в воде, но и в других жидких средах, например в водных растворах поверхностно-активных веществ, что представляет значительный теоретический и практический интерес.

— Произведена количественная оценка изменения энергии межмолекулярного взаимодействия в ряду синтетических волокон и нитей при действии на них воды.

— Установлена количественная корреляция между относительным понижением энергии межмолекулярного взаимодействия и относительным снижением прочности синтетических волокон и нитей при контакте их с водой.

— Подтверждено, что энергия активации механического разрушения представляет собой алгебраическую сумму энергий термоокислительной деструкции полимера и межмолекулярного взаимодействия в нем.

Литература

1. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев, Наукова думка, 1975. 208 с.
2. Алескеров А. Г., Вольнский А. Л., Бакеев Н. Ф. — Высокомолекулярный соед., 1976, сер. А, т. 18, № 9, с. 2121—2127.
3. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М., МГУ, 1982. 348 с.
4. Прокопчук Н. Р. — Докл. АН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020—1023.
5. Савицкий А. В., Мальчевский В. А., Санфирова Т. П., Зосин Л. П. — Высокомолекулярный соед., 1974, сер. А, т. 16, № 9, с. 2130—2135.
6. Савицкий А. В., Фролова И. Л., Демичева В. П., Шмигк Г. Н. — Хим. волокна, 1982, № 4, с. 36—38.
7. Прокопчук Н. Р. — Изв. АН БССР, сер. физ.-техн., 1981, № 4, с. 62—66.
8. Прокопчук Н. Р. — Пласт. массы, 1983, № 10, с. 24—25.
9. Кудрявцев Г. И., Токарев А. В., Авророва Л. В., Константинов В. А. — Хим. волокна, 1974, № 6, с. 70—71.
10. Зосин Л. П., Закревский В. А., Старк Т. А., Минькова Н. Д. — Хим. волокна, 1983, № 3, с. 26—28.
11. Баргенов Г. М., Разумовская И. В. — Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 4, с. 784—787.
12. Веттегрень В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. — Высокомолекулярный соед., 1982, сер. А, т. 24, № 9, с. 1958—1967.
13. Баргенов Г. М., Зеленов Ю. В. Физика и механика полимеров. М., Высшая школа, 1983. 391 с.
14. Журков С. Н. — Физика твердого тела, 1983, т. 25, № 10, с. 3119—3123; Петров В. А. — Там же, с. 3124—3127.

Поступила в редакцию 5/III 1984 г.

УДК 677.4.019.131.38

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТЕЙ

В. Н. Кряжев, Н. И. Наймарк, Э. Н. Ратников,
А. П. Пузераускас, Я. К. Мацкявичене,
Б. С. Весайте

Триацетат целлюлозы (ТАЦ) широко применяется для изготовления тканых и трикотажных изделий. Несмотря на то, что многие закономерности изменения свойств нитей в зависимости от показателей исходного ТАЦ известны [1; 2], некоторые характеристики исходного ТАЦ требуют уточнения. Связь показателей ТАЦ и полученных из него нитей служит основой для обоснования требований к исходному полимеру. В настоящей статье описано влияние степени полимеризации ТАЦ на комплекс физико-механических характеристик триацетатных нитей.

В процессе проведения опытных работ на промышленных линиях производства ТАЦ в Ферганском ПО «Азот» получен ряд образцов ТАЦ с различной удельной вязкостью. Характеристики образцов приведены в таблице. На Каунасском заводе искусственного волокна из этих образцов на двухместной прядильной машине сформована матированная комплексная нить линейной плотностью 22,2 текс. Условия приготовления и фильтрации растворов, формования нити были идентичными для всех опытных партий.

Зависимости физико-механических и усталостных показателей нити от удельной вязкости полимера приведены на рис. 1 и 2. С повышением удельной вязкости полимера относительная разрывная нагрузка возрастает и достигает 11,4 сН/текс, что значительно превышает уровень нормативных требований (10,3 сН/текс). Относительное разрывное удлинение и устойчивость

нити к многократному растяжению незначительно зависят от удельной вязкости ТАЦ. Устойчивость элементарных нитей к многократным изгибам увеличивается от 1200 до 2000 циклов и более, устойчивость к истиранию — от 1000 до 8000 циклов. Таким образом, повышение удельной вязкости ТАЦ в исследованной области значений влечет за собой существенное повышение прочностных и усталостных характеристик нити.

Качественные показатели опытных партий ТАЦ
(по ТУ 6-05-1675—80)

Вязкость		Содержание уксусной кислоты, % (масс.)		Фильтруе- мость, г	Термоста- бильность*, °С
удельная	20 %-ного раствора, Пз	связанной	свободной		
0,320	780	61,1	0,005	680	197
0,340	850	61,1	0,006	820	195
0,350	830	61,1	0,004	750	198
0,360	650	61,1	0,003	930	210
0,370	740	61,2	0,003	1574	222
0,370	1150	61,1	0,004	1020	200
0,372	1030	61,3	0,004	1480	215
0,373	1070	61,2	0,005	1530	218
0,377	800	61,3	0,003	1664	224
0,383	780	61,2	0,003	1310	215
0,384	1200	61,3	0,006	1560	221
0,385	920	61,3	0,005	1430	221
0,385	1280	61,3	0,009	1510	224
0,386	1320	61,2	0,006	1360	215
0,388	1300	61,2	0,005	900	216
0,393	1280	61,3	0,003	1100	210
0,394	1160	61,3	0,006	1420	220
0,395	1310	61,2	0,009	1360	210
0,400	1240	61,2	0,005	1185	218
0,413	1080	61,1	0,006	1240	210

* Оценивается как температура начала потемнения образца при прогреве от 160 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин.