

УДК 661.728+678,01 : 53

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КОАГУЛЯЦИИ И ОРИЕНТАЦИОННОЙ  
ВЫТЕЖКИ НА РАЗМЕРЫ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНЫХ  
ВОЛОКОН**

*A. T. Серков*

Физико-механические свойства гидратцеллюзных волокон, в частности разрывные характеристики (прочность и удлинение), в значительной мере обусловлены не только степенью ориентации, но также надмолекулярной структурой и соответственно размерами структурных элементов (пачек молекул, фибрилл), образующих эту структуру. Представляется интересным хотя бы в качественном виде установить зависимость между размерами структурных элементов и физико-механическими свойствами волокон, с тем чтобы разработать способы направленного регулирования этих свойств. Далее, в связи с появлением [1] новых представлений о механизме ориентационных вытяжек полимеров как деформации сферолитных («надиачечных») образований без разрушения структурных элементов, нам казалось целесообразным проверить эти представления на примере гидратцеллюзных волокон, тем более, что прежние данные [2] также указывали на возможность такого механизма у гидратцеллюзных волокон.

**Экспериментальная часть**

Волокна, обладающие различной структурой, получали путем формования вискозы в осадительную ванну, обладающую различной коагулирующей способностью. Характеристика ванн и показатели получаемых волокон представлены в табл. 1. Волокно из осадительной ванны приимали на галету, довосстановливали 1,0 н.

Таблица 1  
Свойства волокон, полученных на ваннах различного состава

| Тип ванны   | Вытяжка между галетами, % | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Сорбция паров H <sub>2</sub> O, % | Удельная вязкость остатка после гидролиза | Разрывная прочность, кГ/мм <sup>2</sup> | Разрывное удлинение, % |
|---|---------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---|---|------------------------|
| Сульфатаммонийная, содержание (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 400 г/л | 0<br>40                   | 1,523<br>1,522               | 12,55<br>12,44                    | 0,094<br>0,105                            | 15,5<br>21,3                            | 42,0<br>19,7           |
| Лилиенфельдовская, содержание H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 750 г/л                  | 0<br>40                   | 1,531<br>1,529               | 12,60<br>12,10                    | 0,110<br>0,115                            | 19,8<br>25,4                            | 13,4<br>7,0            |
| Кордная, содержание ZnSO <sub>4</sub> 80 г/л  | 0<br>40                   | 1,495<br>1,505               | 13,80<br>13,65                    | 0,077<br>0,070                            | 25,6<br>31,6                            | 31,0<br>27,0           |

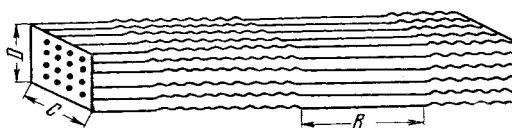
$\text{H}_2\text{SO}_4$ , отмывали, удаляли серу и испытывали после сушки при низкой температуре ( $25^\circ$ ) без напряжения. Часть волокна подвергали вытяжке между галетами на 40%. Плотность волокна определяли флотационным методом [3] в смеси четыреххлористого углерода и нитробензола с учетом рекомендаций [4] для удаления воздуха из волокна. Сорбцию паров  $\text{H}_2\text{O}$  определяли по методике, рекомендованной в работе [5]. Удельную вязкость остатка после гидролиза в 2,5 н.  $\text{HCl}$  в течение 12 час. при  $65^\circ$  определяли в растворе четвертичного аммониевого основания (гидроокись триэтилбензиламмония).

При формировании к сульфатаммонийной ванне для нейтрализации выделяющиеся аммиака добавляли 15 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кордная ванна, кроме сульфата цинка, содержала 100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 210 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### Обсуждение результатов

Все три исследованные ванны обладают различной коагулирующей способностью и разным механизмом выделения полимера из раствора. При коагуляции вискозы в сульфатаммонийной ванне растворимость полимера

теряется из-за нейтрализации растворителя — едкого натра. При применении лилиенфельдовской ванны основное значение, по-видимому, играет сильная дегидратирующая способность серной кислоты. Кордная ванна, наряду с нейтрализацией растворителя, благодаря присутствию  $\text{Zn}^{+2}$ -ионов может вызывать образование поперечных связей, которые могут служить



Схематическое изображение пачки молекул (элементарной фибриллы) с периодическим закономерным чередованием упорядоченных и неупорядоченных областей

центрами структурообразования или затрудняет рост крупных фибрилл. Первые две ванны обладают «мягким» коагулирующим действием и, следовательно, можно предположить, что в этом случае образуется сравнительно небольшое число центров структурообразования, что в конечном счете приводит к образованию структурных элементов крупных размеров.

На основе полученных экспериментальных данных об удельной вязкости остатков после гидролиза и сорбции паров  $\text{H}_2\text{O}$  нами сделана попытка дать количественную оценку размеров структурных элементов и установить таким образом связь размеров структурных элементов, с условиями коагуляции, с одной стороны, и с физико-механическими свойствами волокон, с другой.

При расчёте исходили из представлений [6, 7] о строении фибриллы (пачки макромолекул), в которой наблюдается закономерное (а не статистическое, как предполагалось ранее) чередование упорядоченных и неупорядоченных областей. Схематически модель такой фибриллы представлена на рисунке.

В работе не ставилась задача определения фазового состояния упорядоченных и неупорядоченных участков фибрилл. В связи с отсутствием окончательных данных по этому вопросу название упорядоченных участков кристаллическими и неупорядоченными аморфными носит условный характер, для того чтобы обсуждать полученные экспериментальные данные в рамках широко принятой терминологии (например, рекристаллизация, степень кристалличности и др.). Рассчитывали размеры упорядоченных участков. Следует особо подчеркнуть, что расчеты носят относительный характер, так как при их выполнении принимается ряд допущений. Однако это касается только абсолютных величин. Разница между размерами структурных элементов различных волокон не вызывает сомнений.

Длину упорядоченных (кристаллических) участков оценивали по коэффициенту полимеризации (КП) остатков после гидролиза. Расчет

производили по формуле:

$$B = \frac{5,15 \cdot \eta_{уд}}{k_m \cdot c},$$

где  $B$  — длина упорядоченного участка, Å,  $\eta_{уд}$  — удельная вязкость остатков после гидролиза,  $k_m$  — константа, равная [8] для растворов целлюлозы в четвертичном аммониевом основании  $5,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $c$  — концентрация полимера в растворе, 5,15 — длина глюкозного остатка (Å) в модели Мейера и Миша [9].

Таблица 2

Размеры структурных элементов волокон, сформованных на различных ваннах

| Тип ванны  | Вытяжка между гильетами, % | КП упорядоченных участков | Длина упорядоченных участков, $B$ , Å | Доступность, $A$ , % | Доля доступных гидроксилов в упорядоченных участках, $\sigma$ | Ширина упорядоченных участков, $C$ , Å | Толщина упорядоченных участков, $D$ , Å |
|--|----------------------------|---------------------------|---------------------------------------|----------------------|---|--|---|
| Сульфатаммонийная, содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 400 г/л | 0<br>40                    | 33,0<br>36,7              | 170<br>189                            | 70,8<br>70,1         | 0,269<br>0,252  | 98<br>103                              | 46<br>48                                |
| Лилиенфельдовская, содержание $\text{H}_2\text{SO}_4$ 750 г/л      | 0<br>40                    | 38,7<br>40,3              | 199<br>208                            | 71,0<br>68,1         | 0,371<br>0,304  | 66<br>83                               | 31<br>39                                |
| Кордная, содержание $\text{ZnSO}_4$ 80 г/л                         | 0<br>40                    | 27,0<br>24,5              | 139<br>126                            | 77,8<br>77,0         | 0,444<br>0,425  | 56<br>60                               | 26<br>28                                |

Результаты расчета представлены в табл. 2. При анализе этих результатов необходимо иметь в виду, как уже указывалось, их относительность по следующим причинам. В процессе гидролиза идет дальнейшее упорядочение в амфорных участках. Это может привести к некоторому повышению КП упорядоченных участков. Вискозиметрическое определение КП при малом его значении также имеет некоторую неопределенность. Однако эти погрешности в равной степени относятся ко всем трем видам волокон и не могут существенно влиять на разницу значений, характерных для этих типов волокон.

Расчет поперечных размеров упорядоченных участков производился по уравнению доступности Марка [10] с учетом рекомендаций, содержащихся в работах Каста [11] и Тайлера [12]. Уравнение доступности имеет вид:  $A = (100 - a) + \sigma a$ , где  $A$  — доступность, т. е. процент доступных гидроксилов от общего их числа,  $a$  — кристалличность образца,  $\sigma$  — доля доступных гидроксилов на поверхности кристаллических участков в исходных образцах.

Последний показатель ( $\sigma$ ) является непосредственной характеристикой размеров упорядоченных (кристаллических) участков. Определив его и зная длину такого участка, можно рассчитать поперечные размеры.

Доступность образцов может быть определена по величине сорбции паров  $\text{H}_2\text{O}$ . Для этого достаточно знать доступность, определенную методом дейтерийного обмена [10], одного из волокон, например хлопка, и его равновесную сорбцию паров  $\text{H}_2\text{O}$ . Между величиной доступности, определенной методом дейтерийного обмена, и равновесной сорбцией наблюдается прямая пропорциональная зависимость [5]. Для определения доступности образца умножаем величину доступности хлопка (42,2%) на отношение величин сорбции образцом (табл. 1) и хлопком (7,5%). Величина кристалличности волокон, получаемых на сульфатаммонийной и кордной ваннах,

по данным ряда авторов [13], принятая равной 40 %. Для волокна, сформованного на лилиенфельдовской ванне, Тайлер [12] дает значение кристалличности 46 %. Рассчитанные по уравнению доступности значения  $\sigma$  представлены в табл. 2.

Условно примем, что с обеих сторон кристаллического участка расположено одинаковое количество цепей  $m$  и что только  $2/3$  всех гидроксилов глюкозных остатков, расположенных на поверхности, являются доступными. Тогда доля доступных гидроксилов на поверхности упорядоченных участков ( $\sigma$ ) может быть выражена:

$$\sigma = \frac{4 \left( \frac{4mB}{b} + m^2 \right)}{6m^2 \frac{B}{b}}.$$

Определив из представленного выражения значение  $m$  и умножив его на параметры кристаллической ячейки Мейера и Миша [9], равные  $a = 8,35 \text{ \AA}$  и  $c = 7,9 \text{ \AA}$ , получим поперечные размеры кристаллических участков. Рассчитанные величины представлены в табл. 2. В данном случае также следует подчеркнуть, что с достоверностью речь может идти только о сравнении результатов между собой, так как принятые допущения (одинаковое количество цепей с обеих сторон кристаллического участка и доступность  $2/3$  гидроксильных групп) носят произвольный характер. Тем не менее абсолютные размеры упорядоченных участков, полученные из расчета, близки к значениям, приводимым в литературе. Так, например, Гесс [7] по электроноскопическим наблюдениям установил для гидратцеллюозных волокон, сформованных на кордных ваннах, длину кристаллических участков в пределах  $80\text{--}120 \text{ \AA}$ , а поперечные размеры экспериментальных фибрилл —  $32\text{--}60 \text{ \AA}$ . В работе Киссига [14], который изучал размеры упорядоченных участков у волокон, сформованных на кордных ваннах, рентгенографическим методом под малыми углами облучения, приводится размер периода  $165 \text{ \AA}$ . Период включает в себя кристаллическую и аморфную части. Однако совпадение этих данных с расчетными не может рассматриваться как доказательство истинности абсолютных значений, приведенных в табл. 2. Это совпадение лишь показывает, что расчет был произведен в правильной области величин.

Из полученных данных видно, что у волокон, сформованных на кордной ванне, размеры упорядоченных участков на 30—50 % меньше, чем у волокон, полученных на сульфатаммонийной и лилиенфельдовской ваннах. Это связано с механизмом и скоростью процесса коагуляции. При формировании волокна на сульфатаммонийной ванне коагуляция протекает сравнительно медленно, с образованием небольшого числа центров структурообразования. Надмолекулярная структура полученного волокна характеризуется бельшими структурными элементами. Разрывная прочность находится на низком уровне. Аналогичные данные характерны для волокна, сформованного на лилиенфельдовской ванне. При формировании на кордной ванне за счет коагулирующего действия  $ZnSO_4$  (образование  $Zn$ -ксантогенных поперечных связей) образуется большое число центров коагуляции (структурообразования). Возникающая структура характеризуется наличием структурных элементов малых размеров. Физико-механические свойства волокон находятся на высоком уровне.

Вытяжка свежесформованного волокна на 40 % оказывает незначительное влияние на размеры пачек и длину упорядоченных участков. СП остатков после гидролиза для невытянутого и вытянутого волокон различаются на 2—3, что близко к пределам ошибки опыта. Увеличение поперечных размеров при вытяжке также происходит в пределах 10—15 %. Эти данные позволяют прийти к заключению, что процесс вытяжки гидратцеллюозных волокон, по-видимому, протекает по механизму, аналогичному описанному

Каргиным и сотр. [1] для синтетических полимеров. В обоих случаях при вытяжке не нарушается пачечная структура, а происходит деформация «надпачечных» структур, в результате чего повышается степень ориентации структурных элементов. Еще не имеется сведений о возникновении сферолитных «надпачечных» структур у гидратцеллюлозных волокон, хотя косвенные данные по этому вопросу опубликованы [15]. Проводя дальнейшую аналогию между синтетическими и гидратцеллюлозными волокнами, можно высказать предположение, что роль сферолитов в гидратцеллюлозных волокнах играют «надпачечные» структуры, которые объединены [16] в общем понятии «боковая упорядоченность».

### Выводы

1. Изучена надмолекулярная структура гидратцеллюлозных волокон, полученных на осадительных ваннах с различной коагулирующей способностью. Волокна, полученные на ваннах с «мягким» коагулирующим действием (сульфатаммонийная и лилиенфельдовская), характеризуются наличием крупных структурных элементов и низкими физико-механическими показателями. Волокна, сформованные на кордной ванне (большое число центров коагуляции), имеют мелкопачечную структуру и высокие физико-механические показатели.

2. Показано, что при вытяжке гидратцеллюлозных волокон не происходит значительных изменений размеров пачек. Высказано предположение об аналогии в механизме деформации синтетических и гидратцеллюлозных волокон. Роль сферолитных структур у гидратцеллюлозных волокон играют «надпачечные» образования, объединяемые понятием «боковой упорядоченности».

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
28 V 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 496, 1964; В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1132, 1964; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцов, Высокомолек. соед., 6, 1562, 1964.
2. Р. С. Нейман, В. А. Каргин, Пром-сть органич. химии, 6, 630, 1939.
3. Р. Н. Hermans, J. J. Hermans, D. Vegmans, J. Polymer Sci., 1, 156, 162, 1946.
4. W. Moll. Beih. Angew. Chem., 47, 105, 1943.
5. J. A. Nowsmo n, Text. Res. J., 19, 152, 1949.
6. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
7. K. Hess, H. Mahl, E. Gütter, Kolloid-Z., 155, 1, 1957.
8. Н. С. Николаева, Е. М. Могилевский, З. К. Линькова, Текст. пром-сть, 1958, № 4, стр. 9.
9. K. M. Meyer, L. Misch, Helv. chim. acta, 20, 232, 1937.
10. V. J. Frilette, J. Hondle, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1107, 1948.
11. W. Kast, Z. Electrochem., 57, 525, 1953.
12. D. P. Tylor, N. S. Vooding, J. Soc. Dyers and Colourists, 74, 285, 1958.
13. D. H. Hermans, A. Weidinger, J. Polymer Sci., 14, 405, 1954.
14. H. Kissig, Das Papier, 12, 417, 1958.
15. Г. И. Пурц, Химич. волокна, 1964, № 6, 37.
16. Л. И. Новикова, А. А. Конкин, Н. В. Шулятикова, Химич. волокна, 1962, № 4, 47.

### THE EFFECT OF COAGULATION CONDITIONS

### AND ORIENTATIONAL ELONGATION ON DIMENTIONS

### OF STRUCTURAL ELEMENTS AND PHYSICO-MECHANICAL BEHAVIOUR OF HYDRATE CELLULOSE FIBERS

A. T. Serkov

#### Summary

On the basis of data on  $H_2O$  sorbtion and DP of the products of the hydrolysis it have been roughly estimated dimentions of structural elements of fibers formed in different bathes and with different elongation degrees. The bathes with weak coagulation ability lead to formation of big structural elements. At elongation of hydrate cellulose fibers there are no noticeable changes of dimentions of the structural elements.