

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1969

УДК 661.728.82:678.01:53

## СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРИАЦЕТАТНОГО ВОЛОКНА

Г. С. Заспинок, Н. Н. Жегалова, Б. В. Васильев,  
Н. И. Наймарк, О. Г. Тараканов

Известно довольно много работ, посвященных изучению структуры триацетилцеллюлозы [1—4]. Однако в литературе имеются лишь ограниченные данные о надмолекулярной структуре волокна из триацетата целлюлозы, которые были бы получены прямыми методами исследования [5, 6].

В настоящей работе методами электронной микроскопии и рентгенографии исследовано строение триацетатного волокна, а также зависимость его морфологии и кристалличности от режима формования и последующей обработки.

### Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили образцы волокон, сформованных из растворов ацетилцеллюлозы в ацетилирующей смеси в водный раствор уксусной кислоты [7].

Содержание уксусной кислоты в осадительной ванне меняли от 0 до 50%. Полученные в этих условиях волокна подвергали вытяжке на 5—80%, а также термообработке в интервале температур 150—270°. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе Elmi D2.

Препараты готовили дроблением и в виде ультратонких срезов. Диспергирование осуществляли с помощью механического микроизмельчителя в течение 2—5 час. в среде, которая вызывала ограниченное набухание триацетата целлюлозы (ацетон — вода в соотношении 1 : 1). Поперечные, наклонные и продольные срезы готовили с помощью ультрамикротома УМТ-2. С целью обнаружения различий в плотности упаковки материала волокна и выявления элементов структуры диспергированные волокна и ультратонкие срезы подвергали обработке слабыми растворителями (химическое травление).

Чаще всего для химического травления использовали смесь метиленхлорида со спиртом в соотношении 3 : 5. В некоторых случаях образцы подвергали ионно-кислотному травлению на установке, схема которой была предложена Лукьяновичем.

Рентгенограммы триацетатного волокна были получены на аппарате УРС-70. Использовали CuK<sub>α</sub>-излучение, отфильтрованное никелевым фильтром. Съемки проводили в стандартной рентгеновской камере типа РКД и в плоскокассетной камере конструкции НИФХИ им. Л. Я. Карпова, где расстояние образец — пленка равнялось 5 см. Образцы облучали перпендикулярно оси пучка волокон.

Дифракционные кривые снимали на установке УРС-50 ИМ с применением счетчика Гейгера в качестве детектора. Образец готовили измельчением пучка волокон, который затем прессовали в гидравлическом прессе при давлении 2 т/см<sup>2</sup> в таблетку диаметром 10 мм и высотой 3 мм. Масса всех таблеток была одинакова. Это позволило получить хорошую воспроизводимость результатов по суммарной плотности рассеяния.

Для расчета рентгенограмм учитывали все основные дифракции, расположенные в области углов  $4^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ . Дифрактограммы снимали в области углов  $4^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ .

### Результаты экспериментов и их обсуждение

**Об основных структурных элементах триацетатного волокна.** Проведенные в данной работе исследования подтверждают и расширяют наши представления об основных структурных элементах триацетатного волокна, полученные в работе [6].

В препарате волокна, не подвергнутого травлению, выявить структуру

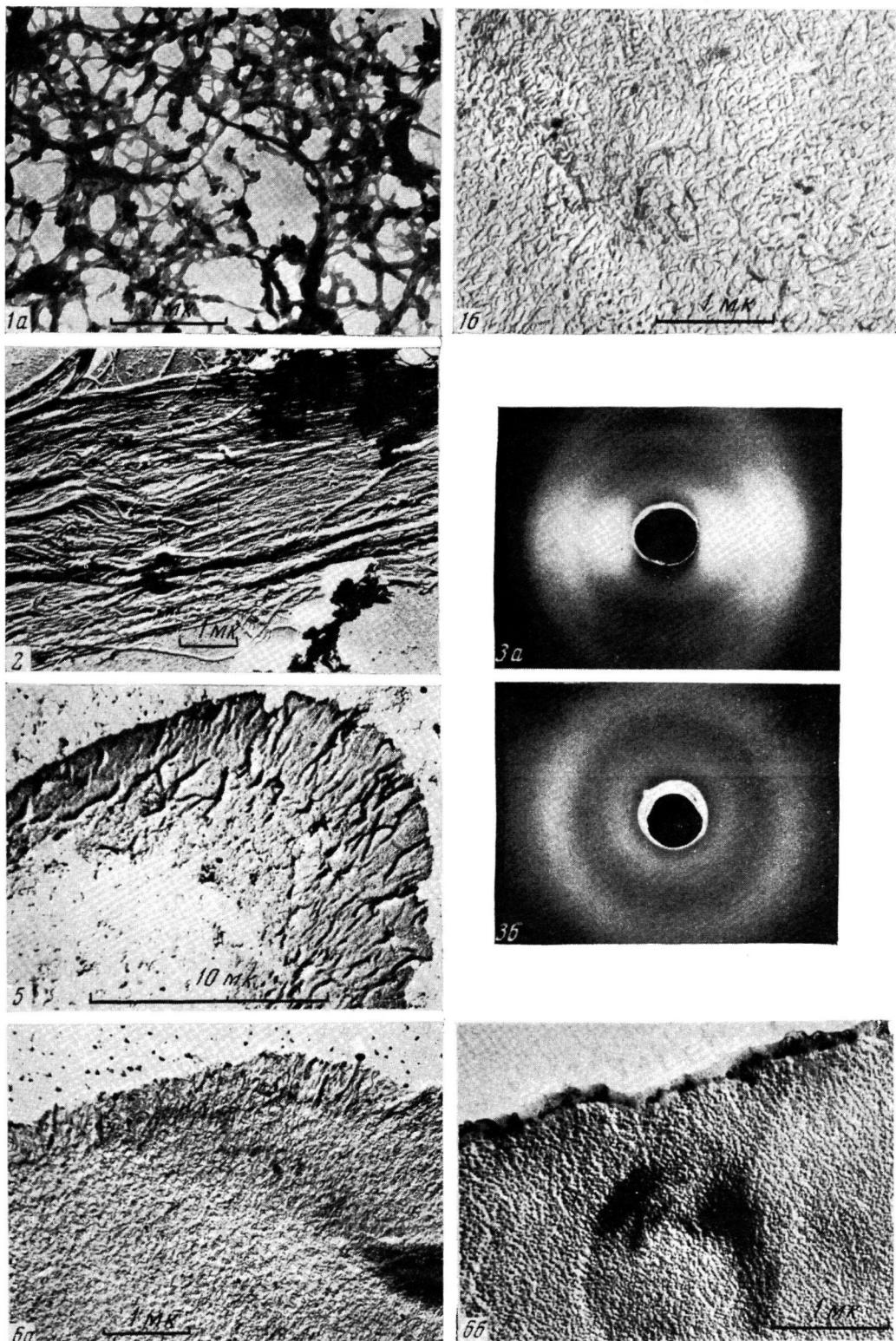


Рис. 1—2. Электронные микрофотографии фибрillярной сетки: *а* — диспергированный образец; *б* — ультратонкий срез (рис. 1) и ленточной макрофибриллы (рис. 2)

Рис. 3. Рентгенограммы: *а* — триацетатного волокна, вытяжка 40%; *б* — аморфного триацетата целлюлозы

Рис. 5. Электронная микрофотография волокна, сформованного в воде. Ультратонкий срез

Рис. 6. Электронные микрофотографии ультратонких срезов триацетатного волокна, подвернутого: *а* — химическому; *б* — ионно-кислородному травлению

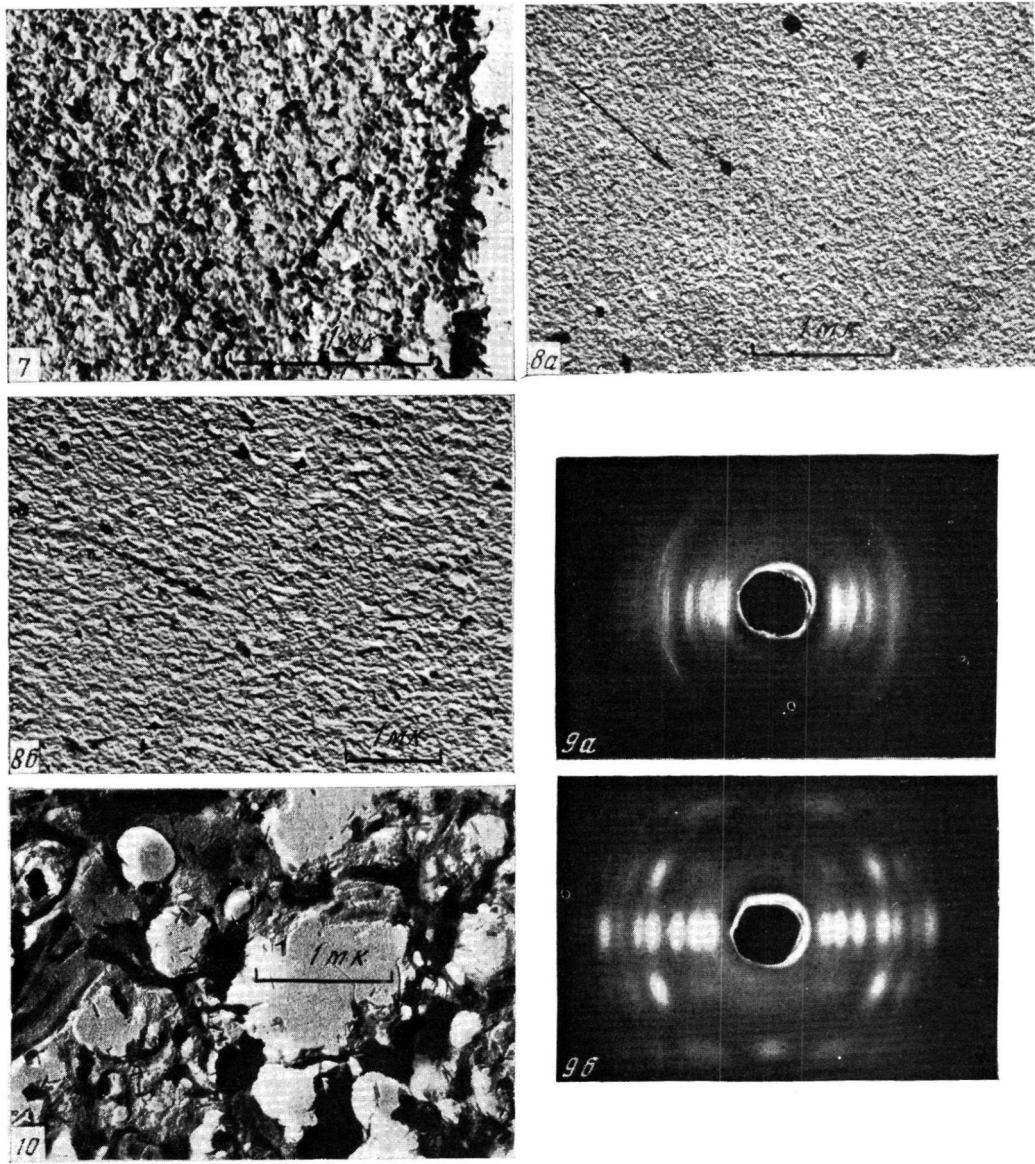


Рис. 7. Электронная микрофотография волокна, сформованного в ванну с 30%-ным содержанием уксусной кислоты. Поперечный срез

Рис. 8. Электронные микрофотографии продольных срезов триацетатного волокна:  
а — 5%-ная; б — 50%-ная вытяжка. Ось волокна указана стрелкой

Рис. 9. Рентгенограммы кристаллического триацетатного волокна:

а — без вытяжки, 250°; б — 80%-ная вытяжка, 250°

Рис. 10. Электронная микрофотография волокна, прогретого при 260°. Механическое диспергирование

практически невозможно. После травления, в результате растворения наименее организованной, легко растворимой части материала, наблюдаются элементы структуры, основной характерной особенностью которых является фибриллярное строение. Основную массу этого материала составляют короткие фибриллы длиной до 1 мк, прорастающие одна в другую и образующие, таким образом, фибриллярную сетку. Эта сетка отчетливо видна как в диспергированном волокне, так и в срезах после химического травления (рис. 1).

Другим видом фибриллярной структуры являются длинные фибриллы, длиной в десятки микрон. Эти фибриллы имеют по всей своей длине одинаковый диаметр, они лишены характерной для фибриллярной сетки узловатости. Можно предполагать, что упорядоченность молекулярного материала внутри фибрилл должна быть весьма высокой. Длинные фибриллы, укладываясь параллельно, могут образовывать крупные ленточные макрофибриллы (рис. 2). Между фибриллярными структурными образованиями находится нефибрillизованная масса.

Все перечисленные структурные образования характеризуются различной устойчивостью к растворителям. При обработке образцов слабыми растворителями легко удаляется аморфная масса, в результате чего в диспергированных образцах и на срезах обнажается фибриллярная сетка. Более сильным химическим травлением можно добиться растворения также и фибриллярной сетки; тогда в поле зрения остаются только длинные фибриллы и ленточные макрофибриллы.

Такое различное поведение надмолекулярных образований можно объяснить, предполагая, что они состоят из пачек разной степени упорядоченности и плотности упаковки. Варьируя условия формирования и вытягивания волокна, можно менять количественное соотношение различных элементов структуры в волокне, но их «ассортимент» остается неизменным. Однако, как будет показано ниже, условия получения волокна вызывают довольно глубокие изменения во внутренней организации структурных элементов.

Дополнительные сведения о структуре волокна после формования были получены с помощью рентгенографического анализа. На рис. 3, а приведена рентгенограмма, а на рис. 4, а — дифракционная кривая волокна, сформованного в осадительную ванну с 30%-ным содержанием уксусной кислоты. Как видно из этих рисунков, рентгенограмма триацетатного волокна характеризуется двумя довольно резкими дифракционными кольцами с межплоскостными расстояниями  $d_1 = 5,1$  и  $d_2 = 4,0 \text{ \AA}$  и диффузным рассеянием в области малых углов, которое иногда ограничено со стороны больших углов еще одним слабым рефлексом с  $d = 6,8 \text{ \AA}$ .

Структурное состояние триацетата целлюлозы, характеризуемое такого типа рентгенограммой, названо нами (но аналогии с другими полимерами) паракристаллическим. Очевидно, аналогичное состояние, обнаруженное в ацетилцеллюлозном волокне, названо Кувелье и Обри мезоморфным [8], под которым они понимают аморфные, но весьма упорядоченные участки.

Как отмечает Китайгородский [9], рентгенограмму с одним или двумя резкими кольцами дают вещества с четко выраженной пачечной структурой и при упорядоченном расположении осей пачек, т. е. когда оси цепей на значительном протяжении имеют правильную или почти правильную решетку при беспорядочных азимутальных ориентациях.

Путем высаждения триацетата целлюлозы из разбавленных растворов в жестких условиях, а также путем сублимационной сушки под вакуумом раствора полимера, замороженного в жидком азоте, мы получили полностью аморфный триацетат, который характеризуется одним размытым кольцом на рентгенограмме с межплоскостным расстоянием  $d$  от 5,4 до 4,0  $\text{\AA}$  и диффузным рассеянием в области малых углов. Рентгенограмма и дифракционная кривая аморфного триацетата приведена на рис. 3, б и 4, б.

Итак, рентгенограммы указывают, что триацетат целлюлозы в волокне характеризуется двумя различными структурными состояниями, а именно: чисто аморфным и более упорядоченным — паракристаллическим. Сопоставляя рентгенографические и электронно-микроскопические

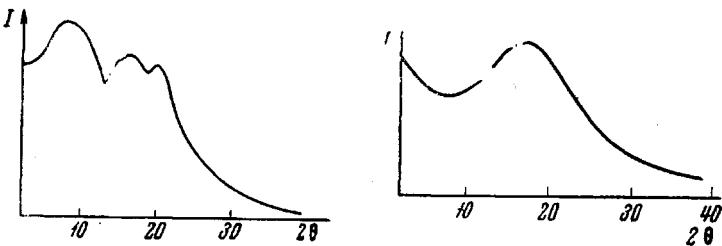
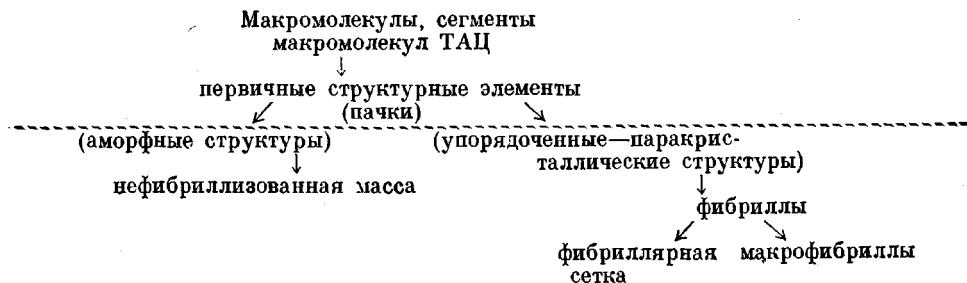


Рис. 4. Дифракционные картины: а — триацетатного волокна для 200°; б — аморфного триацетата целлюлозы

данные, можно предположить, что микрофибриллы фибриллярной сетки находятся в паракристаллическом состоянии. Узлы сетки и вся нефибрillизованная масса состоят из аморфного триацетата.

Таким образом, набор элементов структуры триацетатного волокна в исследованной области размеров может быть представлен следующей схемой:



Изученные нами структуры помещены в схеме ниже штриховой линии. Корректность соотнесения аморфного состояния с нефибрillизованной массой, а паракристаллического — с фибрillизованным материалом должна послужить предметом дальнейшего исследования. Вероятно, что в фибрillах (по крайней мере в фибрillлярной сетке) присутствует в некотором количестве аморфный материал, который, по-видимому, обеспечивает их значительную подвижность. Следует иметь в виду, что даже при комнатной температуре невытянутые триацетатные волокна имеют разрывное удлинение порядка 50 %. Это позволяет утверждать, что структура волокна обеспечивает реализацию вынужденной высокоэластичной деформации в высокой степени.

**Влияние кислотности осадительной ванны на структуру волокна.** В последнее время на ряде полимеров было показано [10], что макромолекулы в растворах находятся в агрегированном состоянии. Можно предполагать, что формирование элементов надмолекулярной структуры также и при получении ацетилцеллюлозного волокна начинается в растворе, тем более, что при этом используют концентрированные растворы. Дальнейшее формирование, изменение или стабилизация структур осуществляется при коагуляции полимера в осадительной ванне, а также при его вытягивании и термообработке. Кинетика коагуляции, зависящая, в частности, от состава осадительной ванны, должна оказывать решающее воздействие на надмолекулярную структуру образующегося волокна.

Как показано в [7], осаждение триацетата целлюлозы в жестких условиях (большой градиент концентрации растворителя внутри и снару-

жи формирующегося волокна) должно привести к большой радиальной неоднородности волокна. Результаты настоящего исследования подтверждают это положение.

На рис. 5 приведена электронная микрофотография поперечного среза волокна, сформованного в ванну с нулевой кислотностью (воду). После химического травления этого волокна выявляется ряд его структурных особенностей в первую очередь неоднородность плотности среза: устойчивость к химическому травлению постепенно падает от периферии к центру. Видно, что имеется плотный наружный слой-рубашка, который почти не проплавился; следующий за рубашкой слой проплавился незначительно, в то же время сердцевина волокна растворилась полностью.

Интересно было изучить морфологические особенности наружного слоя. На рис. 6 представлены наклонные срезы с одного и того же образца. Срез (рис. 6, а) был обработан смесью метиленхлорида со спиртом. Видно, что рубашка состоит из фибрилл, более толстых и плотных по сравнению с остальной фибрillлярной массой волокна. Ориентация фибрилл в поверхностном слое несравненно выше, чем в среднем по всему волокну. Большая плотность рубашки проявляется также и при кислородном травлении. На поперечном срезе волокна (рис. 6, б), подвергнутом кислородному травлению, видно, что вся масса волокна проплавилась с образованием своеобразной «глобулярной» поверхности, рубашка же не проплавилась совершенно. Тот факт, что материал наружного слоя в этих условиях не претерпел никаких изменений, говорит о его большей упорядоченности и плотности.

Эффект радиальной неоднородности волокна, непосредственно вытекающий из механизма коагуляции, уменьшается при смягчении условий осаждения полимера. В данном случае это можно осуществить повышением содержания уксусной кислоты в осадительной ванне до 30—50 %. При исследовании срезов образцов, сформованных в мягких условиях, видно (рис. 7), что и в этом случае имеется уплотненный наружный слой-рубашка, толщина которой, однако, меньше, чем волокон, сформованных в жестких условиях. Из этого же рисунка видно, что внутренние слои волокна, расположенные за рубашкой, одинаково устойчивы к химическому травлению и поэтому нет различия в толщине среза по сечению волокна, что говорит об одинаковой плотности структурных элементов, составляющих волокно.

**Влияние вытяжки и термообработки на структуру волокна.** На рис. 8 представлены электронно-микроскопические фотографии продольных срезов волокон, различающихся по степени вытяжки. Некоторая ориентация фибрillлярной сетки вдоль оси волокна наблюдается уже при 5 %-ной вытяжке. В волокне, вытянутом на 50 %, ориентация фибрillлярной сетки существенно выше. Однако уже из чисто геометрических соображений ясно, что механизм пластификационной вытяжки не исчерпывается ориентацией фибрillлярной сетки, так как предельно возможная вытяжка триацетатного волокна может быть выше 200 %. Очевидно, параллельно с ориентацией фибрилл происходит их глубокая внутренняя перестройка, сущность которой заключается в повышении степени ориентации и порядка молекуллярного материала, слагающего фибриллы. Вероятно, что при этом происходит частичная фибрillизация нефибрillизованной аморфной массы.

Рентгенограммы волокон различной степени вытяжки отличаются распределением интенсивности диффузного рассеяния, на которых максимум интенсивности стягивается к экваториальной линии (рис. 3, а). Одновременно наблюдается и изменение распределения интенсивности вдоль рефлексов, отнесенных к паракристаллу, особенно для образцов с вытяжкой не менее 50 %. Это указывает на то, что при вытяжке волокна происходит ориентация полимера (будь то организованная в фибриллы или нефибрillизованная масса).

На приведенных выше электронно-микроскопических снимках (рис. 8) также видно, что вся фибрillярная масса ориентирована вдоль оси волокна.

Рентгенограммы термообработанного волокна с различной степенью вытяжки вплоть до  $200^\circ$  не показали каких-либо структурных изменений. У образцов, нагретых до  $200$ — $210^\circ$ , наблюдается стягивание интенсивности диффузного рассеяния в область экваториальной линии, что указывает на ориентацию макромолекул.

Резкое скачкообразное изменение структуры происходит после нагрева образца до  $220^\circ$ . На рентгенограмме появляется большое количество четких интенсивных рефлексов, что однозначно указывает на кристаллизацию полимера. Необходимо отметить, что независимо от степени вытяжки температура кристаллизации триацетата была одна и та же. Рентгенограммы кристаллических триацетилцеллюлозных волокон с вытяжкой 0 и 80% приведены на рис. 9. Из рисунка видно, что после кристаллизации четко проявляется текстура, подготовленная вытяжкой волокна.

При дальнейшем нагреве образцов до  $270^\circ$  (выше этой температуры полимер интенсивно деструктировал) наблюдается обострение рефлексов, что может быть обусловлено увеличением размеров кристаллитов, или увеличением степени кристалличности, или повышением степени совершенства кристаллитов.

Кристаллизация влечет за собой глубокие изменения в надмолекулярной структуре полимера. На рис. 10 представлено волокно, закристаллизованное прогревом при  $260^\circ$ . Образец диспергировали и обрабатывали слабыми растворителями так же, как это было принято нами для незакристаллизованных образцов. При сравнении рис. 10 с рис. 1, а (на последнем, как указывалось, после дробления их химического травления нетермообработанного волокна обнажается фибрillярная сетка) видно, что закристаллизованный образец оказывается более устойчивым к применявшемуся режиму препарирования. В результате в образце не обнажаются фибрillярные структурные элементы, на смену им приходят крупные, неправильной формы образования. На том же рис. 10 видны отдельные игольчатые кристаллы.

Авторы искренне благодарят П. В. Козлова за проявленный интерес к работе и участие в обсуждении результатов.

### Выводы

1. Методом электронной микроскопии и рентгенографии исследована структура триацетилцеллюлозного волокна. Показано, что основными элементами надмолекулярной структуры волокна являются фибрillярная сетка, фибрillы, ленточные макрофибрillы и межфибрillярная аморфная масса.

2. Рентгенографически показано, что структура триацетата в волокне характеризуется двумя фазовыми состояниями: аморфным и паракристаллическим.

3. При формировании волокна в жестких условиях наблюдается значительный градиент в плотности и ориентации надмолекулярных образований по сечению волокна. Оно имеет хорошо сформированную «рубашку». По мере увеличения содержания уксусной кислоты в осадительной ванне волокно становится более однородным и толщина рубашки уменьшается.

4. Вытяжка волокна сопровождается ориентацией фибрillярных надмолекулярных структур, а также их глубокой внутренней перестройкой.

5. В результате нагрева волокна выше  $220^\circ$  происходит кристаллизация, сопровождающаяся значительными изменениями морфологии волокна.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
11 XII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. J. Dulmage, J. Polymer Sci., 21, 277, 1957.
2. B. S. Sprague, Text. Res. J., 28, 275, 1958.
3. И. Ф. Каймин, Диссертация, 1967.
4. В. Н. Ялева, П. В. Козлов, К. Д. Димов, Высокомолек. соед., Б9, 568, 1967.
5. W. Fester, S. T. Liu, Textil Praxis, 21, 440, 1960.
6. Г. С. Заспинок, Н. И. Наймарк, Л. П. Перепечкин, Химич. волокна, 1965, № 3, 38.
7. Л. П. Перепечкин, Диссертация, 1966.
8. G. Cuvelier, M. Aubry, Chim. et Ind., 89, 571, 1963.
9. А. И. Китайгородский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 370, 1961.
10. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.

## STRUCTURAL STUDYING OF TRIACETATE FIBER

*G. S. Zaspinok, N. N. Zhegalova, B. V. Vasil'ev,  
N. I. Naimark, O. G. Tarakanov*

### Summary

Structure of triacetate cellulose fiber has been studied in dependence on crystallinity, morphology and on regime of manufacturing and following treatment. By means of X-ray analysis it has been shown that in fiber hara two states (amorphous and paracrystalline) are present. Main structural elements of the fiber (fibrillar network, fibrills, tape-like macrofibrills and interfibrillar layers) have been revealed by electron microscopy. Structure of the fiber depends on kinetics of coagulation at fiber manufacturing e.g. on acidity of precipitating bath. In course of drawing orientation of fibrillar supermolecular structures, single bunches and macromolecules not included into fibrills occur. Above 220° C crystallization of triacetate accompanied by certain changes in supermolecular structure of the fiber takes place.