

УДК 678.546:620.183

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ ВИСКОЗНЫХ ПЛЕНОК
ОТ УСЛОВИЙ ИХ ФОРМОВАНИЯ

С. И. Бандуриан, С. П. Папков, М. М. Иовлева

Из практики переработки полимеров через растворы хорошо известно наличие существенной зависимости свойств получаемых изделий (волокна, пленки) от условий проведения процесса формования и особенно от условий «осаждения» полимера. В частности, значительный скачок в прочностных свойствах вискозных волокон был связан с введением в осадительные ванны сульфата цинка в дополнение к основному компоненту — серной кислоте.

Естественно предположить, что такие изменения свойств являются результатом возникновения новых типов структур. К сожалению, до последнего времени в литературе не уделялось достаточного внимания изучению конкретных структур, образующихся при распаде однофазного раствора полимера на две фазы, т. е. в процессе, который условно (и не очень строго) обозначается как «осаждение» полимера.

Задача настоящей работы заключается в том, чтобы на примере выделения целлюлозы из щелочного раствора ксантогената целлюлозы (вискозы), показать зависимость между условиями проведения этого процесса и характером возникающих при этом тонких структур. Рассматривается тот частный случай, о котором упоминалось выше, а именно: структурные изменения при введении в осадительную ванну сульфата цинка. Некоторые данные по этому вопросу опубликованы ранее [1].

Результаты и их обсуждение

В качестве метода исследования структуры целлюлозы, выделяющейся при распаде раствора на фазы и разложении ксантогената, было выбрано электронно-микроскопическое изучение тонких пленок, которые образуются при растекании капли вискозы на поверхности водных растворов серной кислоты и сульфата цинка. Методика приготовления тонких пленок для электронно-микроскопических исследований по методу растекания капли раствора полимера на поверхности жидкости была описана нами ранее [2].

Первоначально возникает очень тонкая мембрана, непрерывность которой обусловлена силами поверхностного натяжения [3]. Над этой мембраной, в последующем более толстом слое раствора полимера, начинают затем протекать процессы выделения фазы, богатой полимером, в виде разнообразных структур (особенность которых и определяет свойства полимерного материала). После окончания процесса застудневания пленки ее вылавливали на опорные сетки и просматривали в электронном микроскопе.

В зависимости от состава жидкости («осадительной ванны»), на которой происходит растекание и застудневание вискозы, резко изменяются

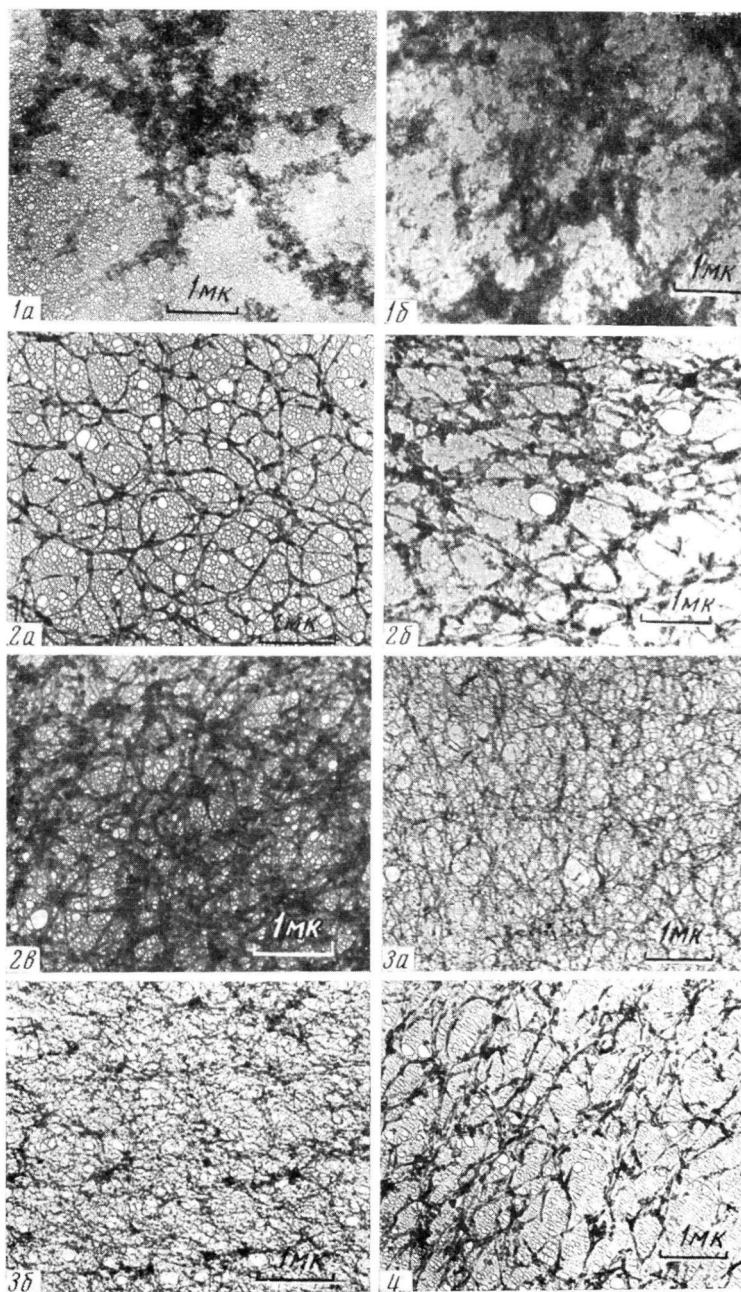


Рис. 1. Структура пленок, полученных на поверхности водных растворов серной кислоты концентрации 5 (а) и 10 г/л (б).

Рис. 2. Структура пленок, полученных на поверхности растворов серной кислоты с добавками 0,1 г/л сульфата цинка: а — 5, б — 10 и в — 25 г/л H_2SO_4 .

Рис. 3. Структура пленок, полученных на поверхности растворов серной кислоты концентрации 5 г/л с добавками сульфата цинка в количестве 0,5 (а) и 1,0 г/л (б).

Рис. 4. Пленка диацетата целлюлозы, полученная из 2%-ного раствора диацетата целлюлозы в уксусной кислоте на поверхности водного раствора уксусной кислоты.

структурные особенности пленок, как это будет видно из дальнейшего изложения.

В качестве исходного раствора была использована обычная производственная вискоза (содержание целлюлозы 6,5%, концентрация едкого натра — 6%), которую затем разбавляли до концентрации 0,3—0,4%. Пленки, электронно-микроскопические фотографии которых приведены на рис. 1—3, получены на осадительных ваннах (таблица).

Состав осадительных ванн

Содержание, г/л	Рисунок, №						
	1, а	1, б	2, а	2, б	2, в	3, а	3, б
Серной кислоты	5	10	5	10	25	5	5
Сульфата цинка	—	—	0,1	0,1	0,1	0,5	1,0

Как видно из рис. 1, а, пленка, образованная на поверхности раствора серной кислоты, не содержащего сульфата цинка, характеризуется хлопьевидной структурой, выделившейся полимерной фазы (т. е. фазы, содержащей основное количество полимера). Образование хлопьевидного «осадка» можно объяснить следующим образом. После проникновения серной кислоты в слой вискозы, растекшейся на поверхности ванны, проходит процесс нейтрализации щелочи. Полимер теряет при этом растворимость и происходит застудневание раствора, которое сопровождается явлением «усадки» студня (т. е. синерезиса). Эта усадка усиливается благодаря протекающему параллельно процессу омыления ксантогената целлюлозы до целлюлозы, вследствие чего концентрация полимера в структурообразующей (полимерной) фазе еще более повышается, а пластичность этой фазы уменьшается (стеклование). Усадочные явления приводят к разрушению непрерывного остова полимерной фазы и отделению его в виде хлопьевидного осадка. Повышение концентрации серной кислоты (рис. 1, б) мало изменяет общий характер структуры, повышая лишь несколько степень дисперсности полимерной фазы из-за более «жестких» условий протекания процесса омыления. Исчезают даже те слабые признаки исходной структуры непрерывного остова, которые еще сохранялись при меньшем содержании серной кислоты (рис. 1, а).

Совершенно иная картина наблюдается при введении в состав жидкости, на которой происходит растекание и застудневание вискозы, малых количеств сульфата цинка. На рис. 2, а приведена структура, образующаяся при добавлении в сернокислотную «осадительную ванну» небольшого количества сульфата цинка. Как видно, эта структура коренным образом отличается от структуры пленок, полученных на водных растворах одной серной кислоты. Здесь также протекают синеретические процессы, приводящие к сокращению суммарного объема полимерной фазы. Но при этом сохраняется непрерывность остова, представляющего собой систему анизодиаметрических (нитевидных) образований. Возникновение таких «тяжей» возможно в тех случаях, когда образующаяся полимерная фаза сохраняет в течение определенного промежутка времени достаточную пластичность. Эта пластичность и обуславливает сохранение непрерывности остова в постепенно синерезирующей системе и к тому времени, когда полимерная фаза достигает застеклованного состояния, усадочные явления прекращаются. Сложность системы ксантогенат целлюлозы — водный раствор щелочи, переходящей в систему целлюлоза — водный раствор кислоты, не позволяет подробно исследовать реологические свойства возникающей при этом полимерной фазы. Но для аналогичных систем такая оценка может быть произведена. В зависимости от подвижности (вязкости) полимерной фазы могут образовываться различные структуры от глобулярных до сет-

чатах [4]. По-видимому близкой по реологическим свойствам ксантогенату целлюлозы, застудневающему на поверхности ванны, содержащей серную кислоту и сульфат цинка, является система диацетат целлюлозы — уксусная кислота, застудневающая на смеси уксусная кислота (30%) — вода (70%), электронно-микроскопический снимок которой приведен на рис. 4 для сравнения.

Таким образом, для условий получения структуры, приведенной на рис. 2, а, процесс застудневания и одновременного омыления ксантогената целлюлозы проходит относительно медленно и в стадии пластичного состояния полимерной фазы реализуются усадочные явления. Это обстоятельство предупреждает разрушение непрерывного остова и образование рыхлого осадка. И хотя в дальнейшем при превращении ксантогената в чистую целлюлозу полимерная фаза переходит в застеклованное состояние, тем не менее непрерывная сеточная структура из нитевидных элементов сохраняется.

Не останавливаясь подробно на различных гипотезах, которые могут объяснить замедление процесса стеклования полимерной фазы, отметим, что здесь возможно как образование ксантогената цинка, который омыляется медленнее, чем ксантогенат натрия [5], так и временное образование цинката натрия, присутствие которого способствует повышению растворимости (а соответственно и повышению пластичности) целлюлозы и ее низкозамещенных эфиров [6].

Если сохранить концентрацию добавленного в ванну сульфата цинка и увеличивать концентрацию серной кислоты, то эффект сетчатой структуры начинает исчезать и вновь проявляется тенденция к образованию хлопьевидного осадка (рис. 2, б и в). Наоборот, при одном и том же содержании серной кислоты увеличение концентрации сульфата цинка приводит к возникновению более тонкой сетчатой структуры (рис. 3).

Переходя к сопоставлению структуры пленок, приведенных на рис. 1—3, со свойствами вискозных волокон, полученных на осадительных ваннах различного состава, следует заметить, что составы производственных ванн не совпадают по абсолютным значениям концентраций с теми составами, которые использованы для получения указанных пленок (различия достигают 10—20-кратной величины). Тем не менее следует учесть, что при формировании реальных волокон из вискозы диаметр их составляет несколько десятков микрон (против толщины 300—500 Å пленок, использованных в настоящей работе). Вследствие этого различия в концентрациях в значительной степени выравниваются для внутренних слоев волокна, особенно если учесть краткие сроки пребывания волокна в осадительной ванне и сравнительно малые скорости диффузии ионов.

Все это позволяет провести сопоставление структуры и свойств вискозных волокон, сформованных с добавкой сульфата цинка и без него. Хлопьевидная структура (разрушение непрерывного остова), получаемая на сернокислотных ваннах без сульфата цинка, очевидно, не может обеспечить такую прочность волокна на разрыв, как непрерывная структура возникающая в присутствии сульфата цинка. Во втором случае количество «дефектных» мест в структуре, которые обусловливают снижение прочности, будет значительно меньшим, чем в случае структуры типа хлопьевидного осадка. Следует также иметь в виду, что более упорядоченная структура, состоящая из анизодиаметрических элементов, легче подвергается ориентационным процессам. По-видимому, справедливо предположение о том, что при формировании волокон ориентационные процессы протекают не только на молекулярном уровне, но и на уровне более крупных образований. Ясно, что элементы сетчатой структуры, полученные в присутствии сульфата цинка, могут обеспечить более высокую степень ориентации и соответственно повысить прочность волокна. Такая «макрофибриллярная» структура может также значительно лучше противостоять знакопеременным сдвиговым усилиям, возникающим при работе волокна на изгиб. Действи-

тельно, как отмечено в [7], устойчивость к двойным изгибам волокон, полученных на ваннах с добавкой сульфата цинка, в несколько раз выше, чем у волокон, сформованных на бесцинковых ваннах.

Вероятно, заключения о связи между структурой полимера, выделенного из растворов в различных условиях, и свойствами сформованного изделия могут быть с разобранного частного примера распространены и на другие полимерные системы.

Выходы

1. Исследована структура тонких пленок целлюлозы, полученных путем застудневания вискозы на поверхности водных растворов серной кислоты и сульфата цинка переменного состава.

2. Установлены существенные различия между структурой пленок, полученных на сернокислотных ваннах и на ваннах с добавками сульфата цинка. Приводится попытка связать эти различия с реакциями изменениями свойств вискозных волокон при формировании их на ваннах, содержащих соли цинка.

3. Отмечено важное значение характера структуры полимеров, выделяемых из их концентрированных растворов при формировании изделий, на свойства получаемых материалов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
29 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, С. П. Папков, Химич. волокна, 1969, № 5, 28.
2. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Химич. волокна, 1968, № 3, 34.
3. С. П. Папков, М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б12, 153, 1970.
4. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б11, 406, 1969.
5. H. Klare, A. Cröbe, Faserforsch. und Textiltechn., 10, 155, 1959.
6. С. П. Папков, М. Н. Лысиков, Пром-сть органич. химии, 6, 108, 1939.
7. З. А. Роговин, Основы химии и технологии химических волокон, т. 1, изд-во «Химия», 1964, стр. 393.

DEPENDENCE OF STRUCTURE OF VISCOSE FILMS ON CONDITIONS OF MANUFACTURING

S. I. Banduryan, S. P. Papkov, M. M. Iovleva

Summary

Correlation between conditions of cellulose separation from alkaline ksantogen solution and character of rising fine structures has been studied by means of electron microscopy. Considerable changes in the structure at introduction of $ZnSO_4$ in the pre-