

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОСАЖДЕНИЯ КСАНТОГЕНАТА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА
МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ
ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА**

***М. Т. Примкулов, В. Н. Покровский, А. Т. Серков,
И. Ф. Долгова***

Процесс осаждения полимеров из концентрированных растворов является мало изученной областью, хотя этот вопрос имеет большое практическое значение, особенно при формировании волокон и пленок. Причем наиболее слабо изучена кинетика осаждения полимеров, которая в основном определяет надмолекулярную структуру образующихся волокон и пленок. Среди немногочисленных работ, посвященных этому вопросу, следует отметить работы [1, 2], в которых кинетика структурообразования характеризовалась по перемещению граничной линии пороговой концентрации осадителя. В этом случае кинетика осаждения лимитируется диффузионными процессами.

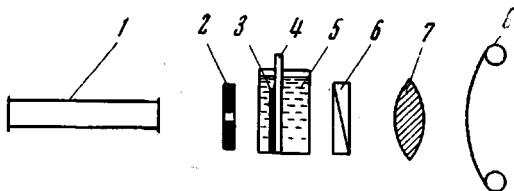


Рис. 1. Схема дифрактометра с лазером в качестве источника света:

1 — лазер ЛГ-36, 2 — диафрагма, 3 — вискозная пленка, 4 — предметное стекло, 5 — кювета с осадительной ванной, 6 — поляроид, 7 — объектив, 8 — кинопленка

При изучении кинетики структурообразования широко применяется метод светорассеяния под малыми углами. Наибольшее число работ с применением этого метода посвящено кинетике кристаллизации полимеров из расплавов. Имеются лишь отдельные сообщения об изучении процесса кристаллизации полимеров из раствора путем его охлаждения [3].

В нашей работе сделана попытка изучения кинетики структурообразования при высыпывании полимеров из концентрированных растворов нейтрализацией растворителя. Отличительной особенностью этого процесса является быстрое протекание осаждения в пределах долей или нескольких секунд. Подходящим методом в этом случае является метод малоуглового светорассеяния с постоянным источником поляризованного света от лазерной установки. Радиус рассеивающего элемента (РЭ) рассчитывается по формуле [4]

$$R = \frac{C\lambda}{n\pi \sin \theta_{\max}},$$

где R — радиус рассеивающего элемента, C — константа, равная для шара, диска и сферолита 2,05; 1,95; 2,25 соответственно, n — средний показатель преломления среды, θ_{\max} — максимальный угол рассеяния, λ — длина волны поляризованного света.

Объектом исследования был выбран концентрированный раствор ксантогената целлюлозы (вискоза), содержащий 7% целлюлозы, 6,5% щелочи с вязкостью 60 пуз. Вискозу наносили на предметное стекло тонким слоем (0,125 мм) и произ-

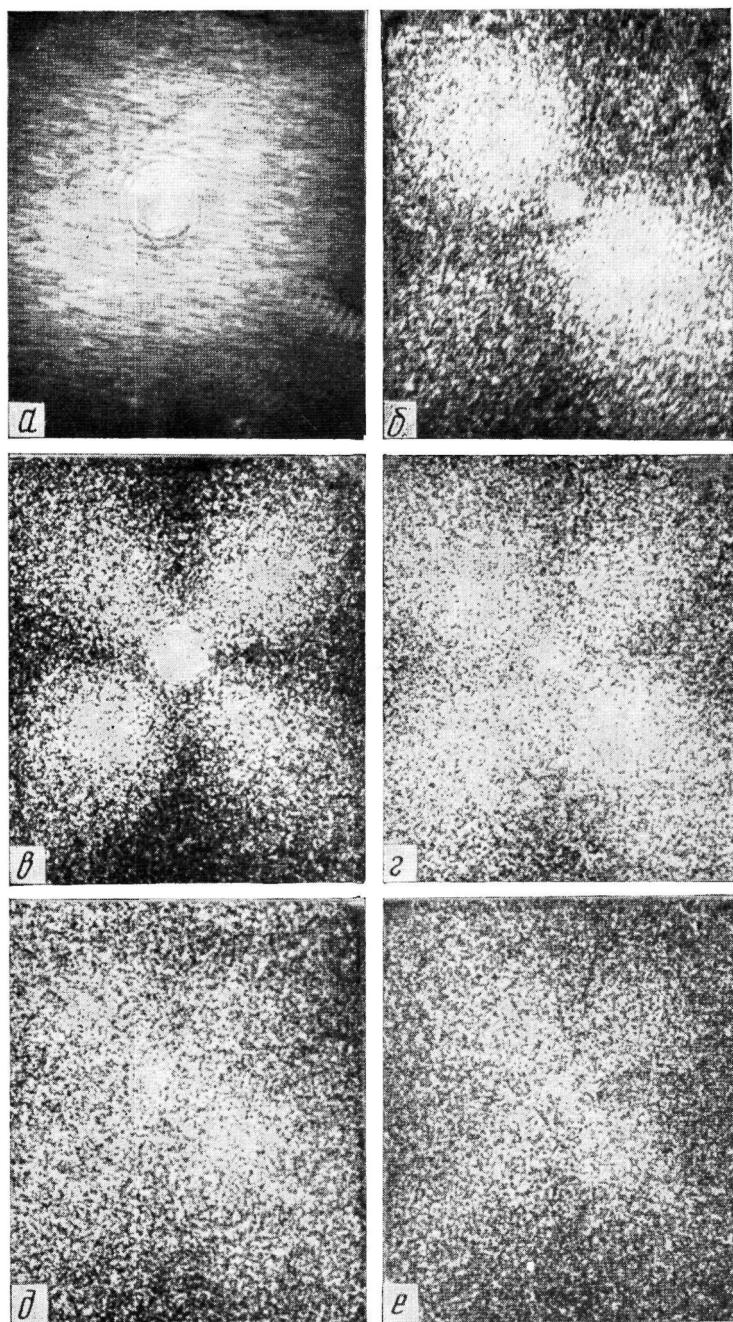


Рис. 2. H_v -дифрактограммы при высаживании ксантогената в осадительной ванне, содержащей 200 г/л H_2SO_4 в течение 0,33 (а); 0,66 (б); 1 (в); 2 (г); 6 (д); 12 сек. (е). Толщина пленки 0,25 мм

водили высаживание, помещая стекло со слоем в осадительную ванну, содержащую 130—200 г/л H_2SO_4 ; 160 г/л Na_2SO_4 ; 80 г/л ZnSO_4 при комнатной температуре. В качестве источника поляризованного света использовали лазер непрерывного действия, типа ЛГ-36 с $\lambda = 6328 \text{ \AA}$. Картинны рассеяния регистрировали кинокамерой типа КСР-1-М. Интенсивность максимума светорассеяния измеряли микрофотометром типа МФ-4. Для расчета R константу C принимали равной 2,05; показатель преломления среды оказывался равным 1,54. Схема проведения опытов представлена на рис. 1.

Типичные H_v -дифрактограммы, полученные при высаживании вискозного раствора в осадительной ванне, содержащей 200 г/л H_2SO_4 , показаны на рис. 2 (см. вклейку к стр. 445). Дифрактограммы имеют характерную четырехлепестковую форму, расположение рефлексов которых типично для сферолитных структур, наблюдавшихся обычно при кристаллизации полимеров из расплавов. Следовательно, можно полагать, что при осаждении ксантогената целлюлозы из раствора образуются структуры, аналогичные сферолитным структурам, возникающим при охлаждении полимеров из расплавов. Этот вывод согласуется с ранее приведенными нами данными о возникновении при осаждении ксантогената структур, аналогичных сферолитным [5].

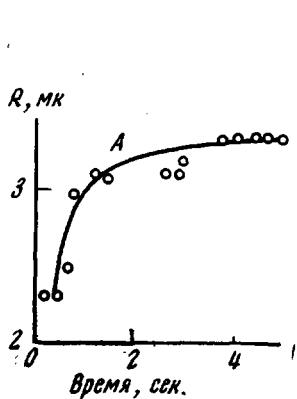


Рис. 3. Изменение R от времени при осаждении в осадительной ванне, содержащей 200 г/л H_2SO_4

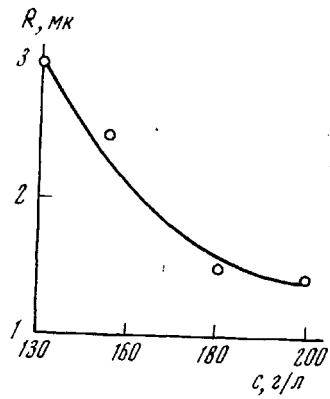


Рис. 4. Изменение R в зависимости от концентрации H_2SO_4 в осадительной ванне

На рис. 3 показана зависимость изменения R от времени осаждения. Интересно подчеркнуть, что осаждение при выбранных условиях эксперимента (толщина пленки 0,125 мм) протекает с очень высокой скоростью. Уже через 0,2 сек. после помещения пленки в среду осадителя размер рассеивающего элемента равен 2,29 мк, что составляет 69% от максимального значения, достигаемого через 5 сек.

Большая скорость осаждения обусловлена высокой степенью пересыщения, достигаемой в метастабильной области вследствие мгновенно протекающего процесса пейтрализации щелочного растворителя.

Кривая изменения размеров структурных элементов напоминает типичные кривые для первичной и вторичной кристаллизации полимеров из расплава [6]. Можно предположить, что до точки А осаждение протекает по механизму первичной кристаллизации, где скорость роста описывается экспоненциальной зависимостью. После точки А рост размеров протекает медленно, что типично для вторичной кристаллизации.

На рис. 4 приведено изменение размеров структурных элементов в зависимости от концентрации серной кислоты в осадительной ванне. С повышением концентрации кислоты от 130 до 200 г/л радиус уменьшается с 3 до 1,44 мк. Такой характер изменения размеров структурных элементов согласуется с общими представлениями о кинетике осаждения поли-

меров, если принять, что процесс осаждения полимеров из концентрированных растворов подчиняется кинетическим закономерностям фазовых переходов. В самом деле повышение концентрации кислоты приводит к более быстрому пересыщению осаждаемого раствора. В зоне соприкосновения раствора и осадителя образуется большее число центров структурообразования, что в конечном итоге приводит к образованию структуры с меньшими размерами рассеивающих элементов.

Выводы

Рассмотрена кинетика осаждения ксантогената целлюлозы из раствора методом малоуглового рассеяния с применением непрерывно действующей газовой лазерной установки. Показано, что при осаждении ксантогената образуется структура, аналогичная сферолитным структурам. Рост структурных элементов в течение 0,2 сек. проходит на 60—70%. Повышение концентрации H_2SO_4 приводит к уменьшению размеров структурных элементов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
3 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. M. E. Epstein, G. U. Rosenthal, Text. Res. J., 36, 813, 1966.
2. А. Е. Чалых, Г. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., А12, 1097, 1970.
3. В. Г. Баранов, Би Жу-чан, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 81, 1967.
4. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 7; В. Г. Баранов, Оптика и спектроскопия, 21, 610, 1966.
5. А. Т. Серков, И. Н. Котомина, Г. А. Будницкий, Г. Д. Ковалев, Химич. волокна, 1969, № 4, 40.
6. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 98.

УДК 541.64:547.565

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ ДИОКСИСОЕДИНЕНИЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*C. B. Виноградова, B. A. Васнев, Ю. И. Перфилов,
B. B. Коршак*

Известно, что на свойства смешанных полимеров оказывают влияние не только состав, но и характер распределения мономерных звеньев в цепях их макромолекул. Структура поликонденсационных сополимеров в зависимости от способа их синтеза может определяться либо термодинамическими, либо кинетическими факторами [1, 2]. В условиях неравновесной поликонденсации, при которых, как правило, отсутствуют реакции межцепочного обмена, кинетический фактор является доминирующим, и распределение мономерных звеньев будет характеризоваться отношениями констант скоростей реакций, приводящих к образованию смешанного полимера. Несмотря на то, что совместная неравновесная поликонденсация исследована во многих работах, систематические данные по относительной реакционной способности исходных соединений практически отсутствуют. Так, подобные исследования были проведены лишь для ряда диаминов в их реакции с хлорангидридами дикарбоновых кислот [3—5], а также для ряда бисфенолов при их взаимодействии с фосгеном [6]. Причем как в первом, так и во втором случае константы сополиконденсации были найдены только в условиях межфазной поликонденсации.