

6. Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2312.
7. Кречков А. П., Ярославцев А. А. Курс аналитической химии. М., 1975. 319 с.
8. Кучанов С. И., Кештев М. Л., Халатур П. Г., Васнев В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1164.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
31.05.90

УДК 541.64:539.2:547.458.81

© 1991 г. М. М. Иовлева, С. И. Бандурик, Н. А. Иванова,
Г. А. Михелева, М. А. Копьев, В. В. Романов,
Б. М. Соколовский

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЯ
ВОЛОКНА НИГМА, ПОЛУЧАЕМОГО ИЗ РАСТВОРА
МЕДНО-АММИАЧНОГО КОМПЛЕКСА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Приведены результаты электронно-микроскопического исследования структуры модельных пленок и волокон нигма, полученных из растворов целлюлозы в медно-аммиачном комплексе путем осаждения органическими и водно-органическими осадителями. Обращено внимание на своеобразие морфологии поверхности волокон, особенно на начальной стадии получения. Характер структурообразования и морфология пленок и волокон предопределются на начальной, промежуточной и конечной стадиях типом и условиями фазового превращения прядильного раствора в волокно. Структурообразование волокна нигма связано с аморфным фазовым распадом раствора, описываемым бинодалью с НКГС. В соответствии с этим морфология изменяется под воздействием температуры и ориентационной вытяжки.

Волокно и нити нигма (нить гидратцеллюлозная медно-аммиачная) получают из раствора медно-аммиачного комплекса целлюлозы (**МАКЦ**). Получение нигмы в отличие от гидратцеллюлозных волокон и нитей вискозного способа, требующего использования высокотоксичного сероуглерода, в экологическом отношении более предпочтительно. Поэтому нигма рассматривается в качестве возможной альтернативы гидратцеллюлозным волокнам вискозного способа. Учитывая отмеченное выше, изучение процессов структурообразования нигмы, в которых зарождаются свойства этих волокон и нитей, представляет теоретический и практический интерес.

Для исследования структуры модельных пленок и волокон, полученных из растворов целлюлозы в водном медно-аммиачном комплексе осаждением, использовали просвечивающую и растровую электронную микроскопию. Осадителями служили изопропиловый спирт (**ИПС**) и диэтиленгликоль (**ДЭГ**), а также их смеси с водой. Составы смешанных водно-органических осадителей изменяли, смешивая 10–90% с интервалом 5–10% органического компонента с водой. Исходный раствор содержал 10–11% древесной целлюлозы со степенью полимеризации ~300 при соотношении $\text{Cu : целлюлоза} = 0,38 : 0,41$ и $\text{NH}_3 : \text{Cu} = 0,68 : 0,72$. Пленки, моделирующие акты первичного структурообразования волокна, приготавливали, нанося каплю исходного прядильного раствора на поверхность стекла и превращая эту каплю с помощью второго (помещенного на первое) стекла в тонкий слой, который после механического сдвига стекол погружался вместе со стеклом в осадитель. Приготовленную пленку снимали со стекла, наносили на опорную сетку и просматривали в просвечивающем электронном микроскопе JEM-1200EX. Волокна получали

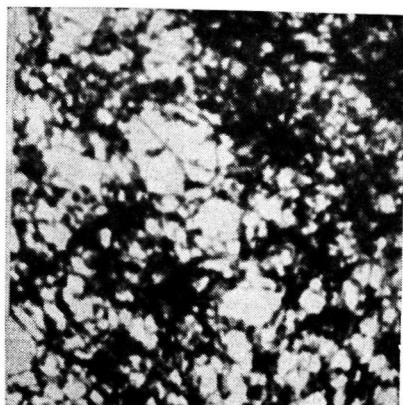


Рис. 1

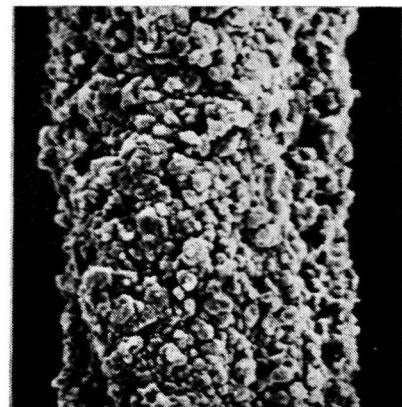


Рис. 2



Рис. 3

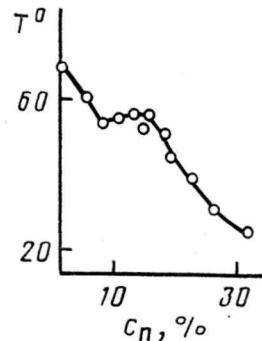


Рис. 4

Рис. 1. Морфология структуры пленки, полученной из раствора МАКЦ осаждением ИПС. $\times 10\,000$

Рис. 2. Морфология поверхности медно-целлюлозного волокна. Осадитель – ДЭГ/вода. $\times 3300$

Рис. 3. Морфология поверхности гидратцеллюлозного волокна. $\times 14\,000$

Рис. 4. Кривая растворимости медно-целлюлозного волокна в растворе медно-аммиачного комплекса. c_p – концентрация полимера в растворе, T – температура

на лабораторном стенде и для изучения их структуры на начальной, промежуточных и конечной стадиях использовали растровый электронный микроскоп JSM-840A.

На рис. 1–3 представлены электронно-микроскопические снимки морфологии структуры пленок и волокон. Структуру пленок (рис. 1) следует отнести к сетчато-глобуллярному типу, независимо от того, применялся ИПС, ДЭГ или их смеси с водой. Некоторые различия прослеживаются при переходе от ИПС к ДЭГ/ H_2O , но тип морфологии не изменяется. Очень своеобразна морфология поверхности волокон. В случае медьсодержащего волокна, получающегося при осаждении МАКЦ и последующих операций промывки водой и сушки (т. е. состоящего из медноцеллюлозного комплекса), морфология (рис. 2) имеет вид покрытия из дискретных образований. После разложения медно-целлюлозного комплекса раствором серной кислоты поверхность гидратцеллюлозного

волокна (рис. 3) сохраняет память о морфологии медьсодержащего волокна и остается отчетливо гетерогенной, хотя дискретность составляющих ее образований становится менее четко выраженной, а рельеф несколько слаживается. В связи с описанием этой поверхности необходимо заметить, что обычно для самых разных видов волокон на электронно-микроскопических снимках наблюдается либо полосатая бороздчатая, либо практически гладкая поверхность. Учитывая своеобразие морфологии волокон нигма, следует остановиться подробнее на генезисе этой морфологии.

В структуру волокна нигма, как и всех других волокон, получаемых осаждением из растворов, основополагающий вклад должен вносить процесс, происходящий при переходе от раствора к осажденному полимеру. При этом существенным является характер процесса с точки зрения его фазовой природы. Другими словами, истолкование полученных электронно-микроскопических данных нуждается прежде всего в выяснении вопроса о том, имеет ли место в этом процессе только распад на аморфные фазы или одновременно развивается кристаллизация. Ответ на этот вопрос для волокон нигма в настоящее время не вызывает принципиальных затруднений благодаря тому, что имеются данные о фазовой диаграмме системы целлюлоза — водный раствор медно-аммиачного комплекса, а также этой же системы при введении в нее осадителя — ДЭГ [1]. Кроме того, опубликованы результаты рентгенографического изучения структурных превращений целлюлозы в процессе получения гидратцеллюлозного волокна из раствора МАКЦ [2].

На рис. 4 воспроизведены данные из работы [1] о температурно-концентрационной зависимости растворимости целлюлозы в растворе медно-аммиачного комплекса. Эта зависимость показывает, что растворимость целлюлозы увеличивается с понижением температуры, т. е. система характеризуется бинодалью с НКТС, и выше НКТС растворы должны распадаться на две аморфные фазы. При постоянной температуре растворимость целлюлозы изменяется под воздействием осадителя — ДЭГ, что также приводит к превращению однофазного раствора в двухфазную систему. Непосредственно такое превращение осуществляется на первой стадии формования, когда из раствора целлюлозы в медно-аммиачном комплексе в осадительной ванне получается волокно из МАКЦ.

Медьсодержащие волокна были изучены методом рентгенографии [2], и показано, что волокна находятся в аморфном состоянии. Следовательно, наличие бинодали с НКТС в системе целлюлоза — медно-аммиачный комплекс и аморфная структура медьсодержащих волокон позволяют считать, что раствор целлюлозы под действием осадительной $\text{H}_2\text{O}/\text{ДЭГ}$ ванны претерпевает аморфный фазовый распад.

В условиях аморфного фазового превращения образование морфологии структуры пленок и волокон обусловливается главным образом концентрацией, вязкостью и количеством более концентрированной фазы. Первая, низкоконцентрированная фаза, описываемая левой ветвью бинодали, как правило, близка по концентрации и вязкости к самому растворителю и отделяется в виде синеретической жидкости. Однако здесь необходимо упомянуть и о том, что для некоторых систем, особенно описываемых бинодалью с НКТС, левая ветвь может находиться в области не очень низких концентраций полимера, достигающих нескольких процентов (это хорошо видно на рис. 4). Правая ветвь бинодали, передающая изменение концентрации второй, более концентрированной фазы, может отвечать в одной и той же системе областям и средних, и высоких концентраций полимера в зависимости от температуры или количества осадителя, выполняющего адекватную температуре роль. Если концентрация второй фазы невелика, то эта фаза способна течь. Разрастающиеся вследствие неравновесности раствора зародыши такой текучей фазы легко глобулируются и могут сливаться вплоть до образования единого слоя. Описан-

ная картина фазового распада полимерного раствора, согласно работе [3], соответствует жидкостному расслоению.

Если концентрация и соответственно вязкость высококонцентрированной фазы высоки, то она образует непрерывный остов, который способен в зависимости от его пластичности деформироваться в меньшей или большей степени и трансформироваться морфологически под действием внутренних напряжений. Фазовый распад такого типа приводит к студням (гелям).

В зависимости от того, с каким видом — жидкостным расслоением или образованием студня — связан аморфный фазовый распад, генерируется различная морфология надмолекулярной структуры. При жидкостном расслоении, как это было установлено и показано в электронно-микроскопических исследованиях ранее [4], возникает четко выраженная глобулярная морфология. Для студней наиболее характерен сетчатый тип надмолекулярной структуры, причем его варианты могут изменяться в довольно широких пределах и включать глобулярно-сетчатые формы. Смешанная глобулярно-сетчатая морфология обусловливается, как правило, наличием высокой пластичности оставообразующей фазы, что является следствием протекания фазового распада в мягких условиях, обеспечиваемых действием температуры или осадителя.

Исходя из изложенных представлений и полученных результатов (рис. 1), следует констатировать, что аморфный фазовый переход в растворе МАКЦ под действием осадителей ИПС и ДЭГ/H₂O происходит в достаточно мягких условиях. Очевидно, такими же мягкими являются условия фазового распада и для прядильного раствора при воздействии осадительной ванны, когда формуется волокно из МАКЦ. В этих условиях, в первую очередь на границе жидкой струйки прядильного раствора с осадительной ванной, образуется высокопластичная глобулизирующаяся фаза, которая по своей консистенции видимо близка к фазам, возникающим при жидкостном расслоении, хотя, согласно результатам изучения тройной диаграммы МАКЦ — растворитель — осадитель в работе [1] минимальная концентрация этой фазы должна составлять ~30%.

Здесь следует также обратить внимание на особенности менее концентрированной фазы. Судя по положению левой ветви бинодали (рис. 4) в системе МАКЦ — растворитель — осадитель, концентрация первой, менее концентрированной фазы должна находиться при обычной температуре довольно близко к концентрации (10–14%) прядильного раствора. Учитывая это обстоятельство, а также то, что количество данной фазы должно заметно превышать количество второй, концентрированной фазы (в соответствии с концентрацией исходного прядильного раствора и правилом рычага, по которому определяется количественный состав и соотношение фаз) можно предполагать, что первая фаза из-за повышенной концентрации и вязкости не отделяется в виде синеретической жидкости, а наряду с более концентрированной фазой глобулируется и таким образом участвует в генезисе морфологии волокна. Происходящие при этом процессы массообмена и особенно выделение амиака из объема формующейся нити способствуют возникновению дискретных образований на поверхности. Мягкие условия формования в ванне H₂O/DЭГ обеспечивают большую однородность морфологии в радиальном направлении. На эту однородность указывает морфология сечения разрыва медью содержащего волокна (рис. 5).

Из изложенного следует, что своеобразие морфологии поверхности волокна нигма обусловлено главным образом мягкими условиями аморфного фазового распада прядильного раствора. Кстати, на очень мягкие условия формования волокна нигма указывает и тот факт, что содержание полимера в свежесформованном волокне практически такое же, как в прядильном растворе [5].

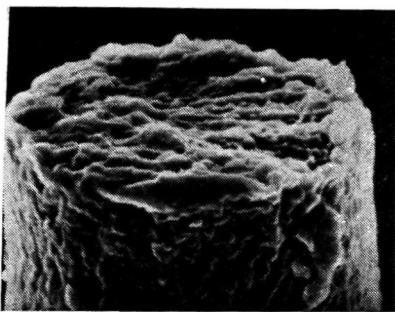


Рис. 5. Морфология поверхности разрыва медно-целлюлозного волокна. $\times 5000$



Рис. 6. Морфология поверхности медно-целлюлозного волокна, полученного в нагретой до 60° осадительной ванне. $\times 6000$

Более жесткие условия формования нигмы можно реализовать, повышая температуру осадительной ванны, так как бинодаль для раствора МАКЦ характеризуется наличием НКТС. При температуре осадительной ванны 60° получаются волокна, морфологию поверхности которых следует относить к бороздчато-полосатому типу (рис. 6). Такой случай наиболее часто встречается в волокнах, получаемых осаждением из растворов. В его генезисе определяющую роль играет неодновременное при жестких условиях формования отверждение и развитие усадочных явлений в формирующемся волокне на поверхности и внутри.

Завершая рассмотрение морфологии структуры волокон нигма, следует еще упомянуть данные о влиянии ориентационной вытяжки. Готовые гидратцеллюлозные волокна, получение которых включает разложение МАКЦ раствором серной кислоты и ориентационную вытяжку, имеют гетерогенную поверхность из-за присутствия микроучастков различной плотности и продольных полос. Обоснованно считать, что микроучастки с различной плотностью ведут свое происхождение от первичной гетерогенности поверхности медно-целлюлозного волокна, а продольные полосы возникли при ориентационной вытяжке, т. е. по сути так же, как и при более высокой температуре, из-за повышения жесткости условий формования волокна.

Таким образом, выявленные характер структурообразования и морфология волокон и нитей нигма на начальной, промежуточных и конечной стадиях предопределяются (как и в случае волокон других видов, получаемых из растворов осаждением) главным образом типом и условиями фазового превращения прядильного раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Копьев М. А., Фингер Г. Г., Бакшеев И. П., Папков С. П. // Хим. волокна. 1989. № 5. С. 36.
2. Милькова Л. П., Пожалкин Н. С., Копьев М. А., Мухтаров Б. Э., Бандурян С. И. // Тр. НПО «Химволокно»/Под ред. Папкова С. И., Бакшеева И. П. Мытищи, 1989. С. 27.
3. Папков С. П. // Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971.
4. Бандурян С. И. Дис. ... канд. хим. наук. Мытищи: ВНИИВ, 1972. 140 с.
5. Хакимова А. Х., Чернова М. В., Сурнина З. А., Соколовский Б. М., Моторова Г. Г. // Тр. НПО «Химволокно»/Под ред. Папкова С. П., Бакшеева И. П. Мытищи, 1989. С. 39.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
06.06.90