

## ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОГО ВОЛОКНА

### III. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА АЦЕТАЛИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ВОЛОКОН

М. Г. БОЯХЧЯН, А. Е. АКОПЯН и Р. Л. АВОЯН

Ереванский отдел научно-исследовательского института полимеризационных пластмасс

Поступило 16 VI 1967

Процесс химической обработки поливинилспиртовых волокон (ПВС волокон) формальдегидом вызывает изменения в их надмолекулярной структуре. Режим предварительной термообработки почти не влияет на структуру ацеталированного волокна. Волокна, термообработанные в натянутом и свободном состоянии, при ацеталировании приобретают одинаковую структуру.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Результаты, полученные при изучении влияния ацеталирования на структуру и свойства ПВС волокон привели исследователей к противоположным мнениям: одни считают [1], что химическая обработка оказывает влияние только на свойства волокон, не вызывая изменений в его структуре, по мнению других [2], в процессе ацеталирования возможны изменения в кристаллической структуре. Имеющиеся в литературе данные в основном получены при исследовании волокон из поливинилового спирта, полученного лаковым методом.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования процесса ацеталирования и в связи с этим изменения в кристаллической структуре поливинилспиртовых волокон, полученных на основе эмульсионного поливинилацетата.

#### Экспериментальная часть

При опытах были использованы волокна, полученные в цехе опытных установок Ереванского отдела „Армниихимпроекта“-а.

Поливиниловый спирт, из которого было формовано волокно, имел следующую характеристику: молекулярный вес 104200, степень полимеризации 2375.

В процессе формования волокно было подвергнуто горячей мокрой вытяжке (степень горячей мокрой вытяжки равна 227%), промывке и сушке (оба процесса были проведены в натянутом состоянии). Полученное спиртовое волокно имело следующие показатели: номер 6650, прочность (ркм) 36,8, удлинение (%) 24,8.

Термообработка волокна проводилась в атмосфере горячего воздуха в свободном и натянутом состоянии. Режим термообработки был выбран исходя из литературных данных [2, 3]: температура термообработки 205—220°, продолжительность 5—15 минут.

Термообработка в натянутом состоянии, а также горячая вытяжка волокон проводилась в две стадии: горячая вытяжка на 0—40% при 195—200° в течение 1,5—2 минут и дальнейшая термообработка в натянутом состоянии при 210°. Общая продолжительность процесса термообработки 10 минут.

Полученные образцы волокон были подвергнуты ацеталированию при оптимальных условиях в сульфатной ванне, описанной нами ранее [4].

Рентгенографическое исследование термообработанных и ацеталированных волокон было проведено в камере РКД, на медном излучении. Съемка проводилась при вращении образцов вокруг оси волокон.

Кроме прямого рентгенографического исследования изменений структуры ПВС волокна, о последних можно судить и по таким косвенным показателям, как степень сорбции йода и плотность волокон.

Определение плотности волокон проводилось в градиентной трубке, описанной нами ранее [5]. Сорбцию йода волокнами проводили по методу, предложенному ВНИИВ [6].

### Обсуждение результатов

Расшифровка рентгенограмм показала, что ПВС волокна, подвергнутые термообработке при различных режимах, а затем ацеталированные отличаются степенью текстурированности и кристалличности.

Исходное ПВС волокно представляет собой высококристаллический полимер с аксиальной структурой большой дисперсии, что видно из наличия множества дуг слабой прерывистости (рис. 1).



Рис. 1. Исходное ПВС волокно.

Термообработка в свободном состоянии приводит к некоторой дезориентации кристаллов, причем повышение температуры термообработки ухудшает ориентацию макромолекул, а увеличение продолжительности термообработки почти не сказывается на структуре полимера.

Вообще, термообработка в интервале 205—220° мало влияет на структуру и, в частности, на кристалличность полимера (рис. 2а, б).

В статье Гинзбурга, Сорокина и Френкеля [7] отмечается обратное явление, т. е. при термообработке волокна кристаллиты самоориентируются.

Причина кажущегося несоответствия с нашими выводами заключается в том, что после формирования ПВС волокно, применявшееся в наших опытах, было подвергнуто дополнительно горячей мокрой вытяжке на 227%, а также промывке и сушке в натянутом состоянии. Поэтому дальнейшая термообработка в свободном состоянии привела к некоторому снижению ориентации кристаллитов, однако заметных изменений в степени кристалличности не наблюдается. По-видимому, первоначальная горячая мокрая вытяжка привела к большему росту ориентации и кристалличности волокна, чем это имело бы место при термообработке в свободном состоянии.

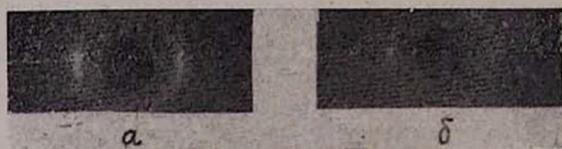


Рис. 2. ПВС волокно, подвергнутое термообработке в свободном состоянии в течение 10 минут при: а — 210°; б — 220°.

Иная картина получается когда образцы волокна подвергаются горячей вытяжке и термообработке в натянутом состоянии (рис. 3а, б).

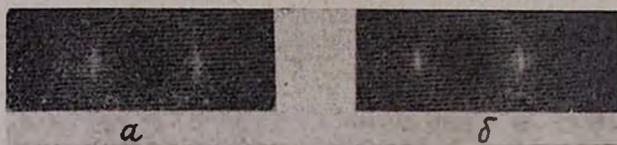


Рис. 3. ПВС волокна, подвергнутые горячей вытяжке (Vc) и термообработке в натянутом состоянии при 210° в течение 10 минут; а — Vc 0%; б — Vc 40%.

В результате образуются высококристаллические текстурированные полимеры с упорядоченной структурой, что выражается в наличии относительно четких рефлексов и дальнего порядка. Сопоставление рентгенограмм этих образцов показывает, что ориентация макромолекул (кристаллитов) и кристалличность в полимере находятся в прямой зависимости от величины горячей вытяжки. Она увеличивает ориентацию и уменьшает угол дисперсии макромолекул. Здесь налицо характерная для волокон аксиальная текстура.

На рентгенограммах волокон, подвергнутых ацеталированию после предварительной термообработки наглядно видно резкое падение кристалличности и текстурированности полимера. Исчезает дальний порядок, вместо четких, прерывистых рефлексов появляются некоторые размытые дужки и существенно растет относительная интенсивность аморфного гало. Все образцы ПВС волокон, независимо от условий

предварительной термообработки в процессе ацеталирования приобретают почти одинаковую структуру (рис, 4а, б).

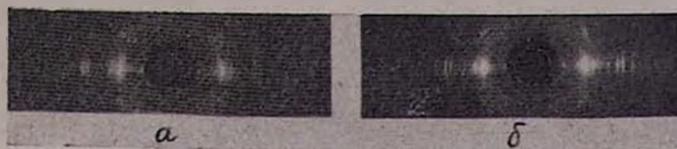


Рис. 4. ПВС волокна, подвергнутые ацеталированию после предварительной термообработки при 210° в течение 10 минут: а — термообработка в свободном состоянии; б — волокно подвергнуто горячей вытяжке на 40% и термообработке в натянутом состоянии.

Этот вывод также подтверждается такими косвенными данными как плотность волокон и степень сорбции йода. Эти изменения, как известно, непосредственно связаны с изменениями надмолекулярной структуры ПВС волокон.

Данные по степени сорбции йода и плотности некоторых образцов волокон приведены в таблице.

Таблица

Зависимость степени сорбции йода ( $J_2$  мг/г) волокнами и их плотности ( $d$  г/см<sup>3</sup>) от термообработки и ацеталирования

Режим термообработки, °С — мин.	Показатели волокна			
	термообработанное		ацеталированное	
	$d$	$J_2$	$d$	$J_2$
Спиртовое волокно	1,283	37,4		
Волокно термообработанное в свободном состоянии в течение 10 мин. при				
205°	1,325	31,6	1,185	107,2
210°	1,325	33,6	1,240	104,9
215°	1,275	31,8	1,200	103,2
220°	1,265	30,1	1,223	105,4
Волокно термообработанное в натянутом состоянии при 210° в течение 10 мин.				
$V_c=0\%$	1,315	28,6	1,280	80,2
$V_c=20\%$	1,310	25,8	1,275	55,8
$V_c=40\%$	1,282	27,4	1,260	45,4

Известно, что надмолекулярная структура ПВС волокна образуется в процессе его формования и термической обработки. При термообработке происходит перераспределение водородных связей [8] и возникают эфирные мостики [9], вследствие сшивания макромолекул.

В процессе химической обработки происходит замещение гидроксильных групп на формильные, вначале в аморфных зонах, затем

частично и в кристаллических. Замещение может происходить как внутри одной макромолекулы, так и между различными макромолекулами.

Исходя из вышеизложенного, а также результатов рентгенографического анализа, степени сорбции йода и плотности волокна, можно полагать, что в процессе ацеталирования происходит разрушение структурных образований термообработанного ПВС волокна и возникновение новых. При ацеталировании происходит не только замещение ОН-групп на формильные, но и разрыв водородных связей между гидроксильными группами как внутри одной макромолекулы, так и между различными макромолекулами. Этим и объясняется уменьшение кристалличности в ПВС волокнах.

### ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԱՅԻՆ ՄԱՆՐԱԹԵԼԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՄՇԱԿՈՒՄ

III. ԱՅՆՏԱԿԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ  
ՄԱՆՐԱԹԵԼԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԲՈՅԱԽՉՅԱՆ, Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ ԵՎ Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յորմալրեհհիղով պոլիվինիլսպիրտի մանրաթելերի քիմիական մշակումը հանգեցնում է նրանց վերմոլեկուլային կառուցվածքի նշանակալի փոփոխման: Մանրաթելերի նախնական ջերմային մշակման ուժեղ գրեթե չի ազդում ացետալացումից հետո ստացված նրանց կառուցվածքի վրա:

Ազատ և ձգված վիճակում ջերմամշակված մանրաթելերը ացետալելուց հետո ձեռք են բերում նման կառուցվածք:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Sakurada, Koll. Z., 139, 155 (1954); Alexandru Lupu, Faserf u. Textilf, 11, 5, 213 (1960).
2. К. Е. Перепелкин, Л. Е. Утевский, Химические волокна, 6, 7 (1962).
3. N. Masamitsu, T. Hideo, Пат. США кл. 8—1301, [РЖХ 21с638п (1965)]; Магацу-РЖХ 56141 (1957).
4. М. Г. Бояхчян, А. Е. Акопян, О. С. Эгинян, Промышленность Армении, № 4, 8 (1962).
5. М. Г. Бояхчян, А. Е. Акопян, О. С. Эгинян, (сообщение 2) в печати.
6. К. Е. Перепелкин, Л. Е. Утевский, А. И. Орлова, Л. П. Стефанович, Химические волокна, № 5, 17 (1964).
7. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокич, С. Я. Френкель, ФТТ, 8, 3, 647 (1966).
8. Г. Н. Афанасьева, Л. А. Вольф, А. И. Меос, ЖПХ, 7, 36 (1963).
9. С. Н. Ушаков, Синтетические волокна из поливинилового спирта, ЦБТИ, 1960, стр. 11.