

DYFUZJA I AGREGACJA PRZY PRZĘDZENIU WŁÓKIEN WISKOZOWYCH

Zdzisław Choiński

*Instytut Włókien Sztucznych*

*Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, ul. Zwirki 36*

1. Wstęp

Formowanie włókien wiskozowych jest procesem bardzo złożonym i składa się z wielu po sobie następujących i równolegle zachodzących procesów.

O strukturze włókna i jego własnościach decyduje przede wszystkim proces zestalania. Zachodzi on przy wzajemnym oddziaływaniu strużek wiskozy z kwaśną kąpielą i składa się z szeregu fizyko-chemicznych i chemicznych procesów. Zachodzące reakcje: zobojętniania rozpuszczalnika, przekształcenia chemiczne polimeru oraz reakcje uboczne występują praktycznie tylko przy przędzeniu włókien wiskozowych.

## 2. Dyfuzja i zobojętnianie przy przędzeniu włókien.

Wielkość strumieni dyfuzji (w tym przypadku szczególnie  $H_2SO_4$  do strużki wiskozy) decyduje o kinetyce zestalania się wiskozy, strukturze nadmolekularnej tworzącego się włókna i w znacznej mierze o własnościach włókna gotowego.

Proces dyfuzji rozpoczyna się gdy strużka wiskozy wypływa z otworu filiera do kąpielii koagulacyjnej. W ciągu ułamka sekundy na powierzchni strużki tworzy się otoczka polimerowa (membrana) o grubości 0.1-2.0  $\mu m$  i ona limituje dalszy przebieg dyfuzji. Jej budowa, tj. grubość i zwartość decyduje o przebiegu dyfuzji, a elastyczność o kształcie przekroju poprzecznego włókna [1,2].

Zestalanie strużek wiskozy przebiega w mniej lub bardziej ostrych warunkach, otrzymana membrana jest sztywna i w trakcie zmniejszania się objętości strużki ulega pofałdowaniu, a w efekcie przekrój poprzeczny otrzymanego włókna jest nieregularny.

Przy przędzeniu włókien wiskozowych składniki kąpielii koagulacyjnej ( $H_2SO_4$ ,  $ZnSO_4$  i inne) dyfundują do wnętrza strużek, a składniki wiskozy ze strużek na zewnątrz. W trakcie tego procesu ług sodowy jest neutralizowany przez  $H_2SO_4$ . Proces neutralizacji przebiega w kierunku radialnym od powierzchni do wnętrza włókna i odgrywa decydującą rolę przy zestalaniu ksantatu.

Wskutek zobojętniania NaOH rozpuszczalność ksantatu obniża się i układ rozpada się na dwie fazy ciekłe - polimerową i niskocząsteczkową.

Wskutek znacznej sztywności makrocząsteczek i dużej masy cząsteczkowej ksantat charakteryzuje się tendencją do zestalania w postaci żelu, niekiedy określanego solwatem. Dlatego fazę polimerową stanowi żel (solwat) ksantatu, a fazę niskocząsteczkową - roztwór produktów reakcji składników kąpieli koagulacyjnej i wiskozy.

Badanie dyfuzji przy przedzeniu włókien z roztworu na mokro jest procesem bardzo złożonym i trudnym. Znanych jest kilka teorii i modeli matematycznych w różnym stopniu odzwierciedlających przebieg rzeczywistych procesów wymiany masy [3,4].

Z technologicznego punktu widzenia za najbardziej bezpośrednią i prawidłową ocenę przebiegu zestalania roztworu w kąpieli uznano badanie szybkości narastania warstewki wytrąconego polimeru.

W początkowym okresie grubość takiej warstewki jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z czasu, a szybkość tego procesu charakteryzuje parametr  $\Xi = \xi / 4t^2$ , gdzie  $\xi$  oznacza grubość wytrąconej warstewki w czasie  $t$  [4,5].

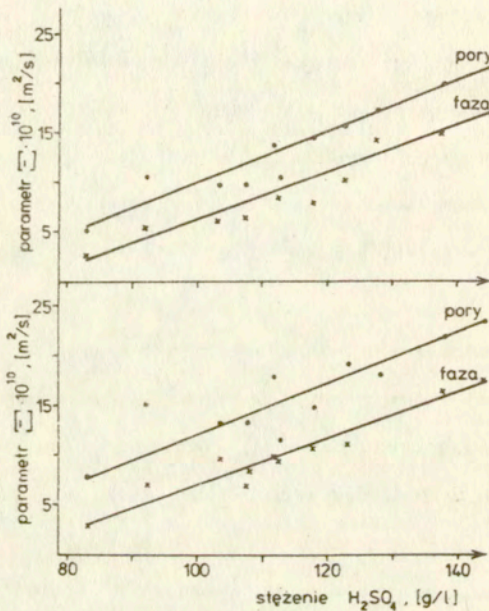
Badania prowadzono w układzie modelowym płaskim, przy użyciu techniki mikroskopowej - naczynko o wymiarach  $6 \times 6 \times 0.6$  mm, powiększenie  $\times 100$ . Takie warunki procesu pozwalały rozciągnąć czas eksperymentu do zakresu wygodnego do pomiarów (rzędu nawet kilku minut) i obserwować narastającą fazę i jej strukturę.

Stosowano wiskozę kordową otrzymywaną ZWCH "WISTOM" w Tomaszowie Mazowieckim; przy oznaczaniu  $\Xi$  wykonywano po 10 pomiarów, wyniki nanoszono na wykres  $\xi = f(t)$  i na ich podstawie wykreślono krzywą najbardziej reprezentatywną dla tej grupy oznaczeń. Na podstawie tych wartości wykreślano prostą w układzie  $\xi = f(t^{1/2})$  i wyliczono wartość  $\Xi$ .



W czasie badania procesu zestalania obserwowano powstawanie cylindrycznych kapilar, przy czym zawsze front kapilar wnikał głębiej w roztwór niż linia graniczna zestalania.

Zbadano wpływ stężenia kwasu siarkowego w kąpieli koagulacyjnej w zakresie od 80 do 145 g/l i siarczanu cynku w zakresie od 20 do 50 g/l.



Rys. 1

Wpływ stężenia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w kąpieli zestalającej na szybkość zestalania  $\Xi$  wiskozy:

- a) w temperaturze 35°C (górny wykres)
- b) w temperaturze 45°C (dolny wykres)

Z przeprowadzonych badań wynika, że szybkość zestalania wiskozy rośnie bardzo szybko ze wzrostem stężenia  $H_2SO_4$  w kąpieli zestalającej (rys.1). W kąpieli zestalającej o temperaturze  $35^{\circ}C$ , wartości parametru  $\Xi$  charakteryzującego szybkość zestalania rosną od 2.54 do  $16.97 \times 10^{-5} m^2/s$  dla fazy oraz od  $5.13$  do  $21.16 \times 10^{-10} m^2/s$  dla porów.

Również wzrost stężenia  $ZnSO_4$  w kąpieli zestalającej powoduje niewielki wzrost szybkości zestalania wiskozy. W w/w temperaturze wartości parametru  $\Xi$  rosną od 11.16 do  $12.63 \times 10^{-10} m^2/s$  dla fazy oraz od 13.43 do  $17.65 \times 10^{-10} m^2/s$  dla porów.

Podobnie, wzrost temperatury kąpieli powoduje w obu przypadkach wyraźne zwiększenie szybkości wzrostu zarówno fazy jak i porów.

### 3. Przędzenie włókien wiskozowych

Zestalenie ksantatu z wiskozy w trakcie przędzenia włókien wiskozowych jest podstawową operacją technologiczną. W jej trakcie tworzą się elementy struktury nadcząsteczkowej włókna, które warunkują taki lub inny przebieg następnych operacji, tj.: rozciagu, obróbki wykańczalniczej i suszenia, a także fizyko-mechaniczne własności otrzymanych włókien.

Proces tworzenia struktury przy przędzeniu włókien wiskozowych składa się z 3 stadiów:

- tworzenia przesyconego roztworu ksantatu,
- tworzenia centrów (zarodków) fazy polimerowej,



-wzrostu fazy polimerowej.

Ksantat celulozowy ma nieograniczoną rozpuszczalność w wodnym roztworze NaOH, jednak przy obniżeniu wartości pH jego rozpuszczalność gwałtownie spada i np. przy  $\text{pH} = 12$  wynosi tylko 0.5 %, a taką wartość pH osiąga się za filierą po czasie rzędu 0.01 s. Jeśli wyjściowe stężenie ksantatu w wiskozie wynosiło 7%, to przy  $\text{pH} = 10-12$  na powierzchni strużki uzyskuje się stopień przesylenia równy 14-70.

Tak wysokie przesylenie uzyskuje się szczególnie na powierzchni włókna i w takich warunkach tworzy się otoczka polimerowa (membrana). Następnie przez tę "bionę" rozpoczyna się proces dwustronnej wymiany masy i tworzy się radialny rozkład stężeń dyfundujących substancji.

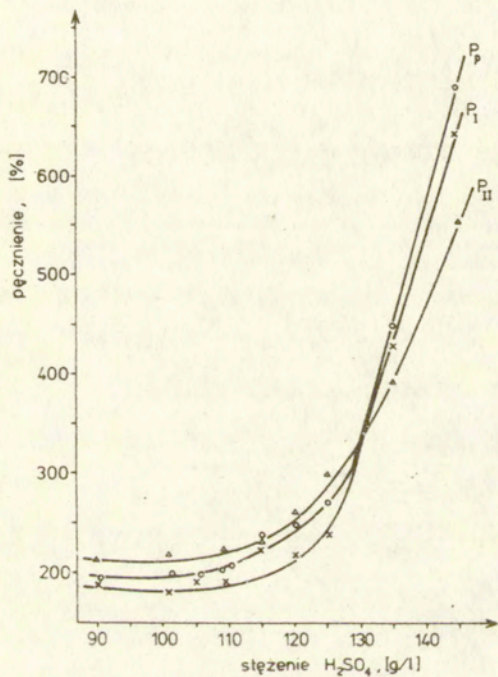
Utworzone na powierzchni włókna zarodki fazy polimerowej zaczynają rosnać, szczególnie w kierunku osi włókna, w którym istnieje największy gradient stężeń. Dyfundujące jony cynku sprzyjają tworzeniu zarodków fazy polimerowej, a w następnym stadium fazy krystalicznej.

Włókna formowano na przedzarce laboratoryjnej, szybkość liniowa wiskozy w kanalik filiiery wynosiła  $V_0 = 31.29$  m/min., szybkość odbioru włókien z kąpieli  $V_1 = 20.83$  m/min.

Wykonano 2 serie przedzeń przy zmiennym stężeniu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{ZnSO}_4$  w kąpielach zestalających wymienionych w p. 2; temperatura kąpieli była równa  $45^\circ\text{C}$ , a droga włókien w niej wynosiła 0.40 m.

Następnie włókna były rozciągane w kąpieli plastyfikacyjnej zawierającej ok. 15 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , o temperaturze  $91-92^\circ\text{C}$ , na drodze 0.70 m. Włókna odbierano z rozciąganiem w granicach 65.6 - 107.9 %. Po wyprzedzeniu włókna poddawano procesowi wykończalnierzemu w stanie luźnym, tj. desulfuracji, bielaniu, płukaniu i suszeniu.

W trakcie przędzenia badano pęcznienie włókien po kąpieli zestalającej i naprężenie pod jakim wychodzą włókna z tej kąpieli. Oznaczano pęcznienie: pierwotne (bezpośrednio po wyjściu włókien z kąpieli zestalającej), pierwszorzędowe (po przetrzymaniu w kąpieli do ustalenia się stanu równowagi) i drugorzędowe (po wypłukaniu włókien wodą destylowaną).



Rys. 2

Wpływ stężenia  $H_2SO_4$  w kąpieli zestalającej na wartość pęcznienia włókien.

Badając wpływ stężenia  $H_2SO_4$  w kąpeli zestalającej, zadawalające wyniki przy przedzeniu uzyskano przy jego stężeniu powyżej 100 g/l.

Wzrost stężenia  $H_2SO_4$  w kąpeli od 90 do 145 g/l powoduje wyraźny wzrost pęcznienia od ok. 200 do ok. 700 % (rys. 2). Jak widać włókna o najbardziej zwartej strukturze otrzymuje się przy niskim stężeniu  $H_2SO_4$ , a więc i przy niskiej szybkości jego dyfuzji do strzązek wiskozy, a więc w łagodnych warunkach zestalania.

Zmiana stężenia  $ZnSO_4$  w granicach 20 do 50 g/l powoduje niewielkie zmiany pęcznienia włókien mieszczące się w przedziale 200 do 350 %.

Wzrost stężenia  $H_2SO_4$  w kąpeli koagulacyjnej, powoduje obniżenie stopnia krystaliczności (od 0.38 do 0.24), mniej wyraźny spadek wymiarów wzdłużnych krystalitów (od ok. 27 do 22 nm). Natomiast zmiana stężenia  $ZnSO_4$  powoduje widoczny wzrost stopnia krystaliczności i wymiarów wzdłużnych krystalitów, odpowiednio od 0.25 do 0.30 i od 22 do 29 nm.

Włókna o dobrych parametrach fizyko-mechanicznych otrzymano przy niskim stężeniu  $H_2SO_4$  (w granicach 90-110 g/l) i podwyższonej zawartości  $ZnSO_4$  w kąpeli koagulacyjnej.

#### 4. Podsumowanie

Włókna wiskozowe o dobrych własnościach fizyko-mechanicznych uzyskuje się stosując wiskożę o odpowiednich parametrach, łagodne warunki zestalania, podwyższoną zawartość  $ZnSO_4$  w kąpeli koagulacyjnej i stosunkowo wysoki rozciąg w procesie przedzenia.



Przy przyjętych założeniach aparaturowych takie warunki stwarza stężenie  $H_2SO_4$  w kąpieli zestalającej w granicach 90-110 g/l i niska temperatura (30-40°C), o czym świadczą wartości parametru  $\Xi$  (rys.1). Przy takim stężeniu kwasu tworzy się w miarę elastyczna skórka na zestalających się strużkach wiskozy i stosunkowo zwarta struktura żelwłókna, o czym świadczy niskie pęcznienie pierwotne włókien, ok. 200% (rys. 2).

Wzrost naprężenia włókien wychodzących z kąpieli koagulacyjnej od 0.115 do 0.390 G/tex przy wzroście stężenia  $H_2SO_4$  od 100 do 110 g/l też korzystnie świadczy o tworzącej się strukturze włókien. Obserwowana podwyższona zdolność do deformacji włókien w procesie przędzenia, wysoki stopień krystaliczności i wysoka wytrzymałość uzupełniają te spostrzeżenia.

Wzrost zawartości  $ZnSO_4$  od 20 do 50 g/l bardzo nieznacznie przyspiesza szybkość zestalania, pęcznienie włókien zmienia się niewiele, natomiast wyraźnie rośnie naprężenie włókien wychodzących z kąpieli koagulacyjnej od 0.224 do 0.370 G/tex, podatność do deformacji w procesie przędzenia, stopień krystaliczności i wymiary wzdłużne krystalitów oraz własności fizyko-mechaniczne włókien.

#### Literatura

1. K. Götze, Proizvodstvo wiskoznych wołokon, Chimia, Moskwa 1972.
2. A.T. Serkow i wsp., Chłopkopodobnyje wiskoznyje wołokna, Chimia, Moskwa 1987.

3. Praca zbiorowa, Teoria formowania chemicznych włókien, Chimia, Moskwa, 1975.
4. A. Ziabicki, Fizyka procesów formowania włókien WNT, Warszawa 1970.
5. D.R. Paul, J. Appl. Polymer. Sci. 1968, 12, 383.