

Г. М. СИНИЦЫНА, И. Н. ВЛОДАВЕЦ, академик П. А. РЕБИНДЕР

ФИКСАЦИЯ ПОРИСТОСТИ КОНДЕНСАЦИОННЫХ СТРУКТУР ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Фиксация пористой структуры с целью сохранения необходимой паропроницаемости, достаточно высокой пористости и комплекса нужных механических характеристик — одна из важнейших физико-химических проблем кожевенного производства (¹⁻³), но в последнее время она приобрела более общее значение; с ней приходится сталкиваться как при попытках получить пористую искусственную кожу, так и в ряде других областей техники.

Трехмерная волокнистая сетка коллагена (дерма) без специальной обработки неспособна сопротивляться капиллярному давлению, развивающемуся в области менисков испаряющейся влаги (точнее — силам капиллярной контракции (⁴), включающим силы взаимодействия между элементами структуры). При высушивании она сильно сокращается в объеме и превращается в непористую, полупрозрачную, роговидную массу, почти непроницаемую для водяных паров. Дубление, т. е. обработка альдегидами, полифенолами, основными солями хрома, алюминия и т. д., приводящая, с одной стороны, к частичной гидрофобизации волокон, с другой, — к повышению прочности, снижению

эластичности и способности к аутогезии, — рассматривается обычно как весьма специфичный прием технологии натуральной кожи, которому трудно подыскать аналогию в технологии синтетических полимеров.

Использование принципа конденсационного структурообразования для получения из пересыщенных растворов синтетических полимеров трехмерных структур, образованных сросшимися и переплетенными волокнами новой полимерной фазы, позволило получить синтетические пористые материалы, по ряду свойств удачно моделирующие натуральную кожу (⁵).

В смеси водных растворов поливинилового спирта, альдегидов и кислот (в качестве катализатора) протекает реакция ацеталирования, замещения свободных гидроксильных групп поливинилового спирта ($\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$

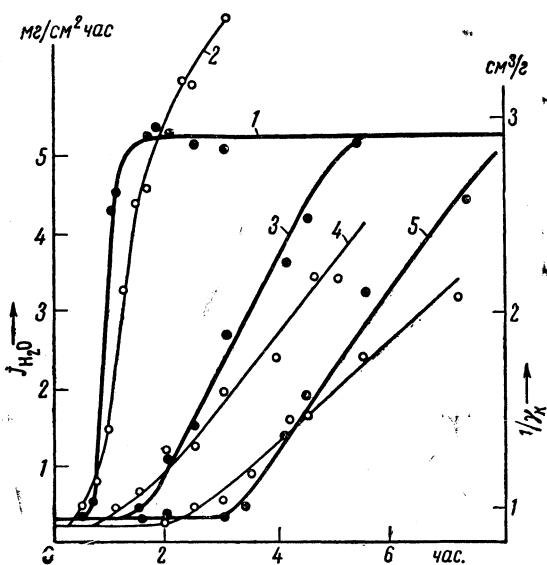


Рис. 1. Изменение паропрооницаемости i_{H_2O} (жирные кривые) и обратной величины кажущегося удельного веса $1/\gamma_k$ (тонкие кривые) конденсационных структур, образовавшихся в растворе, содержащем 1,83 г-экв/л поливинилового спирта, 2,52 мол/л H_2SO_4 , 2,62 мол/л CH_2O при различных температурах в зависимости от продолжительности ацеталирования. 1, 2 — при 55°; 3, 4 — при 45°; 5, 6 — при 40° С

—СНОН—)_n ацетальными кольцами —СН₂—СН—СН₂—СН—. При достаточ-

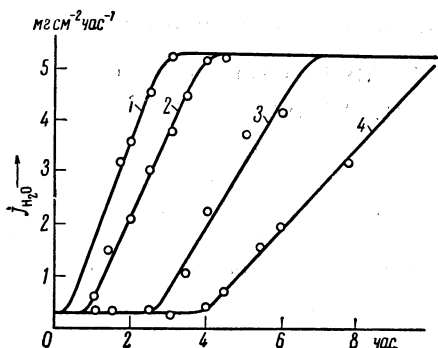


но высокой степени ацеталирования (в случае формальдегида 15—30 %) полимер теряет растворимость, образуется метастабильная система, из которой вырастает пространственная конденсационная сетка.

Раствор превращается в непрозрачную белую массу, обладающую значительной прочностью и эластичностью. Однако, если только что сформировавшуюся конденсационную структуру отмыть от избытка кислоты и альдегида, а затем высушить, то ее пористость и проницаемость практически полностью исчезают. Белая, микрогетерогенная в оводненном состоянии масса при высыхании превращается в гомогенный стекловидный материал. (Повторное набухание в воде приводит к восстановлению микрогетерогенности.) Если структура остается в кислотно-альдегидной среде, то процесс ацеталирования идет далее, хотя скорость его в условиях гетерогенной системы снижается.

Одной из важных характеристик пористых материалов (в том числе и

Рис. 2. Изменение паропроницаемости конденсационных структур, образовавшихся при 45° в растворах, содержащих 1,83 г-экв/л поливинилового спирта, 2,52 мол/л H₂SO₄ и различные концентрации формальдегида: 1 — 3,3 мол/л; 2 — 2,62 мол/л; 3 — 2,00 мол/л; 4 — 1,50 мол/л



натуральной кожи) является паропроницаемость, которую определяют стандартным методом⁽⁶⁾ по скорости испарения воды из алюминиевых стаканчиков, плотно закрытых слоем (около 1 мм) исследуемого материала и выдерживаемых над концентрированной серной кислотой в эксикаторе при 29°. Натуральная кожа, не подвергавшаяся дублению, обладает паропроницаемостью около 0,4 мг/см²·час. Такова же, примерно, паропроницаемость только что сформировавшейся, отмытой и высушенной на воздухе конденсационной структуры частично ацеталированного формальдегидом (на 30 %) поливинилового спирта.

Продолжение обработки формальдегидом и кислотой в течение некоторого времени («идукционного периода») не дает заметного изменения паропроницаемости (рис. 1). Паропроницаемость отмытых и высушенных образцов начинает закономерно расти с увеличением продолжительности ацеталирования, пока не достигнет предельного значения (~ 5,5 мг/см² час), как и у хорошей натуральной кожи хромового дубления.

Это предельное значение достигается при выдерживании образцов в ацеталирующей ванне в течение промежутков времени, в несколько раз превышающих время, необходимсе для образования конденсационной структуры из раствора.

Истинный удельный вес полимера, подвергнутого дополнительному ацеталированию, изменяется незначительно (1,17—1,27), а кажущийся удельный вес высушенных образцов заметно уменьшается, что отражает увели-

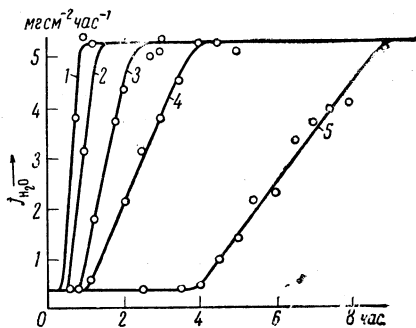


Рис. 3. Изменение паропроницаемости конденсационных структур, образовавшихся при 45° в растворах, содержащих 1,83 г-экв/л поливинилового спирта, 2,62 мол/л CH₂O и различные концентрации H₂SO₄: 1 — 3,50 мол/л; 2 — 3,00 мол/л; 3 — 2,80 мол/л; 4 — 2,52 мол/л; 5 — 2,00 мол/л

чение пористости (доли объема, занимаемой порами). Пористость структур, подвергнутых достаточно длительной обработке альдегидом и кислотой, может достигать 80—90% (кажущийся удельный вес 0,2—0,3). Таким образом, методом конденсационного структурообразования могут быть получены пористые материалы, близкие по кажущемуся удельному весу к вспененным поропластам, но обладающие более тонкой пористостью.

Нарастание пористости и паропроницаемости при дополнительном ацеталировании заметно ускоряется при повышении температуры, при повышении концентрации формальдегида (рис. 2) и кислоты (рис. 3). Конечная пористость и проницаемость структур, видимо, определяется средней степенью ацеталирования, т. е. степенью гидрофобизации полимера и, в особенности, поверхности волокон, образующих структуру.

Величина средней степени ацеталирования, необходимая для придания структуре устойчивости к силам капиллярного давления, составляет около 70—80%. Для сохранения грубых пор или соответственно грубых структурных элементов полимерной фазы, на которые при высушивании действуют меньшие капиллярные давления, достаточно меньшей степени гидрофобизации, поэтому в ходе дополнительного ацеталирования они быстрее приобретают устойчивость.

Это подтверждают данные о кинетике нарастания проницаемости в образцах, полученных из растворов поливинилового спирта различной концентрации, выдержанных в растворах с одинаковым содержанием кислоты и альдегида (рис. 4).

Достигнутая степень ацеталирования не зависит от концентрации полимера; конденсационные структуры из растворов поливинилового спирта различной концентрации образуются практически одновременно, однако дальнейшая судьба их различна. Структуры, полученные из разбавленных растворов полимера, быстро приобретают устойчивую пористость и сразу достигают наибольшей проницаемости. Поры в таких структурах имеют диаметр, измеряемый десятками микрон, и легко наблюдаются при помощи обычного (светового) микроскопа. Структуры, полученные из более концентрированных растворов, требуют значительно более глубокой и длительной дополнительной обработки в ацеталирующей ванне, после чего дают сухие материалы, диаметр пор в которых (определенный электронно-микроскопическим изучением реплик) не превышает нескольких сотен ангстрем.

Приведенные данные показывают, что фиксирующая обработка волокнисто-пористых конденсационных структур, приводящая к их дополнительной частичной гидрофобизации, и повышающая устойчивость к действию капиллярного давления при высушивании, оказывает значительное влияние на пористость и проницаемость полученных полимерных материалов.

Дальнейшее изучение особенностей такой фиксирующей обработки различных высокомолекулярных структур должно быть существенным как для реализации всех возможностей, заложенных в таких синтетических струк-

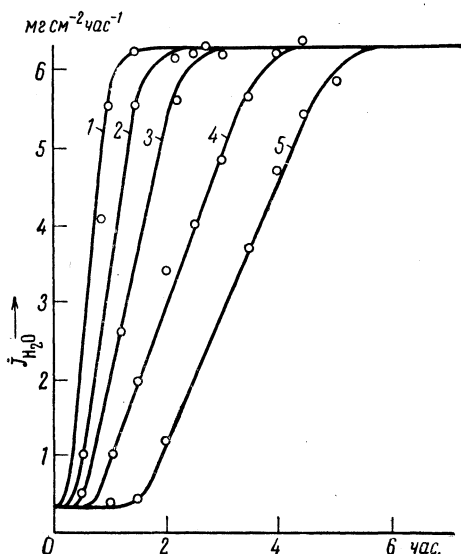


Рис. 4. Изменение паропроницаемости конденсационных структур, образовавшихся при 45° в растворах, содержащих 2,52 мол/л H_2SO_4 , 2,62 мол/л CH_2O и различные концентрации поливинилового спирта: 1 — 0,45 мол/л; 2 — 0,98 мол/л; 3 — 1,42 мол/л; 4 — 1,97 мол/л; 5 — 2,41 г-экв/л

турах, так и для дальнейшего прогресса в изучении физической химии процессов дубления натуральной кожи, представляющих собой, как вытекает из изложенного, частный случай такой фиксирующей обработки.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
19 III 1963

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Ребиндер, Кожевенно-обувная промышленность, № 7, 381 (1935).
- ² А. Н. Михайлов, Химия дубящих веществ и процессов дубления, М., 1953.
- ³ Г. И. Кутянин, Исследование физико-механических свойств кожи, М., 1956.
- ⁴ М. С. Остриков, Г. Д. Дибров, Е. П. Данилова, ДАН, 118, 751 (1958)
- ⁵ И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, ДАН, 145, 617 (1962). ⁶ Химико-аналитический контроль в кожевенном и дубильно-экстрактовом производстве, ч. 1, 1955, стр. 201.