

Соколов Александр Викторович

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВОЛОКОН
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ФОРМОВАНИЯ**

Специальность 1.4.4. – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Тверь – 2021

Работа выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор,
Пахомов Павел Михайлович

Официальные оппоненты: **Озерин Александр Никифорович**
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН;
ФГБУН «Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН», лаборатория структуры полимерных материалов, главный научный сотрудник;

Сульман Михаил Геннадьевич
доктор химических наук, профессор;
ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации

Ведущая организация ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН»

Защита состоится «20» января 2022 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31 и на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»: <http://dissertations.tversu.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Барabanова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время большое внимание уделяется созданию материалов с уникально высокими прочностными свойствами. К таким материалам относятся волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Благодаря высокой прочности и низкой удельной плотности изделия на основе волокон из СВМПЭ широко используются в военной и гражданской отраслях современной техники. Низкие значения температуры стеклования позволяют применять эти волокна в условиях Крайнего Севера.

Наиболее эффективным и технологичным способом получения высокопрочных волокон СВМПЭ является метод гель-формования, основанный на растворении полимера в углеводородных растворителях, последующем формовании гель-волокон и его ориентационном вытягивании. В отечественном процессе гель-формования, разрабатываемом на базе НИИ синтетического волокна (АО «ВНИИСВ»), растворителем СВМПЭ служит медицинское вазелиновое масло (ВМ), состав которого представлен жидкими парафинами. Как правило, волокно получают из низкоконцентрированных (1-5%) растворов, поэтому роль растворителя в создании высокопрочных (ВП) волокон СВМПЭ существенна.

Однако изучению влияния растворителя на упруго-прочностные свойства волокон уделяется не достаточное внимание. Вследствие высокой температуры кипения ($>300^{\circ}\text{C}$) и значительной вязкости удаление ВМ из гель-волокна СВМПЭ представляет собой сложную научно-техническую проблему. Имеющиеся сведения не дают однозначных ответов на вопросы о допустимом остаточном содержании растворителя в волокнах СВМПЭ и его влиянии на строение и свойства готового волокна. Высокие температуры растворения СВМПЭ ($\sim 180^{\circ}\text{C}$), формования и вытягивания волокна (до 150°C) приводят также к термоокислительной деструкции (ТОД) растворителя и полимера, что сопровождается изменением химического состава и загрязнением растворителя продуктами деструкции (ПД), делая его непригодным для многократного использования. С учётом перечисленных обстоятельств, влияние наличия и качества растворителя на строение и физико-химические свойства волокон СВМПЭ должно быть изучено достаточно подробно, поскольку в литературных источниках эти сведения практически отсутствуют. Представляет интерес экспериментальное определение энергии активации ТОД растворителя и установление закономерностей удаления растворителя из волокна.

Предполагаем, что использование современных физико-химических методов исследования позволит определить места локализации и допустимое остаточное содержание растворителя в готовом волокне, оценить изменение его растворяющей способности вследствие деструкционных процессов, а также предложить эффективные способы удаления ПД и регенерации растворителя, обеспечивающие возможность его многократного использования и улучшение упруго-прочностных характеристик волокон, а также снижение себестоимости продукции. Таким образом, исследования, направленные на совершенствование физико-химических основ получения высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования, являются актуальной задачей.

Степень разработанности темы диссертации. Методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проанализирована и идентифицирована цепь фазовых превращений и структурных изменений в процессе ориентации волокон [1]. Методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий и ИК-спектроскопии проведен анализ присутствия углеводородного растворителя в волокнах СВМПЭ [2]. Выполненные авторами исследования внесли значимый вклад в развитие направления по созданию высокопрочных волокон из СВМПЭ. Не изученными остаются вопросы о влиянии ВМ на упруго-прочностные свойства волокон и допустимом остаточном содержании ВМ в волокне.

Жидкие и твердые углеводороды, в том числе ВМ и СВМПЭ, используются во многих отраслях производства и могут быть подвержены влиянию термоокислительной деструкции. Существует описание общих механизмов окисления углеводородов и их химических превращений в те или иные продукты. Однако ход окислительных процессов зависит от температурно-временных и прочих условий, в которых находятся углеводороды. Влияние ТОД на компоненты полимерной системы необходимо исследовать в условиях отечественной установки гель-формования.

Цель и задачи исследования. Целью работы является изучение влияния остаточного растворителя в волокне и качества растворителя (химический состав и степень чистоты) на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон СВМПЭ.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

1. Выяснение влияния растворителя на формирование структуры и механические свойства волокон СВМПЭ при их ориентационном вытягивании как в среде растворителя, так и в среде горячего воздуха.
2. Установление закономерностей удаления растворителя из волокон СВМПЭ, определение мест локализации и оценка влияния содержания растворителя на физико-химические свойства получаемых волокон.
3. Экспериментальное изучение кинетики и определение эффективной энергии активации термоокислительной деструкции растворителя. Анализ химического состава продуктов деструкции в растворителе и СВМПЭ. Определение влияния качества растворителя на процесс гель-формования и физико-химические свойства готового волокна.
4. Исследование регенерации растворителя от продуктов деструкции методами фильтрации и адсорбционной очистки. Разработка физико-химических методов оценки качества очистки растворителя.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые изучены структурные превращения и механические свойства волокон СВМПЭ в зависимости от содержания в них растворителя в процессе ориентационного вытягивания «мокрого» гель-волокна в среде растворителя и «сухого» волокна в среде горячего воздуха. Методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии показано, что при высоких кратностях вытягивания остаточный растворитель локализован в замкнутых узких порах и препятствует формированию ориентированной

высококristаллической микрофибриллярной структуры, ответственной за высокий уровень физико-механических показателей. Показано, что для получения готового волокна с прочностью выше 360 сН/текс, содержание растворителя внутри волокна не должно превышать 0.5%.

2. Определены основные закономерности и условия удаления растворителя из волокна. Разработана экспериментальная модель, позволяющая определять соотношение содержания полимер-растворитель в волокнах СВМПЭ.

3. Разработаны физико-химические методики, обеспечивающие исследование продуктов и кинетики термоокислительной деструкции растворителя и полимера. Изучено влияние продуктов деструкции на изменение физико-химических свойств растворителя и волокон СВМПЭ. Методом ИК спектроскопии определен химический состав продуктов деструкции, характеризующийся наличием значительного количества полярных кислородсодержащих групп, экспериментально исследована кинетика и определена эффективная энергия активации процесса термоокислительной деструкции растворителя. Установлен механизм адгезии волокна СВМПЭ к металлическим поверхностям транспортирующих галет на опытной установке, что позволяет повысить стабильность процесса ориентационного вытягивания.

4. Предложены и апробированы эффективные способы регенерации растворителя от продуктов деструкции с помощью его фильтрации и адсорбционной очистки, а также физико-химические методы оценки качества регенерированного растворителя с целью его повторного использования при получении ВП волокон СВМПЭ.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

Установленные количественные зависимости по влиянию содержания и качества растворителя на формирование молекулярной и надмолекулярной структуры и, как следствие, на физико-химические свойства высокопрочных волокон СВМПЭ, расширяют теоретические знания о процессах, происходящих при структурных преобразованиях синтетических волокон, получаемых методом гель-формования.

Результаты исследования легли в основу разработки способов удаления растворителя из волокна и эффективного способа регенерации отработанного растворителя, что позволило многократно использовать регенерированный растворитель в процессе гель-формования и снизить себестоимость готовой продукции. Материалы диссертационной работы были использованы при разработке технологической инструкции РФ ВС. 25160.0088 «Процесс изготовления сверхпрочной полиэтиленовой нити ПЭ-2» и внедрены на опытном производстве экспериментального завода АО «ВНИИСВ».

Методология и методы исследования. Методология работы основывается на комплексном использовании современных физико-химических методов исследования: оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), вискозиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеноструктурный анализ, методы гравиметрии и механические испытания.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь остаточного содержания, химического состава и чистоты растворителя с формированием структуры и физико-химическими свойствами волокон СВМПЭ. Остаточный растворитель, локализованный в узких закрытых порах надмолекулярной структуры, препятствует образованию непрерывной ориентированной кристаллической фазы с высоким уровнем упруго-прочностных показателей волокон СВМПЭ при их ориентационном вытягивании.
2. Новый способ глубокого удаления растворителя из «мокрого» гель-волокна и экспериментальная модель, позволяющая определять соотношение полимер/растворитель в волокнах СВМПЭ в процессе отжима из них растворителя при ориентационном вытягивании и на стадии экстракции растворителя н-гексаном.
3. Взаимосвязь физико-химических свойств растворителя (цвет, вязкость, концентрация С=О-групп) со степенью его деструкции. Результаты исследования кинетики термоокислительной деструкции растворителя и химического состава продуктов деструкции растворителя и полимера.
4. Способы удаления продуктов деструкции из растворителя. В частности, продуктов деструкции молекул растворителя с помощью использования алюмосиликатного сорбента и продуктов деструкции СВМПЭ методом фильтрации на комбинированной фильтрующей перегородке.
5. Физико-химические методы оценки химического состава и степени чистоты регенерированного растворителя. Спектроскопические методы оценки цветности растворителя с помощью новой МЖКБХ шкалы и оценки среднего размера и распределения по размерам частиц загрязнителя в растворителе путем анализа упругого рассеяния света.

Личный вклад автора. Автором работы самостоятельно определены методы решения задач проведенных исследований, выполнены все основные экспериментальные работы, обработка и анализ полученных результатов. Постановка задач исследования и обсуждение результатов работы проведены совместно с научным руководителем. Соавторы совместных публикаций принимали участие в постановке экспериментальных задач, проведении ряда измерений и обсуждении результатов.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечена анализом литературных данных, последовательностью постановки исследовательских задач, комплексным использованием современных физико-химических методов регистрации и обработки экспериментальных данных, согласованностью полученных результатов с исследованиями других авторов.

Апробация результатов. Основные результаты и выводы, приведённые в диссертации, доложены на следующих конференциях: Международная научная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (Санкт-Петербург, 2018); XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019); XVI Всероссийская научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области разработки бронезащитных и конструкционных композитных материалов» (Ялта, Республика Крым, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей

и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); XXV Каргинские чтения; Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2019); Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» (Москва, 2020); Международная научная конференция «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (Санкт-Петербург, 2020); XVII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки и применения бронезащитных, конструкционных и огнестойких композитных материалов» (Ялта, Республика Крым, 2020); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020» (Москва, 2020); Всероссийская научно-техническая конференция молодых учёных в рамках Каргинских чтений «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2020); Международная научная конференция «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (Санкт-Петербург, 2020).

Диссертационная работа выполнена в рамках НИР «Эльбрус» (2017-2019гг), проведённой в соответствии с программными мероприятиями Подпрограммы № 4 Госпрограммы РФ «Развитие ОПК» и реализованной при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 4.5508.2017/БЧ).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографического списка, включающего 211 наименований. Материал изложен на 159 страницах и проиллюстрирован 59 рисунками и 17 таблицами.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ в журналах, входящих в список рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, и международных баз цитирования. Полученные результаты докладывались автором на 13 Всероссийских и Международных конференциях по профилю выполнявшихся исследований.

Благодарности. При проведении работ использовались ресурсы и оборудование НИИ синтетического волокна и ЦКП Тверского государственного университета. Автор отдельно благодарит заведующего лабораторией гелевой технологии АО «ВНИИСВ», д.х.н. Галицына В.П., руководителя испытательного центра АО «ВНИИСВ», к.х.н. Самсонову Т.И. и заведующую лабораторией спектроскопии ЦКП ТвГУ, к.х.н. Хижняк С.Д. за ценные советы, рекомендации и помощь при проведении экспериментальных исследований и оформлении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе «Получение высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом гелевого формования» (литературный обзор)** приведены литературные данные о суспензионной полимеризации этилена на комплексных металлоорганических катализаторах Циглера-Натта, о влиянии условий синтеза на строение и

волокнообразующие свойства реакторных порошков СВМПЭ. Рассмотрены общие закономерности переработки СВМПЭ в высокопрочное волокно с помощью метода гель-формования. Обсуждаются вопросы формирования молекулярного и надмолекулярного строения волокон на различных стадиях процесса гель-формования и влияние растворителя на эти процессы. Приведены данные о процессах термоокислительной деструкции минеральных масел, способах их регенерации, способы удаления механических примесей. Рассмотрены физико-химические методы исследования, используемые для изучения строения и свойств волокон и качества растворителя.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» описаны объекты исследования, способы их получения, рассмотрены физико-химические методы исследований с указанием конкретного используемого оборудования.

Объектами исследования служили: полифиламентные волокна (240 филаментов) и их промежуточные продукты, полученные в условиях экспериментальной линии гель-формования и ориентационного вытягивания АО «ВНИИСВ, гели СВМПЭ, свежесформованные изотропные гель-волокна, образцы «мокрых» (содержащих растворитель) волокон с возрастающими кратностями вытяжки $\lambda=1.7-42.0$; образцы «сухих» волокон, полученные методом экстракции растворителя с помощью н-гексана с $\lambda=64-84$, дополнительно вытянутые в среде горячего воздуха. Полифиламентные волокна с различным остаточным содержанием растворителя. Отработанный растворитель с установки гель-формования, в котором присутствует загрязнитель (продукты деструкции растворителя и СВМПЭ). Образцы растворителя с различной степенью ТОД, полученные в модельном эксперименте.

Для выполнения поставленных задач использовали комплекс физико-химических методов анализа. Изучение морфологии поверхности образцов волокон СВМПЭ осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «JEOL JSM-6610LV». Анализ надмолекулярной структуры волокон СВМПЭ проводили методом рентгеновской дифракции при больших и малых углах рассеяния на установке «Rigaku Rotaflex R-200». Анализ остаточного содержания растворителя и мест его локализации в волокнах СВМПЭ определяли с помощью методов ИК-спектроскопии НПВО и ЯМР широких линий. Тепловые свойства волокон с различным остаточным содержанием растворителя изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC-2». Механические свойства волокон оценивали на разрывной машине INSTRON 3365. ИК-спектры образцов записывали на ИК-спектрометре «VERTEX 70», а УФ-спектры на спектрометре «Evolution Array». Оценку цветовых изменений растворителя проводили с помощью спектрофотометра «UNICO». Анализ размера частиц загрязнителя в растворителе осуществляли на ИК-микроскопе «Hyperion-1000». Вязкость растворителя исследовали на ротационном вискозиметре «Haake RheoStress 1». Величину абсолютной пористости волокон и их промежуточных продуктов определяли методом насыщения Мельтчера.

В третьей главе «Влияние растворителя на строение и свойства волокон СВМПЭ» представлены результаты экспериментальных исследований по установлению зависимостей влияния содержания остаточного растворителя на

формирование ориентированной кристаллической структуры высокопрочных волокон СВМПЭ, полученных в процессе вытягивания «мокрого» гель-волокна в среде растворителя и «сухого» волокна в среде горячего воздуха.

Раздел 3.1 «Влияние растворителя на структурные и прочностные показатели волокон СВМПЭ». Схема получения высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования (рис.1) включает стадии вытягивания волокон в среде растворителя («мокрого» волокна) и «сухого» волокна после практически полного освобождения его от растворителя методом экстракции н-гексаном. Именно на этих стадиях формируется молекулярная и надмолекулярная структура волокна, ответственная за его упруго-прочностные свойства.

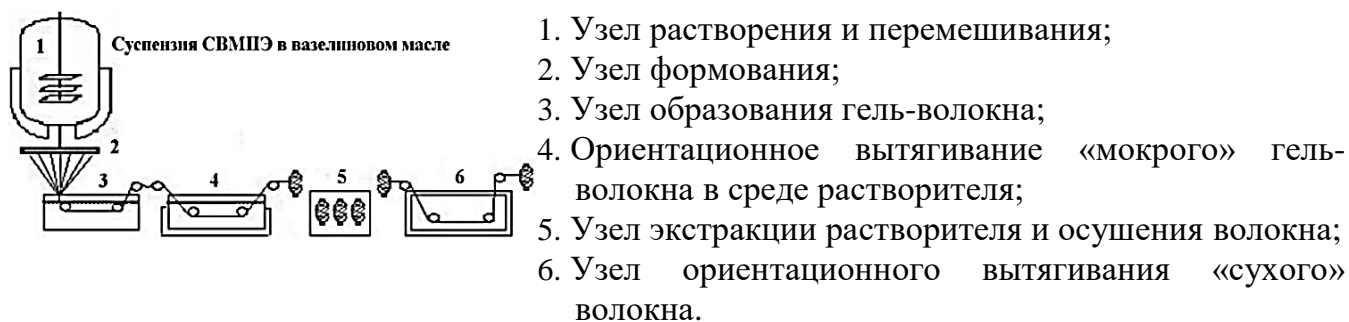


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки по производству высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования.

– *Изменение строения и физико-механических свойств волокон СВМПЭ в процессе ориентационного вытягивания.* В табл. 1 представлены результаты механических испытаний волокон СВМПЭ и их пористости на различных стадиях ориентационного вытягивания в среде растворителя (масло) и горячего воздуха.

Таблица 1 – Упруго-прочностные характеристики волокон СВМПЭ, полученных методом гель-формования на различных стадиях ориентационного вытягивания после удаления растворителя

| Стадия эксперимента, N | Кратность вытягивания, λ | Среда | T, °C | Прочность σ_p , сН/текс | Модуль упругости $E_{1\%}$, сН/текс | Пористость $P_{Abs.}$, % |
|------------------------|----------------------------------|--------|-------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Пленка ксерогеля | | | | | | 90 |
| 1 | 1.7 | масло | 70 | 21 | 90 | 40 |
| 2 | 4.4 | масло | 70 | 57 | 95 | 10 |
| 3 | 9.0 | масло | 115 | 98 | 220 | 4 |
| 4 | 15.0 | масло | 125 | 178 | 1830 | 2 |
| 5 | 28.0 | масло | 135 | 288 | 9870 | 1 |
| 6 | 38.0 | воздух | 140 | 305 | 11710 | <1 |
| 7 | 84.0 | воздух | 150 | 385 | 15490 | ~0 |

Исследование морфологии поверхности образцов волокон методом СЭМ (рис. 2) свидетельствует о значительных структурных перестройках, происходящих при снижении концентрации растворителя по мере увеличения кратности ориентационного вытягивания.

Из рисунка видно, что волокно с $\lambda=1.7$ (б) имеет высокопористую ячеистую структуру, сходную со строением неориентированной пленки ксерогеля СВМПЭ

(а). Кристаллическая фаза такого ксерогеля образована кристаллитами на складчатых цепях. При кратности вытягивания $\lambda=4-9$ кристаллиты на складчатых цепях перестраиваются в ориентированные вдоль оси растяжения микрофибриллы. На микрофотографиях волокон с $\lambda=4.4$ и 9.0 (рис. 2в, г) уже отчётливо проявляется фибриллярное строение, однако сами микрофибриллы, хотя и ориентированы вдоль оси волокна, но имеют «извилистость». При кратностях $\lambda=15$ (рис. 2д) «извилистость» исчезает, и микрофибриллы практически полностью распрямляются. Дальнейшая вытяжка «сухого» волокна в среде горячего воздуха до $\lambda=84$ приводит практически к идеальной ориентации микрофибрилл вдоль оси растяжения (рис. 2е).

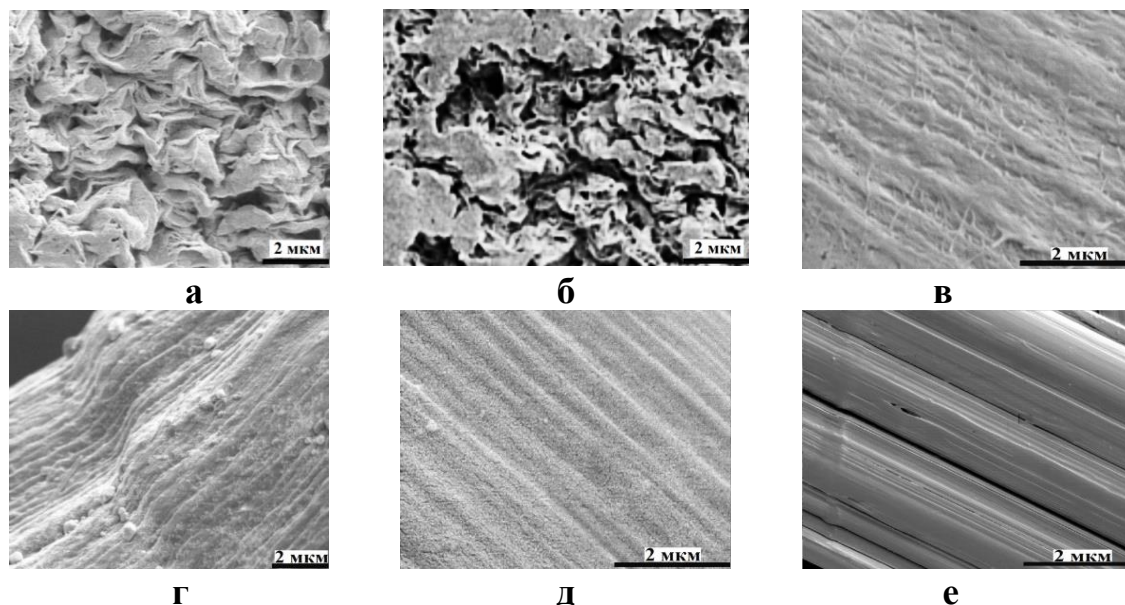


Рисунок 2 – Микрофотографии пленки ксерогеля (а) и волокон СВМПЭ с разной кратностью вытягивания: $\lambda=1.7$ (б), 4.4 (в), 9.0 (г), 15.0 (д) и 84.0 (е).

Исследование надмолекулярной структуры образцов волокон методом рентгеновской дифракции в больших и малых углах рассеяния демонстрирует рис. 3. Из фоторентгенограмм, полученных при больших углах рассеяния (рис. 3а,1) видно, что до начала образования «шейки» ($\lambda=1.7$) при высоких концентрациях растворителя наблюдается равномерное распределение интенсивности на дифракционных кольцах Дебая, свидетельствующее об изотропности материала (рис.3.2 а, 1). Фоторентгенограммы образцов с кратностью $9 < \lambda < 15$ (рис. 3а, 2-3) типичны для полимерной системы с отчетливой С-осевой текстурой. Азимутальная интенсивность «дуг-крыльев», которая распределяется по кольцам Дебая и накладывается на относительно узкие экваториальные рефлекссы, свидетельствует о наличии разориентированной кристаллической фазы. При высоких кратностях вытягивания (>40) «дуго-крылья» на экваторе рентгенограммы практически отсутствуют, что указывает на почти полное исчезновение низкоориентированной фракции полимера и аморфных внутрифибрилярных прослоек (рис. 3а, 4).

На рис. 3б представлены фоторентгенограммы волокон при малых углах рассеяния. Интенсивное рассеяние на начальном этапе вытяжки ($1.7 < \lambda < 9$) при высоких концентрациях растворителя указывает на наличие в волокне высокопористой структуры (рис. 3б, 1-2). Для образца с $\lambda=15$ (рис. 3б, 3)

наблюдается мощное меридиональное рассеяние, свидетельствующее о чередовании аморфных и кристаллических областей в микрофибрилле, то есть о наличии большого периода.

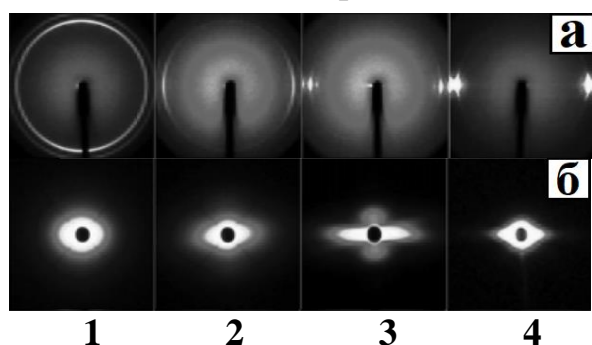


Рисунок 3 – Фоторентгенограммы в больших (а) и малых углах рассеяния (б) вертикально расположенных волокон СВМПЭ с кратностями вытягивания: $\lambda=1.7$ (1); 9.0 (2); 15.0 (3) и 75.0 (4).

Таким образом, снижение концентрации растворителя в объёме волокна позволяет получать ориентированные волокна с высокими значениями прочности и модуля упругости, которые во много раз превосходят соответствующие показатели исходного неориентированного материала.

– **Исследование распределения растворителя в волокнах СВМПЭ, определение мест его локализации.** Незначительные количества растворителя могут находиться в узких закрытых анизотропных порах высокоориентированных волокон СВМПЭ. На это указывает наличие в ИК-спектрах волокон полосы поглощения при 1377 см^{-1} , которая отвечает концевым CH_3 -группам жидких парафиновых углеводородов, входящих в состав ВМ (рис. 4).

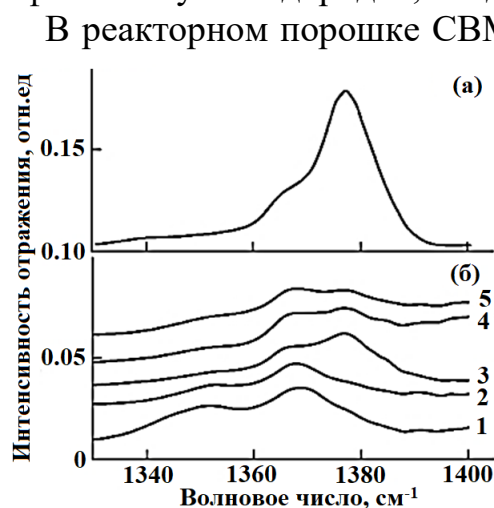


Рисунок 4 – ИК-спектры вазелинового масла в области $1340\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ (а) и волокон СВМПЭ с кратностью вытягивания $\lambda=4.4$ (1); 15.0 (2); 28.0 (3); 38.0 (4) и 84.0 (5) (б). Спектры смещены относительно вертикальной оси.

При этом поры удлиняются и имеют, как было установлено ранее, резко выраженную анизотропию объема с продольной осью, ориентированной вдоль оси волокна и очень малыми поперечными размерами (1-10 нм). Продольные размеры пор составляют доли микрона. При высоких кратностях вытягивания в среде воздуха ($\lambda=75.0$) меридиональное рассеяние (большой период) отсутствует, а поры практически исчезают. Структура микрофибрилл приобретает кристаллическую непрерывность (рис. 3б, 4).

В реакторном порошке СВМПЭ эта полоса полностью отсутствует, так как мала концентрация указанных концевых групп. Незначительный сдвиг максимума ИК-полосы может являться следствием растягивающих деформаций, возникающих в результате взаимодействия молекул ВМ со стенками продольных каналов анизотропных пор.

Наличие растворителя в высокоориентированном волокне СВМПЭ подтверждают данные ЯМР-спектроскопии. На рис. 5 показан спектр ЯМР широких линий образца с кратностью вытягивания $\lambda=84.0$ (табл. 1). Спектр ЯМР состоит из широкой компоненты, соответствующей кристаллическим областям, промежуточной компоненты, связанной с «подвижными цепями» в

аморфных областях (на рис. 5 отделена от широкой компоненты пунктиром) и сверхузкой компоненты, принадлежащей высокоподвижным молекулам растворителя. Местом локализации растворителя в готовом высокоориентированном волокне являются узкие закрытые поры.

Для подтверждения этого факта был проведен эксперимент по удалению растворителя из волокна при его низкой степени ориентации, то есть до образования закрытых пор. С этой целью, сформованные из прядильного раствора волокна вытягивали в среде растворителя до кратности $\lambda = 4.1$, после чего ВМ тщательно удаляли 5-кратной экстракцией в н-гексане. Затем «сухое» волокно вытягивали на воздухе при $\lambda = 4.1-54.0$. Спектры ЯМР (рис. 6) показывают почти полное отсутствие сверхузкой компоненты (ВМ) в волокне, вытянутом до высоких значений кратности λ .

Однако, удаление растворителя на ранней стадии вытяжки не позволяет достичь высоких кратностей вытягивания волокон СВМПЭ.

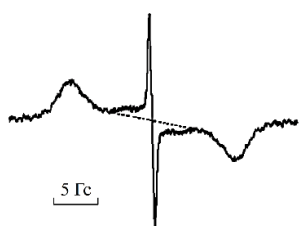


Рисунок 5 – Спектр ЯМР ориентированного волокна СВМПЭ ($\lambda=84.0$). Ось ориентации вдоль магнитного поля; $T=20^\circ\text{C}$.

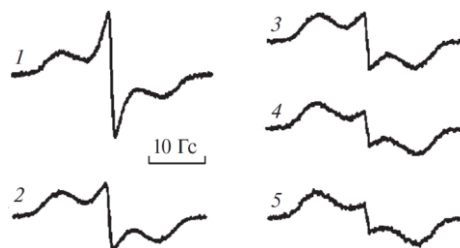


Рисунок 6 – Спектры ЯМР волокон СВМПЭ, из которых ВМ удалено после вытяжки до кратности $\lambda=4.1$; дальнейшие кратности вытяжки составляли $\lambda = 8.0$ (1), 19.0 (2), 29.0 (3), 34.0 (4) и 54.0 (5). Ось ориентации перпендикулярна магнитному полю; $T=20^\circ\text{C}$.

– **Влияние концентрации остаточного растворителя на степень кристалличности и физико-механические показатели волокон.** В табл. 2 представлены результаты механических испытаний образцов волокон с различным остаточным содержанием растворителя, вытянутых вначале в среде растворителя до кратности $\lambda=32$ при температуре $115-135^\circ\text{C}$, а затем на воздухе до $\lambda=64$ при температуре $145-150^\circ\text{C}$.

Из табл. 2 следует, что концентрация остаточного растворителя ($C_{\text{ВМ}}$) влияет как на степень кристалличности, так и на упруго-прочностные свойства волокон СВМПЭ. С повышением $C_{\text{ВМ}}$ степень кристалличности волокон $\chi_{\text{н}}$ снижается из-за увеличения доли аморфной составляющей (ВМ) в волокне. При этом изменение степени кристалличности полимерного каркаса волокна [$\chi_{\text{ПК}} = \chi_{\text{н}} / (1 - C_{\text{ВМ}} / 100)$] демонстрирует по мере увеличения $C_{\text{ВМ}}$ в нитях с $\lambda=32$ и $\lambda=64$ большие различия.

При повышении $C_{\text{ВМ}}$ значения $\chi_{\text{ПК}}$ в волокне с $\lambda=32$, уменьшается незначительно (от 79.2 до 78.0%) и быстро выходит на уровень, близкий к постоянному значению. У образцов с $\lambda=64$ значение $\chi_{\text{ПК}}$ по мере увеличения $C_{\text{ВМ}}$ от 0.2 до 18.6% снижается более существенно (от 92.1 до 80.9%) и выходит на уровень, приближающийся к $\chi_{\text{ПК}}$ волокна с кратностью $\lambda=32$.

Таблица 2 – Изменение степени кристалличности и упруго-прочностных характеристик волокон СВМПЭ в зависимости от содержания в них растворителя при разных режимах ориентационного вытягивания

| № образца | C_{BM} | m | P | σ_p | ε | E_1 | χ_H | $\chi_{ПК}$ |
|---|----------|------|------|------------|---------------|---------|----------|-------------|
| | % | текс | кг | сН/текс | % | сН/текс | % | % |
| После ориентационного вытягивания в среде ВМ до кратности $\lambda=32$ | | | | | | | | |
| 1 | 18.6 | 48.1 | 10.4 | 216 | 4.5 | 5297 | 63.5 | 78.0 |
| 2 | 6.71 | 46.4 | 10.4 | 224 | 4.3 | 7085 | 72.9 | 78.2 |
| 3 | 2.21 | 44.2 | 10.4 | 232 | 4.3 | 7316 | 76.3 | 78.0 |
| 4 | 0.72 | 40.1 | 10.6 | 266 | 4.2 | 8804 | 78.5 | 79.1 |
| 5 | 0.20 | 39.8 | 10.9 | 274 | 4.1 | 9754 | 79.0 | 79.2 |
| После дополнительного вытягивания волокна с кратностью $\lambda=32$ в горячей воздушной среде до кратности $\lambda=64$ | | | | | | | | |
| 1 | 18.6 | 32.1 | 6.6 | 207 | 2.6 | 9467 | 65.9 | 80.9 |
| 2 | 6.71 | 24.4 | 7.3 | 299 | 3.0 | 12559 | 76.1 | 81.6 |
| 3 | 2.21 | 21.8 | 7.6 | 332 | 3.1 | 13820 | 82.6 | 84.5 |
| 4 | 0.72 | 22.2 | 7.9 | 356 | 3.1 | 14413 | 90.7 | 91.3 |
| 5 | 0.20 | 22.1 | 8.1 | 367 | 3.1 | 14631 | 91.9 | 92.1 |

Причина различия заключается в том, что экстракция ВМ из волокон с кратностью $\lambda=32$ происходит уже после формирования их полимерного каркаса. В образцах волокон, вытянутых в среде горячего воздуха ($\lambda=64$), ситуация иная. Дополнительному вытягиванию подвергаются образцы с отличающейся друг от друга концентрацией C_{BM} . При этом, рост концентрации ВМ препятствует процессу кристаллизации.

Концентрация остаточного растворителя оказывает влияние на изменение прочностных свойств волокон. Так, для волокна, вытянутого в среде растворителя, влияние остаточного ВМ на фактическую разрывную нагрузку (P) до кратности $\lambda=32$ незначительно. В то же время, рост концентрации остаточного растворителя (C_{BM}) ведёт к увеличению линейной плотности волокна (m , текс), что способствует снижению его удельной прочности $\sigma_p = P/m$ и начального модуля упругости (E_1).

В образцах волокон, вытянутых в среде горячего воздуха до кратности $\lambda=64$, увеличение C_{BM} приводит к заметному снижению кристалличности и быстрому снижению P . Одновременно с P по мере роста C_{BM} происходит более интенсивное, чем в волокнах с кратностью $\lambda=32$, уменьшение σ_p и E_1 , а также снижение разрывного удлинения (ε). Примечательно, что в случае высокой $C_{BM}=18.6\%$ кристалличность и прочность у волокна с кратностью $\lambda=64$ становится такой же, как у волокон с кратностью $\lambda=32$. Эффект дополнительного вытягивания нивелируется.

Очевидно, остаточный растворитель, находящийся внутри вытягиваемого волокна, препятствует формированию ориентированной кристаллической фазы, ответственной за высокий уровень физико-механических показателей. Следует отметить, что при $C_{BM}>6\%$ готовые волокна СВМПЭ с прочностью $\sigma_p>300$ сН/текс получить невозможно.

Раздел 3.2 «Удаление растворителя из волокон СВМПЭ». Физико-химические исследования по влиянию содержания остаточного растворителя на

свойства волокон СВМПЭ показали, что достижение высоких прочностных свойств возможно только при практически полном удалении растворителя из волокна. В настоящем разделе приведены экспериментальные данные, полученные при исследовании процесса удаления растворителя из волокон.

– **Удаление растворителя из гель-волокна при одноосном растяжении свежесформованных волокон.** Процесс удаления растворителя начинается после того, как струи горячего прядильного раствора охлаждаются ниже температуры кристаллизации СВМПЭ ($\sim 104.6^\circ\text{C}$). При этом в растворе происходит фазовый распад на кристаллическую и аморфную фазы, а сами жидкие струи переходят в состояние эластичного твердого тела – геля. Гель-волокна подвергается одноосному растяжению, которое сопровождается синерезисом – отжимом растворителя, сосредоточенного в аморфной фазе полимера.

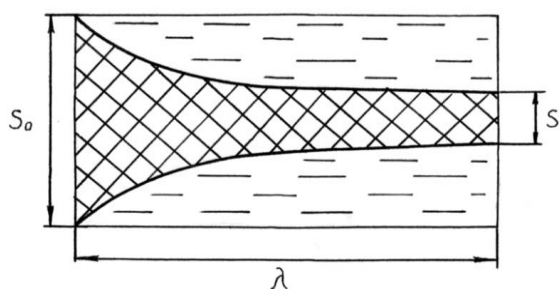


Рисунок 7 – Схема удаления растворителя при вытяжке гель-волокна.

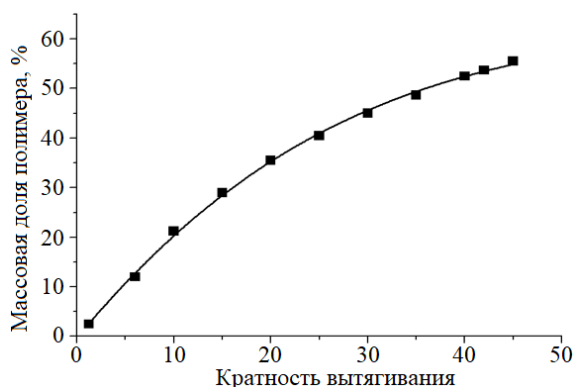


Рисунок 8 – Зависимость массовой доли СВМПЭ в объеме гель-волокна от кратности вытягивания.

Масса полимера в объеме гель-волокна остается при вытягивании неизменной, а масса растворителя снижается прямо пропорционально кратности вытягивания гель-волокна (рис. 7).

Установлено, что относительная концентрация СВМПЭ в объеме гель-волокна повышается по мере роста кратности вытяжки в пределах $\lambda=1.7-42.0$ от 3 до 53.5%, а концентрация растворителя снижается при этом в 2 раза: от исходных 97% до 46.5% у вытянутого гель-волокна (рис. 8)

При этом обнаружено, что часть растворителя, отжимаемого из объема гель-волокна, сохраняется на поверхности вытянутого волокна в виде оболочки – «шубы». С целью оценки ее значения была разработана экспериментальная модель, позволяющая определять соотношение содержания полимер-растворитель в волокнах СВМПЭ на всех стадиях ориентационного вытягивания гель-волокна.

Установлено, что соотношение между массой растворителя и массой полимера при

кратности ориентационного вытягивания гель-волокна $\lambda=42$ составляет 3.4 / 1.0.

– **Удаление растворителя из ориентированного гель-волокна методом экстракции.** Окончательное удаление растворителя из внутреннего объема и с поверхности гель-волокна осуществляется методом экстракции n-гексаном.

Исследования проводили на волокнах с кратностью вытягивания $\lambda=42$. Оптимальный режим экстракции растворителя определяли на лабораторной установке в ходе 5-ти последовательных циклов «отмывка-сушка». После каждого 2-часового цикла осуществляли отбор проб волокон для анализа остаточного содержания растворителя.

Результаты исследования (табл. 3) показали, что уже после 3 цикла экстракции концентрация ВМ в волокне составляет 0.14%, что практически не влияет на структурные и упруго-прочностные характеристики волокон (табл. 2)

Таблица 3 – Изменение показателей, характеризующих состав волокон СВМПЭ в течение 5-ти двухчасовых циклов экстракции

| № цикла | Полимер, %(вес.) | Растворитель, %(вес.) | Массовая доля остаточного растворителя | Δ Массовая доля удалённого растворителя |
|----------|------------------|-----------------------|--|---|
| исходный | 22.80 | 77.2 | 1.70300 | 0 |
| 1 | 77.00 | 23.0 | 0.15000 | -1.55300 |
| 2 | 98.29 | 1.71 | 0.00880 | -0.10650 |
| 3 | 99.86 | 0.14 | 0.00071 | -0.00810 |
| 4 | 99.87 | 0.13 | 0.00065 | -0.00096 |
| 5 | 99.94 | 0.06 | 0.00030 | -0.00020 |

На основании проведенных физико-химических исследований установлено, что для получения высокопрочных волокон из СВМПЭ процесс структурообразования волокна должен осуществляться в режиме, обеспечивающем, по возможности, полное удаление растворителя. Такой режим может достигаться при ориентационном вытягивании «мокрого» гель-волокна в среде растворителя до соотношения между массой растворителя и массой полимера ~3.4 / 1.0, не менее трехкратной экстракцией на стадии глубокой отмывки волокна и последующем ориентационном вытягивании «сухого» волокна в среде горячего воздуха до высоких кратностей, приводящих к образованию высококристаллической микрофибриллярной структуры.

В четвертой главе «Термоокислительная деструкция растворителя и СВМПЭ» представлены результаты экспериментальных исследований процесса термоокислительной деструкции и продуктов деструкции растворителя и полимера, образующихся в процессе получения волокна, разработки способов регенерации и методов оценки качества отработанного растворителя.

Раздел 4.1 «Термоокислительная деструкция растворителя» посвящён исследованию химического состава и кинетики образования продуктов деструкции растворителя, разработке способа оценки цветности растворителя и способа его осветления.

Таблица 4 – Температурно-временные условия термоокислительной деструкции ВМ

| № образца | Время, час | | | | |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | T=100°C t, час | T=120°C t, час | T=140°C t, час | T=160°C t, час | T=180°C t, час |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 20 | 12 | 3 | 0.75 | 0.5 |
| 3 | 62 | 19 | 4 | 3.75 | 1.0 |
| 4 | 130 | 46 | 5 | 7.50 | 2.0 |
| 5 | | 59 | 6 | | 2.5 |
| 6 | | 78 | 13 | | 3.5 |

Образцы ВМ, подвергнутого термоокислительной деструкции (ТОД), получали на лабораторной установке при температурах близких к технологическим (табл. 4).

– *Исследование химического состава и кинетики образования примесей при ТОД растворителя в зависимости от температуры.* Процесс термоокислительной деструкции растворителя характеризовали методом УФ-спектроскопии по полосам поглощения при $\lambda \sim 500$ нм (рис. 9а) и 270 нм (рис.9б), отвечающих за наличие сопряженных С=С и С=О хромофорных групп в подвергнутом деструкции ВМ.

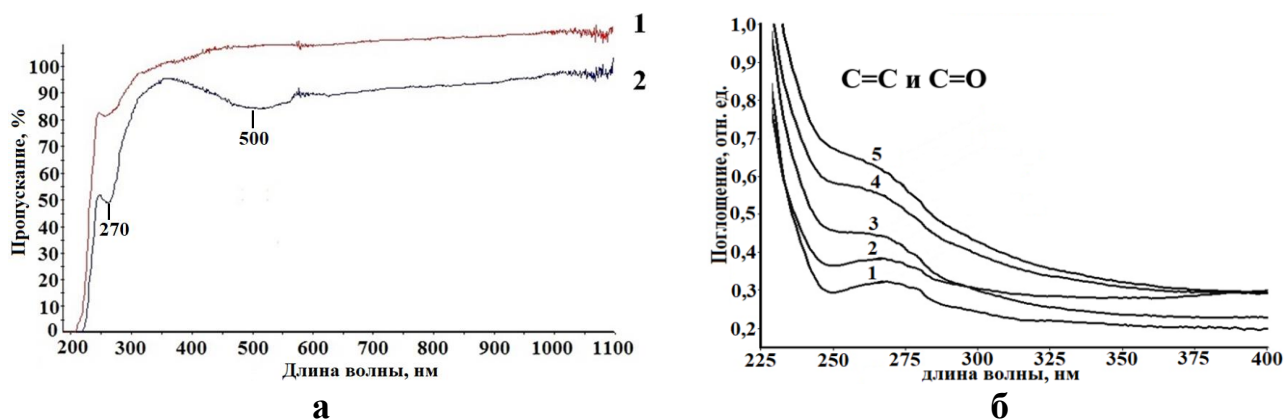


Рисунок 9 – УФ-спектры пропускания образцов исходного (1) и подвергнутого деструкции ВМ (2) при $T=140^{\circ}\text{C}$ и $t = 6$ ч (а); УФ-спектры поглощения образцов ВМ, подвергнутых деструкции при $T=140^{\circ}\text{C}$ в зависимости от времени нагрева: 1 – 0; 2 – 2.0; 3 – 3.0; 4 – 4.0; 5 – 6.0 ч (б).

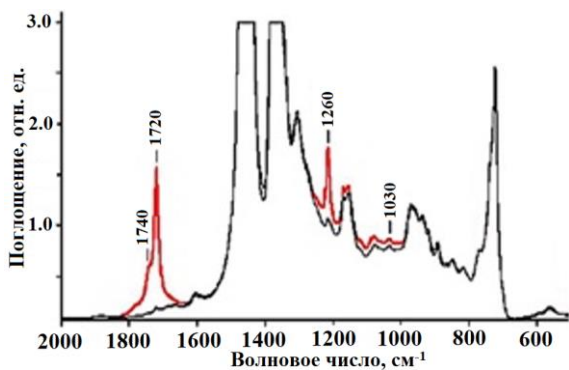


Рисунок 10 – ИК спектры поглощения образцов ВМ с разной степенью ТОД: чёрный – масло до термообработки; красный – $T=140^{\circ}\text{C}$ и $t = 6$ час.

Особенно наглядно наличие различных кислородсодержащих группировок проявляется в ИК-спектре (рис. 10). В ВМ, подвергнутом деструкции, появляются полосы поглощения на частотах 1030, 1100, 1215, 1720 и 1740 см^{-1} , которые относятся к валентным и деформационным колебаниям С–О, С=О и С=С групп.

Кинетику окисления ВМ исследовали по наиболее интенсивной полосе поглощения 1720 см^{-1} , характеризующей концевые кислотные – С(О)ОН группы в растворителе.

На рис. 11а представлены кинетические кривые накопления концевых кислотных группировок в процессе термоокислительной деструкции ВМ. Чем выше температура при ТОД, тем интенсивней происходит процесс накопления концевых группировок.

Для расчёта эффективной энергии активации ТОД растворителя $E_{\text{акт}}$ использовали уравнение Аррениуса. Эффективная энергия активации накопления кислотных групп составляла $E_{\text{акт}}=76.7$ кДж/моль. Процесс ТОД растворителя

протекает по свободно-радикальному механизму и представляет собой цепной автокаталитический процесс термического окисления углеводородов.

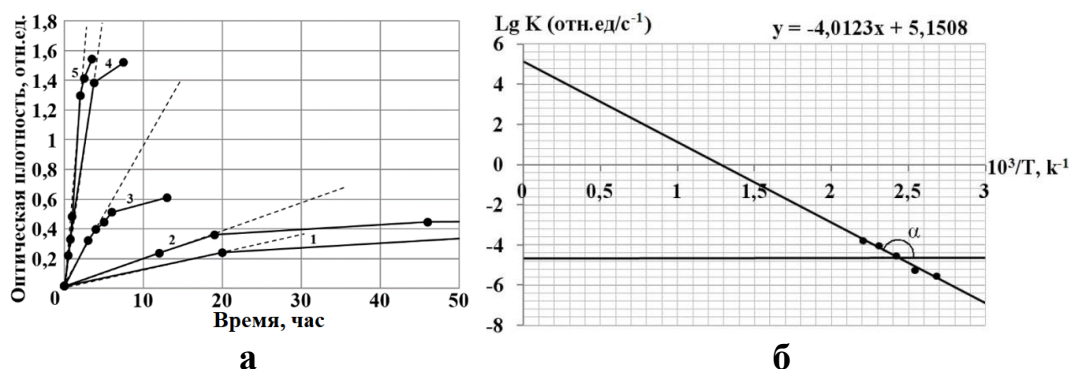


Рисунок 11 – Зависимость оптической плотности полосы поглощения 1720 см⁻¹ для ВМ от времени при различных температурах нагрева: 1 – 100; 2 – 120; 3 – 140; 4 – 160; 5 – 180°C (а); Зависимость константы скорости реакции ВМ от температуры в аррениусовских координатах(б).

– *Исследование физических свойств ВМ, подвергнутого ТОД, и разработка способа очистки растворителя от продуктов деструкции.* В результате глубокого термоокисления растворителя, сопровождающегося образованием полярных кислородсодержащих групп, а также реакций уплотнения происходит

увеличение вязкости ВМ. Сдвиговая вязкость (η) тёмного масла, полученная методом ротационной вискозиметрии, в 1.5 раза выше, чем у исходного, что осложняет его использование в качестве растворителя СВМПЭ (рис. 12).

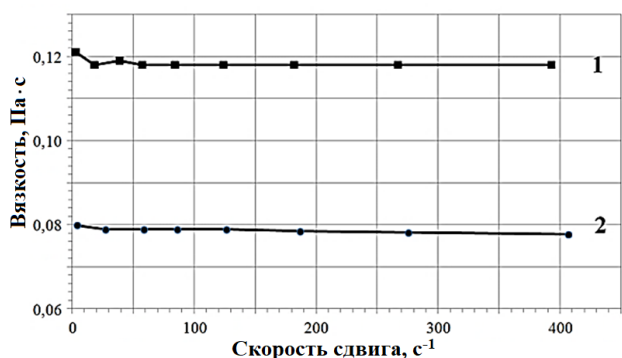


Рисунок 12 – Зависимость вязкости ВМ от скорости сдвига для образца, подвергнутого ТОД (1) и исходного образца (2).

0.8 при длине волны 500 нм. Проведены количественные измерения цветности в процессе ТОД ВМ и при исследовании способов его очистки.

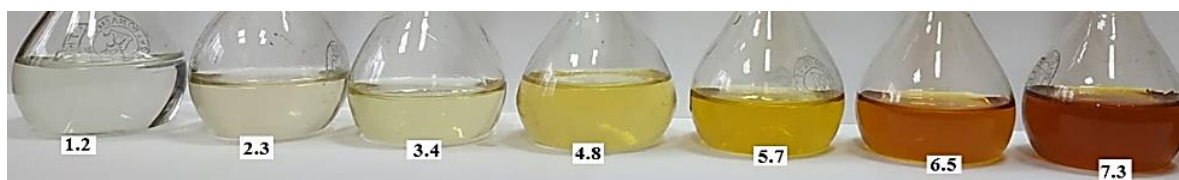


Рисунок 13 – Показатели цветности вазелинового масла (от 1.2 до 7.3), рассчитанные по МЖКБК шкале цветности через значения оптических плотностей.

Для удаления продуктов деструкции ВМ был выбран алюмосиликатный сорбент с высоким электростатическим зарядом ионов (Si⁴⁺, Al³⁺), которые

способствуют быстрому и полному процессу адсорбции полярных кислородсодержащих молекул.

Раздел 4.2 «Продукты деструкции СВМПЭ» посвящён исследованию продуктов деструкции (ПД) СВМПЭ, образующихся в процессе получения волокна и способам удаления их при регенерации ВМ. Отработанный растворитель с установки гель-формования представляет собой низкоконцентрированную суспензию механических примесей размером до 25 мкм (остатков катализатора реакторного порошка, пыли из воздуха и продуктов деструкции СВМПЭ) в растворителе (рис. 14а).

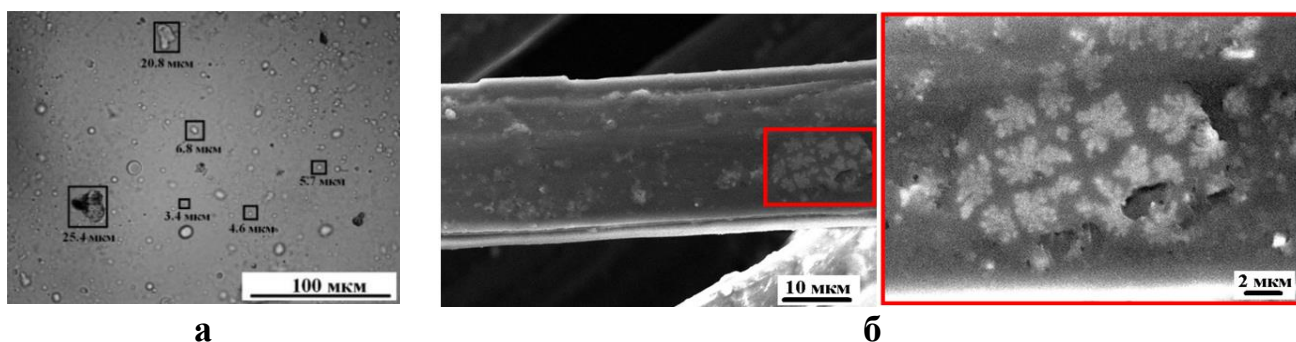


Рисунок 14 – Микрофотография ВМ после процесса формования (а); продукты деструкции СВМПЭ на поверхности волокна при различном увеличении (б).

Продукты деструкции СВМПЭ являются основным загрязнителем и находятся в набухшем эластичном состоянии в виде твёрдых частиц. На этапе ориентационного вытягивания основная часть ПД отжимается из деформируемого гель-волокна вместе с растворителем, а другая часть остаётся внутри волокна или на его поверхности (рис. 14 б).

– *Исследование химического строения продуктов деструкции СВМПЭ.* На рис. 15 представлены в качестве сравнения ИК-спектры поглощения порошка СВМПЭ (а), твёрдого парафина (б), продуктов деструкции СВМПЭ (в) и ВМ после многократного использования (г).

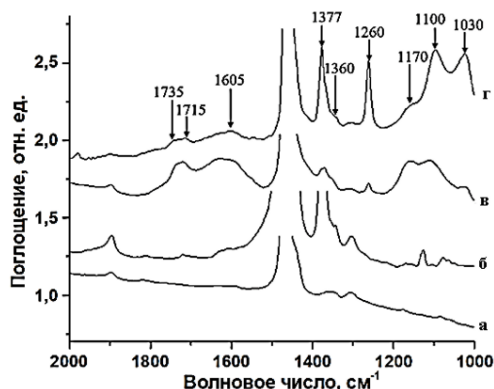


Рисунок 15 – ИК-спектры реакторного порошка СВМПЭ (а); твёрдого парафина (б); ПД СВМПЭ (в); ВМ после многократного использования (г). Спектры смещены относительно вертикальной оси.

Известно, что содержание (CH₃)- и (C=C)- групп на 1000 атомов углерода в порошке СВМПЭ не превышает 1.00 и 0.05, соответственно. При этом ИК-полоса поглощения на частоте 1377 см⁻¹, отвечающая деформационным колебаниям концевых метильных групп δ_s(CH₃), в реакторном порошке отсутствует (рис. 15а). В то же время в короткоцепочечных алканах (рис. 15 б-г) она хорошо проявляется, особенно для твёрдого (C₁₈H₃₈–C₃₅H₇₂) парафина и ВМ. В продуктах деструкции СВМПЭ указанная полоса также наблюдается (рис. 15в), но ее интенсивность мала.

Значительные изменения в ИК-спектре продуктов деструкции СВМПЭ обусловлены появлением валентных колебаний ν(C=O)

концевых альдегидных –СОН и кислотных –СООН групп на частотах 1735 и 1715 см^{-1} . Следовательно, разрывы молекулярных цепей полимера сопровождаются в основном образованием кислородсодержащих групп и в меньшей степени метильных концевых групп. Процесс деструкции полимера также сопровождается образованием непредельных углеводородов, что подтверждается появлением ИК-полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ на частоте 1605 см^{-1} . Одновременно происходит образование эфирных и кетонных групп: $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ – 1030 и $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ – 1260 см^{-1} , ν и $\delta(\text{C}-\text{CO}-\text{C})$ – 1170 см^{-1} , $(\text{CO}-\text{CH}_3)$ – 1360 см^{-1} и $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ – 1100 см^{-1} .

Известно, что высокая степень деструкции СВМПЭ способствует прилипанию продуктов деструкции к металлическим поверхностям транспортирующих галет с образованием подмотов и обрывов волокон. В связи с этим, необходимой технологической операцией становится очистка растворителя от продуктов деструкции СВМПЭ.

– **Очистка растворителя от продуктов деструкции СВМПЭ.** Очистку отработанного ВМ с установки гель-формования от ПД СВМПЭ предложено осуществлять в две последовательные стадии: под давлением с помощью фильтрующей перегородки из ткани (грубая очистка) и методом вакуумной фильтрации с использованием комбинированной ФП из двух слоёв фильтровальной бумаги и слоя нетканого материала из штапельного стекловолокна (тонкая очистка). Образец ВМ после стадии грубой очистки имеет видимую мутность, а после стадии тонкой очистки прозрачен. Прозрачность ВМ ухудшается с увеличением количества циклов формования (рис. 16).



Рисунок 16 – Образец ВМ после стадии грубой очистки и образец, прошедший стадию тонкой очистки.

Ход фильтрации на стадии тонкой очистки ВМ от продуктов деструкции СВМПЭ представлен на рис 17 а,б. В первые 60 мин эксперимента производительность фильтрования сохраняется неизменной – 8.2 $\text{мл}/(\text{мин}\cdot\text{см}^2)$.

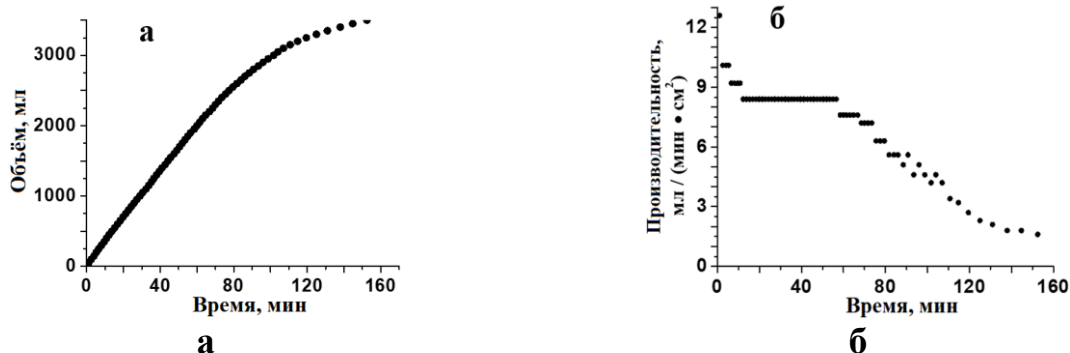


Рисунок 17 – Изменение объема нарабатываемого фильтрата (а) и скорости фильтрации от времени (б) при тонкой очистке растворителя от продуктов деструкции СВМПЭ методом вакуумной фильтрации с использованием комбинированной фильтрующей перегородки.

Следовательно, слои фильтровальной бумаги, лимитирующие гидродинамическое сопротивление фильтрующей перегородки, за указанный

промежуток времени не закупориваются. В целом продолжительность работы комбинированной ФП составляет 125 мин, пропускная способность – 833 мл/см², производительность – 6.7 мл/(мин·см²). Чистота фильтрата, наработанного на комбинированной ФП, соответствует чистоте исходного, не подвергнутого ТОД ВМ. Исследованные способы очистки ВМ внедрены в практику работы экспериментальной установки АО «ВНИИСВ».

– **Исследование механических загрязнений ВМ.** Наличие ПД СВМПЭ в растворителе удобно анализировать спектроскопическими методами, основанными на упругом рассеянии света. Эффект рассеяния проявляется тем сильнее, чем больше разность плотностей и показателей преломления ВМ и ПД. Объектами исследования служили три образца ВМ с различным содержанием ПД, отобранные после стадии грубой очистки (рис. 18).



Рисунок 18 – Образцы вазелинового масла: №1 – исходное ВМ, не подвергнутое ТОД; № 2 и 3 – использованное ВМ в процессе получения волокна 3 и 5 раз, отобранное после стадии грубой очистки

характеризующая распределение рассеивающих частиц по размерам и позволившая определить средний размер рассеивающих частиц, который составляет ~1.6 мкм.

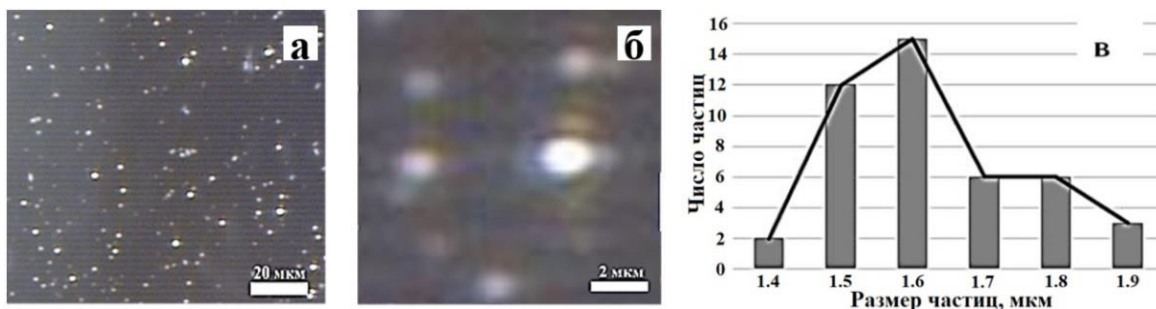


Рисунок 19 – Микроснимки ВМ №3, использованного в технологии получения волокна 5 раз, при различном увеличении (а) и (б), гистограмма распределения частиц ПД СВМПЭ в растворителе по размерам (в).

На рис. 20 приведены сравнительные данные методов оптической спектроскопии и оптической микроскопии. Спектры в видимом, УФ и ИК диапазонах, записанные для 1, 2 и 3-го образцов ВМ (рис. 22) свидетельствуют о заметном снижении светопропускания ВМ за счет упругого рассеяния на частицах загрязнителя. Путем обработки объединенных оптических спектров было получено распределение рассеивающих частиц загрязнителя по размерам (рис. 20 в). Сравнение распределения частиц загрязнителя по размерам, полученное двумя

независимыми методами (оптическая микроскопия и оптическая спектроскопия), демонстрирует хорошее согласие.

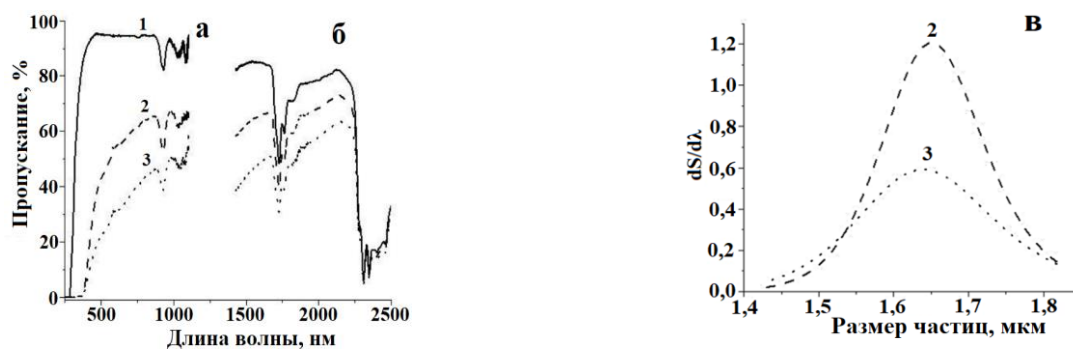


Рисунок 20 – УФ (а), ИК (б) спектры 1, 2 и 3-го образцов ВМ и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам (в), полученные на основе данных оптической спектроскопии: кривая 2 (рис.20 в) соответствует спектру 2 (рис.20 а,б), а кривая 3 (рис.20 в) – спектру 3 (рис.20 а,б).

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах рассеяния и сканирующей электронной микроскопии показано, что ориентационное вытягивание гель-волокна в среде растворителя и последующей вытяжки в среде горячего воздуха сопровождается постепенным переходом от изотропной пористой структуры ксерогеля к ориентированной непрерывной высококристаллической микрофибриллярной структуре волокна с высоким уровнем физико-механических показателей.

2. С использованием методов ЯМР широких линий, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в малых углах рассеяния доказано наличие незначительного количества (менее 0.5%) остаточного растворителя в готовом высокоориентированном волокне. Установлено, что остаточный растворитель локализован в замкнутых узких порах, ориентированных вдоль оси растяжения волокна с продольным размером в несколько долей микрона и поперечным – 1-10 нм.

3. Путем механических испытаний и методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что при высоких кратностях вытягивания остаточный растворитель препятствует формированию ориентированной кристаллической фазы, ответственной за высокий уровень физико-механических свойств. Для получения готового волокна СВМПЭ с прочностью, соответствующей мировому уровню (>360 сН/текс), содержание растворителя в волокне не должно превышать 0.5%.

4. Методами ИК-, УФ-спектроскопии и ротационной вискозиметрии изучен процесс термоокислительной деструкции растворителя и СВМПЭ. Установлено, что в результате деструкции в растворителе накапливаются продукты окисления растворителя, характеризующиеся наличием С–О и хромофорных С=О и С=C групп. Увеличение концентрации хромофорных групп приводит к изменению окраски (потемнению), росту вязкости и снижению растворяющей способности растворителя. Предложен спектрофотометрический метод оценки качества растворителя по окраске ВМ с помощью стандартной (медь-железо-кобальт-

бихроматной) шкалы цветности. Доказана эффективность удаления продуктов деструкции из растворителя с помощью алюмосиликатного сорбента.

5. С использованием методов Фурье-ИК-спектроскопии НПВО, оптической и электронной микроскопии показано, что разрывы макромолекул СВМПЭ в результате деструкции приводят к образованию загрязнителя, имеющего вид твёрдых, набухших в растворителе эластичных частиц размером до 25 мкм, в составе которых присутствуют С-О, С=О и С=C группы. Наличие продуктов деструкции СВМПЭ в растворителе увеличивает вероятность прилипания гелевого волокна к транспортирующим галетам, что дестабилизирует процесс ориентационного вытягивания.

6. Показано, что эффективное удаление продуктов деструкции СВМПЭ из растворителя обеспечивается последовательными стадиями грубой очистки на фильтр-прессе и тонкой очистки методом вакуумной фильтрации с использованием комбинированной фильтрующей перегородки. Методами оптической микроскопии и спектроскопии упругого светорассеяния установлено, что в фильтрате после стадии грубой очистки средний размер частиц ПД составляет 1.6 ± 0.3 мкм, а после стадии тонкой очистки наблюдается их полное отсутствие.

7. Разработанные физико-химические основы процессов удаления продуктов деструкции и регенерации растворителя, внедренные на экспериментальном заводе АО «ВНИИСВ», обеспечивают снижение себестоимости и повышение стабильности выпуска волокон СВМПЭ с физико-механическими показателями выше мирового уровня.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России

1. А.В. Соколов, Е.Э. Алексеев, С.Д. Хижняк, В.П. Галицын, П.М. Пахомов. О термоокислительной деструкции растворителя при получении высокопрочных волокон СВМПЭ методом геле-формования. // Химические волокна. № 4. 2018. С. 18-21.

2. А.В. Соколов, Р.В. Королев, К.С. Мурихин, С.Д. Хижняк, В.П. Галицын, П.М. Пахомов. Влияние остаточного растворителя на механические свойства волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом геле-формования. // Химические волокна. № 5. 2019. С. 53-55.

3. А.В. Соколов, Р.В. Королев, К.С. Мурихин, С.Д. Хижняк, В.П. Галицын, П.М. Пахомов. О продуктах деструкции при получении волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом геле-формования. // Химические волокна. № 6. 2019. С. 3-5.

4. Пахомов П.М., Соколов А.В., Хижняк С.Д., Жиженков В.В., Квачадзе Н.Г., Галицын В.П., Чмель А.Е. Остаточный растворитель в высокоориентированных волокнах из сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. Серия А. 2020. Т. 62. № 2. С. 156-160.

5. П.М. Пахомов, А.В. Соколов, С.Д. Хижняк, В.П. Галицын. Влияние пористости на механические характеристики волокон СВМПЭ, получаемых методом геле-формования. // Химические волокна. №5. 2020. С. 37-42.

6. Г.Г. Аракелов, К.С. Смирнова, А.Г. Ничволодин, С.Д. Хижняк, А.В. Соколов, П.М. Пахомов. Композиционные пленки на основе поливинилового спирта и Накарбоксиметилцеллюлозы для сепарационных целей // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 6. С. 111-116.

7. А.В. Соколов, В.П. Галицын, С.И. Шкуренко, П.М. Пахомов. Очистка растворителя в технологии получения СВМПЭ волокон методом гель-формования. // Химические волокна. №1. 2021. С. 3-7.
8. О.П. Петрова, Е.А. Бровина, И.С. Ребецкая, Т.И. Самсонова, А.В. Соколов, П.М. Пахомов. Спектрофотометрический метод определения цветности вазелинового масла с использованием хром-кобальтовой шкалы цветности. // Тверь, Вестник ТвГУ, Серия: Химия. № 1. 2018. С. 7-13.
9. А.В. Соколов, Р.В. Королев, К.С. Мурихин, С.Д. Хижняк, В.П. Галицын, П.М. Пахомов. Изучение кинетики термоокислительной деструкции вазелинового масла методом ИК-спектроскопии. // Тверь, Вестник ТвГУ, Серия: Химия. № 1. 2019. С. 99-105.
10. О.П. Петрова, Е.А. Бровина, Р.А. Молчанова, Т.И. Самсонова, А.В. Соколов, П.М. Пахомов. К вопросу оценки качества вазелинового масла по цветовой шкале. // Тверь, Вестник ТвГУ, Серия: Химия. № 2. 2019. С. 127-135.
11. А.В. Соколов, Р.В. Королев, К.С. Мурихин, С.Д. Хижняк, В.П. Галицын, П.М. Пахомов. Определение показателя мутности отработанного вазелинового масла турбидиметрическим методом // Тверь, Вестник ТвГУ, Серия: Химия. № 2 (40). 2020. С. 107-112.
12. А.И. Маркова, А.В. Соколов, В.П. Галицын, С.Д. Хижняк, Е. Ruehl, П.М. Пахомов. Анализ качества растворителя, используемого при гель-формовании СВМПЭ, методами оптической спектроскопии. // Тверь, Вестник ТвГУ, Серия: Химия. № 1(43). 2021. С. 87-93.

Список цитируемой литературы

1. Антипов Е.М., Лебедев Ю.А., Ребров А.В. и др. Влияние степени деформации на фазовый состав и склонность к мезоморфизму сверхвысокомолекулярного полиэтилена в ориентированных волокнах, полученных методом гель-формования // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1003-1012.
2. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Савицкий А.В. и др. Ориентированное состояние жидкого пластификатора в высокоориентированных волокнах СВМПЭ // Физико-химия полимеров. Тверь. 2007. Вып.13. С. 55-60.

Подписано в печать 19.11.2021. Формат 60x 84^{1/16}.
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 70 экз. Заказ № 360.
Издательство Тверского государственного университета
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер., 12, корпус Б.
Тел. Издательства: (4822) 35-60-63