

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Пахомов Павел Михайлович

Тверь – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| Глава 1. Получение высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом гель-формования (литературный обзор) | 13 |
| 1.1. Общие сведения о реакторных порошках СВМПЭ и волокнах на его основе..... | 13 |
| 1.1.1. Исторический аспект получения полиэтилена..... | 13 |
| 1.1.2. История получения волокон СВМПЭ методом гель-формования..... | 15 |
| 1.1.3. Перспективы развития производства высокопрочных волокон СВМПЭ...16 | 16 |
| 1.2. Общие представления о получении волокон СВМПЭ методом гель-формования..... | 19 |
| 1.2.1. Получение, строение и свойства реакторных порошков СВМПЭ..... | 19 |
| 1.2.2. Получение волокон СВМПЭ методом гель-формования..... | 27 |
| 1.2.3. Растворение реакторных порошков СВМПЭ..... | 29 |
| 1.2.4. Формование и факторы, влияющие на свойства сформованных гель-волокон..... | 31 |
| 1.2.5. Способы удаления растворителя из гель-волокон..... | 35 |
| 1.2.6. Ориентационное вытягивание и упрочнение волокон..... | 38 |
| 1.2.7. Изменение молекулярного и надмолекулярного строения СВМПЭ в процессе ориентационного вытягивания..... | 38 |
| 1.3. Методы изучения строения и свойств волокон СВМПЭ..... | 41 |
| 1.4. Термоокислительная деструкция растворителя и СВМПЭ в процессе гель-формования..... | 47 |
| 1.5. Регенерация растворителя после процесса гель-формования..... | 51 |
| 1.5.1. Удаление механических примесей..... | 51 |
| 1.5.2. Осветление растворителя..... | 54 |
| Выводы к главе 1..... | 61 |

| | |
|---|-----------|
| Глава 2. Объекты и методы исследования..... | 63 |
| 2.1. Объекты исследования и исследуемые процессы..... | 63 |
| 2.1.1. Образцы волокон СВМПЭ..... | 64 |
| 2.1.2. Образцы вазелинового масла..... | 68 |
| 2.1.3. Продукты деструкции СВМПЭ..... | 69 |
| 2.1.4. Процесс удаления растворителя из волокон СВМПЭ..... | 71 |
| 2.1.5. Процесс удаления продуктов деструкции СВМПЭ из растворителя..... | 71 |
| 2.1.6. Процесс удаления кислородсодержащих соединений из вазелинового масла..... | 73 |
| 2.2. Методы исследования..... | 74 |
| 2.2.1. Методы исследования строения и свойств волокон СВМПЭ..... | 74 |
| 2.2.2. Методы исследования строения и свойств растворителя..... | 78 |
| Выводы к главе 2..... | 83 |
| | |
| Глава 3. Влияние растворителя на строение и свойства волокон СВМПЭ..... | 85 |
| 3.1. Влияние растворителя на структурные и прочностные показатели волокон СВМПЭ | 85 |
| 3.1.1. Изменение строения и физико-механических свойств волокон СВМПЭ в процессе ориентационного вытягивания | 86 |
| 3.1.2. Исследование процесса распределения растворителя в волокнах СВМПЭ, определение мест его локализации и влияния концентрации растворителя на свойства получаемых волокон | 90 |
| 3.1.3. Влияние содержания остаточного растворителя на степень кристалличности и физико-механические показатели волокон..... | 92 |
| 3.2. Удаление растворителя из волокон СВМПЭ..... | 99 |
| 3.2.1. Удаление растворителя из гель-волокна при одноосном растяжении свежесформованных волокон | 99 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.2. Удаление растворителя из ориентированных гель-волокон методом экстракции..... | 104 |
| Выводы к главе 3..... | 111 |
| Глава 4. Термоокислительная деструкция растворителя и СВМПЭ..... | 113 |
| 4.1. Термоокислительная деструкция растворителя | 113 |
| 4.1.1. Исследование химического состава и кинетики образования примесей при термоокислительной деструкции растворителя в зависимости от температуры. | 114 |
| 4.1.2. Исследование физических свойств вазелинового масла, подвергнутого термоокислительной деструкции..... | 117 |
| 4.1.3. Регенерация растворителя методом адсорбционной очистки контактным способом..... | 121 |
| 4.2. Продукты деструкции СВМПЭ..... | 126 |
| 4.2.1. Исследование химической структуры продуктов деструкции СВМПЭ.... | 127 |
| 4.2.2. Очистка растворителя от продуктов деструкции СВМПЭ..... | 130 |
| 4.2.3. Исследование механических загрязнений растворителя | 132 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 136 |
| Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России..... | 139 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК..... | 141 |

ВВЕДЕНИЕ

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 [2]. Методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий и ИК-спектроскопии проведен анализ присутствия углеводородного растворителя в волокнах СВМПЭ [3]. 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 (в литературных источниках содержится только рекомендательная информация [4; 5]).

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.

Окислительные процессы, которые частично возможно подавить удорожающими процесс антиокислительными присадками, неизбежно приводят к образованию в ВМ загрязнителей. К загрязнителям относятся механические примеси – преимущественно продукты деструкции СВМПЭ и растворённые в растворителе продукты деструкции вазелинового масла. Существуют физические, физико-химические и химические способы регенерации жидких углеводородов, отличающиеся эффективностью, экологичностью, стоимостью и другими параметрами. В работе предложен наиболее подходящий на наш взгляд путь регенерации ВМ.

Для оценки качества растворителя используются различные физико-химические методы. Так, количество и распределение частиц ПД СВМПЭ по размерам могут быть определены методами анализа упругого рассеяния света, оптической и электронной микроскопии, седиментации и др. Для оценки химического состава ПД могут быть использованы методы, основанные на качественных реакциях, методах жидкостной хроматографии, ИК и УФ спектроскопии и др. В работе рассмотрены различные методы оценки качества растворителя и предложены методики анализа с помощью соответствующих приборов.

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 высококристаллической 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.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность полученных 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.

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.

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.

Апробация работы. 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).

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.

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.

Благодарности. При проведении работ использовались ресурсы и оборудование НИИ синтетического волокна и ЦКП Тверского государственного университета. Автор отдельно благодарит заведующего лабораторией гель-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.

Глава 1. Получение высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом гель-формования (литературный обзор)

1.1. Общие сведения о реакторных порошках СВМПЭ и волокнах на его основе

1.1.1. Исторический аспект получения полиэтилена

Природные, извлекаемые из нефти, низкомолекулярные соединения (алканы) с длиной цепи от C_5 до C_{17} существуют в виде жидкостей (жидкие парафины) и используются в качестве смазочных материалов, углеводородных растворителей и т.д. Низкомолекулярные соединения с длиной цепи от C_{18} до C_{35} (твердые парафины) представляют собой воскоподобные субстанции и применяются для производства вазелина, пропитки электротехнической бумаги и т.д. Низкомолекулярные соединения с длиной цепи от C_{36} до C_{55} (церезины – смесь циклоалканов, твёрдых аренов и алканов) применяются для пропитки тканей, в производстве специальных сортов бумаги, в защитных покрытиях и т.д. [6].

Синтетическим полиэтиленом (ПЭ) называют алканы с молекулярной массой свыше 1000, получаемые в процессе полимеризации этилена $H_2C=CH_2$. Это термопласты с различными свойствами, которые находят широкое применение в промышленности [7].

Первый аналог ПЭ – полиметилен был получен в 1899 году немецким инженером Гансом фон Пехманном. Но, в отличие от ПЭ, это вязкое смолистое вещество практического применения не нашло [8].

Официально открытие ПЭ принадлежит инженерам Эрику Фосетту и Реджинальду Гибсону – сотрудникам компании Imperial Chemical Industries, которые с 1920-х годов проводили работу по созданию промышленной технологии его производства. На начальном этапе работы был получен низкомолекулярный парафинообразный продукт, имеющий мономерное звено, как и в ПЭ. Работы Фоссета и Гибсона продолжались вплоть до 1933 года, когда было принято решение модернизировать аппарат высокого давления для получения более качественного результата и большей безопасности. После модернизации эксперименты были продолжены совместно с М.В. Перрином и Дж.Г. Паттоном и

в 1936 году завершились получением патента на полиэтилен высокого давления (ПЭВД) или, по-другому, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Коммерческое производство ПЭВД было начато в 1938 году [9]. Сначала ПЭ использовался в качестве изолирующей оболочки телефонного кабеля и лишь в 1950-е годы стал применяться как упаковка в пищевой промышленности [7].

Производство полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) или полиэтилена низкого давления (ПЭНД) развивалась с 1920-х годов, когда Карл Циглер начал работы по созданию катализаторов для ионно-координационной полимеризации. В 1954 году технология была в целом освоена [10]. Позже было начато промышленное производство ПЭВП.

Совершенствование каталитических систем и условий полимеризации позволили получить ПЭ с очень высокой молекулярной массой (более 1000 000). Такой ПЭ назвали сверхвысокомолекулярным (СВМПЭ).

Классификация ПЭ. Марочный ассортимент ПЭ постоянно расширяется. Путём варьирования катализаторов и способов полимеризации могут быть изменены такие свойства как плотность, индекс текучести расплава, степень кристалличности, степень разветвления и сшивания, молекулярная масса и полидисперсность. Дополнительные модификации ПЭ создаются путем сополимеризации, хлорированием и введением компаундирующих добавок [7].

В настоящее время различные виды ПЭ принято классифицировать по плотности [11]. Несмотря на это, имеется множество названий гомополимеров и сополимеров, часть из которых приведена ниже.

— Полиэтилен низкой плотности (высокого давления) — ПЭНП [12], ПЭВД, LDPE (Low Density Polyethylene);

— Полиэтилен высокой плотности (низкого давления) — ПЭВП [12], ПЭНД, HDPE (High Density Polyethylene);

— Полиэтилен среднего давления (высокой плотности) — ПЭСД [12];

— Линейный полиэтилен низкой плотности — ЛПЭНП, LLDPE или PELLD [13];

— Полиэтилен очень низкой плотности — VLDPE [13];

— Полиэтилен сверхнизкой плотности — ULDPE [13];

- Линейный полиэтилен средней плотности — ПЭСП, MDPE или PEHD [14];
- Металлоценовый линейный полиэтилен низкой плотности — MPE [13];
- Сшитый полиэтилен — PEX или XLPE, XPE [13];
- Высокомолекулярный полиэтилен — ВМПЭ, НМWPE или PEHМW [13]
- Сверхвысокомолекулярный полиэтилен — СВМПЭ, УНМWPE [13].

На рынке присутствуют и другие марки ПЭ, поскольку большинство производителей работает в соответствии с собственными ТУ, отражающими развитие индустрии полимерных материалов, за которым система стандартизации не всегда успевает.

Как ПЭВП, так и ПЭНП могут использоваться в технических, пищевых и медицинских целях. У марок ПЭ, предназначенных для изготовления электротехнических изделий, волоконной и плёночной продукции, изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, питьевой водой, косметическими и лекарственными препаратами, а также для ПЭ, подлежащего длительному хранению, дополнительно указывают соответствующее назначение [13; 14].

1.1.2. История получения волокон СВМПЭ методом гель-формования

В промышленности СВМПЭ впервые стал применяться в 1950-х годах фирмой «Ruhchemie AG», а в 1960-х годах А. Дж. Пеннингс, сотрудничая с компанией «DSM» (Нидерланды), синтезировал из СВМПЭ волоконные структуры с очень высокой прочностью. В 1970-х годах специалистами из компании DSM удалось создать непрерывные волокна. В научных публикациях А. Пеннингса [15; 16], П. Смита и П. Лемстры [17; 18] впервые сообщалось о создании лабораторных образцов волокон с прочностью при растяжении 3 ГПа и начальным модулем упругости 120 ГПа. В связи с наличием у полученных волокон высокой удельной прочности и комплекса других ценных свойств, отсутствующих у материалов иной природы, в ряде стран (Голландия, США, Япония) достаточно быстро (в течение ~15 лет) был организован их промышленный выпуск. Это было сделано, несмотря на сложность технологического процесса и необходимость больших

капиталовложений, сопоставимых с созданием производств п-арамидного волокна идентичной мощности.

В общем виде строение высокоориентированных волокон СВМПЭ можно сравнить с композитным материалом, армирующим элементом которого являются тонкие высококристаллические стержни – микрофибриллы, связанные по боковым граням небольшим количеством длинных проходных цепей. Именно такая высокоориентированная, высококристаллическая структура, сочетающая жесткость в продольном и гибкость в поперечном направлениях, придает волокнам СВМПЭ комплекс уникальных механических показателей, которые выгодно отличают их от армирующих волокон иной природы.

У различных промышленных марок волокон ПЭ, полученных из СВМПЭ по методу гель-формования, уровень прочности колеблется от 240 до 350 сН/текс, а модуль упругости от 7000 до 13000 сН/текс. В лабораторных условиях удалось получить образцы мононитей [19] и комплексных нитей очень низкой линейной плотности [20] с прочностью от 400 до 700 сН/текс и модулем упругости, близким к теоретическому значению – 22000 сН/текс.

1.1.3. Перспективы развития производства высокопрочных волокон СВМПЭ

На мировом рынке волокна СВМПЭ широко используются в производстве ударостойких конструкционных материалов для авиа-, вертолёт-, судо- и автомобилестроения, радиопрозрачных защитных экранов, суперпрочных канатно-тросовых систем для полярной зоны, а также продукции массового спроса: деталей и аппаратов химической, пищевой, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности, изделий промысловства, разнообразного спортивного инвентаря и т.д. Высокие показатели удельной прочности и низкие значения плотности волокон способствуют их применению в качестве армирующего компонента в полимерных волокнистых композитах, в армированных трубах для газовой и нефтяной промышленности, в качестве фильтров и мембран, а также в качестве рюкзаков, палаток, специальной и спортивной одежды [21].

Композитные материалы на основе СВМПЭ волокон находят свое применение при изготовлении защитных элементов средств бронезащиты военнослужащих. Одной из основных задач, стоящих перед разработчиками волоконнокомпозитной и комбинированной керамокомпозитной брони, является задача снижения массы защитных элементов изделий при одновременном повышении их эффективности. Указанная проблема успешно решается за счёт использования нового армирующего элемента – волокон СВМПЭ, которые, обладая прочностью и модулем упругости не менее высоким, чем у лучших арамидных волокон, легче их почти на 40 %. Применение композитных материалов с использованием волокон СВМПЭ позволяет существенно снизить массу готового изделия при сохранении или даже превышении противоосколочной и ударной прочности по сравнению с композитами на основе арамидов. В странах НАТО наличие производства волокон СВМПЭ рассматривается как одна из обязательных составляющих технической основы Вооружённых Сил.

Мировой рынок СВМПЭ волокна растет на 10 % в год. Мировой спрос на волокна СВМПЭ в 2016 г. составил примерно 60 тыс. тонн по сравнению с выпуском всего лишь 30 тыс. тонн. Поскольку разрабатывается все больше военной и гражданской продукции спрос на волокна СВМПЭ, как ожидается, вырастет примерно на 15% в ближайшие 5 лет, до 200 тыс. тонн к 2025 г., однако данный объем не удовлетворит имеющейся потребности. На китайском рынке разрыв между спросом и предложением также остается большим. Ежегодно стране требуется около 20 тыс. тонн волокна СВМПЭ, в то время как объем производства составляет около 10 тыс. т в год. Недостаточно высокие технологии китайских предприятий в сфере производства специальных прядильных смол и прядения наряду с небольшими производственными мощностями дают возможность иностранным компаниям, таким как DSM, Honeywell и Mitsui Chemicals, монополизировавшим основные технологии, завоевывать рынки продукции премиум-класса [22].

В РФ крупнотоннажное промышленное производство волокон СВМПЭ до настоящего момента не создано. В то же время совместными усилиями АО

«ВНИИСВ» и АО «ЦНИИСМ» при участии ИК СО РАН им. Борескова (г. Новосибирск) проведены теоретические, экспериментальные и опытно-технологические работы, позволившие создать экспериментальную непрерывную линию по формованию и ориентационному вытягиванию гель-волокон из реакторного порошка СВМПЭ, установки по удалению растворителя из ориентированного гель-волокна с помощью экстрагента, установки по дополнительному ориентационному упрочнению базового волокна. В условиях оборудования отработан технологический процесс и получена партия отечественного волокна СВМПЭ с прочностью 360 сН/текс и модулем упругости 14000 сН/текс, что полностью соответствует качеству сверхпрочных волокон ПЭ SK-75 и SK-78, выпускаемых компанией DSM (Голландия).

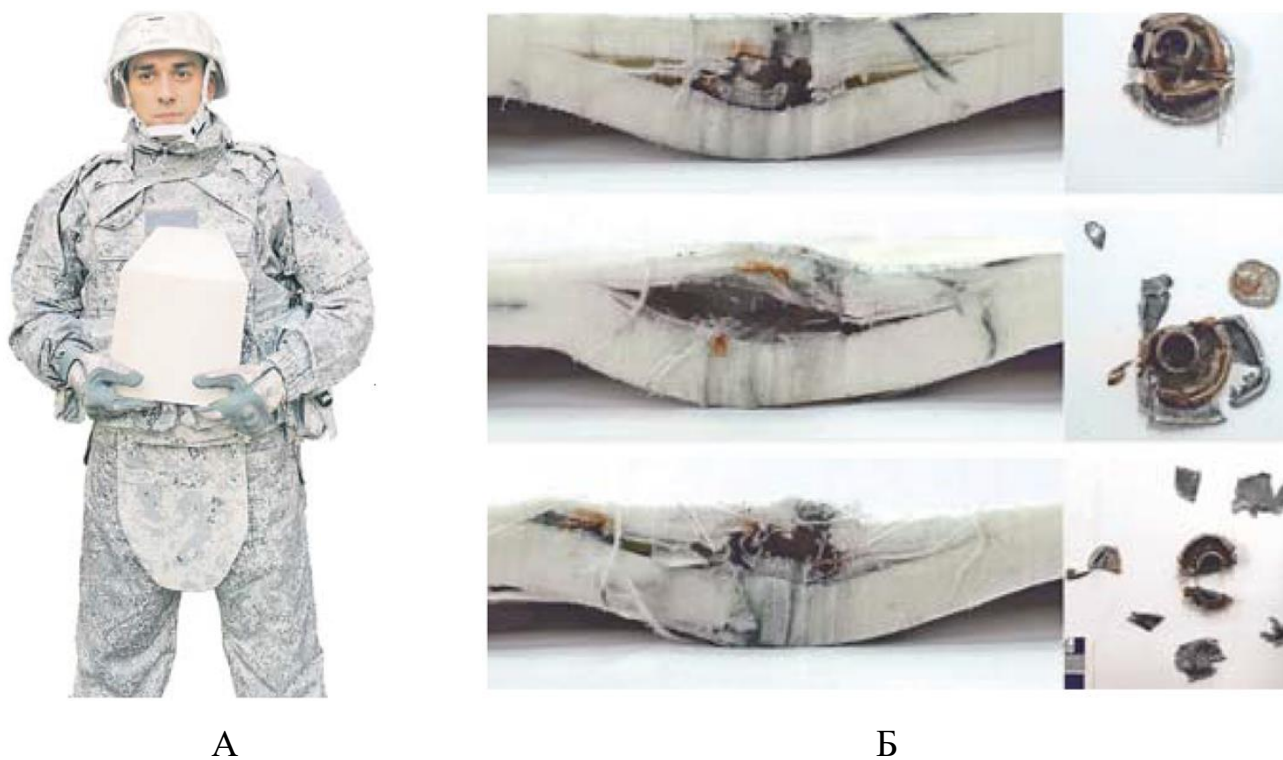


Рисунок 1.1 – Образцы бронешлема и грудной бронепанели из намоточно-компрессионного СВМПЭ композита для перспективной защитной экипировки (А); характер разрушения пули 7Н28 при обстреле СВМПЭ композита толщиной 10 мм – пробито 40% толщины (Б) [23].

Перспективность внедрения данных волокон в производство современных волоконнокомпозитных бронематериалов подтверждена работами, проведёнными в АО «ЦНИИСМ» и НТЦ «Армоком». На основе волокон СВМПЭ уже созданы новые высокоэффективные средства индивидуальной бронезащиты, из которых

особо выделяются лёгкие боевые шлемы весом до 0,85 кг и противоосколочной стойкостью 730 м/с, что выше по показателям лучших шлемов на основе арамидных волокон на 30-35 %. Особая привлекательность для российских производителей средств бронезащиты заключается в том, что расчётная стоимость армирующих волокон СВМПЭ оказывается в 1.5-2.0 раза ниже, чем у арамидного волокна Руслан [24].

Ожидается, что применение сверхпрочных волокон СВМПЭ обеспечит значительное снижение массы и стоимости носимой боевой экипировки военнослужащих Минобороны и Внутренних войск МВД России. Только в этом сегменте рынка РФ прогнозируемый объём их потребления должен превысить до 2030 года 200 т/г [25].

1.2. Общие представления о получении волокон СВМПЭ методом гелеформования

1.2.1. Получение, строение и свойства реакторных порошков СВМПЭ

Реакторный порошок СВМПЭ с высокими волокнообразующими свойствами, технологией производства которого владеют зарубежные компании Ticona (Германия), DSM (Голландия), Mitsui Petrochemical (Япония), Nippon Petrochemical (Япония), Honeywell (США), а также российские предприятия Институт катализа СО РАН и ООО «Сибур-Томскнефтехим», может быть получен методом суспензионной полимеризации этилена с использованием стереоспецифических катализаторов различного типа. Условия получения СВМПЭ с высокими волокнообразующими свойствами и используемые при его синтезе катализаторы относятся к строго охраняемой коммерческой тайне.

Известны следующие типы катализаторов: хромоорганические на оксидных носителях, металлоценовые и постметаллоценовые, нанесенные титанмагниевые [26-28].

Хромоорганические катализаторы на оксидных носителях применяются компанией Phillips (США) [29], которая также создает каталитические композиции, содержащие, например, компонент катализатора Циглера-Натта и компонент

металлоценового катализатора [30]. В РФ исследования в направлении хромоорганических катализаторов на оксидных носителях проводятся Казанским АО «Оргсинтез» совместно с АО «Пластполимер» [31; 32].

Металлоценовые катализаторы представляют собой каталитическую систему с единым центром полимеризации (соединения переходного металла (Ti, Zr, Hf, Cr) с ароматическим лигандом бисциклопентадиенила).

Постметаллоценовые катализаторы (на основе феноксииминных комплексов циркония, титана и других переходных металлов) являются новейшей разработкой мировой химической отрасли. Данный тип катализаторов характеризуется однородностью активных центров, что существенно расширяет возможности получения СВМПЭ [33-37]. Эти катализаторы, разработанные в 2010-х гг, находятся в настоящее время в стадии освоения. Известно, впрочем, что хромоорганические, металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы сложны в приготовлении. Для их получения необходим синтез уникальных органических соединений переходных металлов и весьма высокая степень очистки компонентов полимеризационной среды.

Классические катализаторы Циглера-Натта (металоорганические соединения металлов I-III групп с соединениями переходных металлов IV-VIII групп), были открыты в 1950-х гг. Опыт работы Института катализа СО РАН показывает, что катализаторами наиболее пригодными для синтеза СВМПЭ волоконной марки являются нанесенные титанмагниево катализаторы (ТМК) Циглера-Натта, содержащие в своем составе активированные хлориды магния с контролируемой морфологией (носитель) и хлориды титана (активный компонент). Разработка методов синтеза носителя ($MgCl_2$) с регулируемой морфологией позволяет при нанесении хлоридов титана получать на его основе ТМК с регулируемым размером частиц и узким распределением частиц по размерам. На данный момент к наиболее эффективным относятся катализаторы типа ИКТ-8-20-ТС, при использовании которых получен СВМПЭ волоконной марки с высоким выходом, высокой молекулярной массой (ММ) (до $5 \cdot 10^6$ г/моль) и узким молекулярно-массовым распределением [38; 39].

В общем виде катализаторы Циглера-Натта представляют собой комплексы галогенидов переходных металлов с алюминийорганическими соединениями: $TiCl_4 + AlCl(C_2H_5)_2$ [40]. Реакция полимеризации этилена происходит с участием обоих металлов, Ti и Al.

Биметаллический комплекс, выполняющий роль активного центра, состоит из координированных производных переходного металла (в основном титана) и алюминия с окружающими их лигандами [41]. Во всех биметаллических комплексах имеется в наличии ионизированная σ -связь металл-углерод (Me-C). При этом алюминийорганические соединения предназначены именно для оптимизации энергии связи Me-C, а также образования в комплексе свободной вакансии, необходимой для координации молекулы мономера [42]. Рост цепи ПЭ на металлоорганических комплексных катализаторах осуществляется по координационно-анионному механизму, который включает две основные стадии: координацию мономера с активным центром и внедрение его по связи Me-C [43]. При координации двойная связь этилена $C=C$ является донором, а атом переходного металла – акцептором электронов. Происходит понижение энергий связей $C=C$ и Me-C, что приводит к беспрепятственному внедрению молекулы мономера по связи «переходный металл – углерод».

Молекулярная и надмолекулярная структура реакторных порошков СВМПЭ. Макромолекулы ПЭНП ($n \cong 1000$) содержат значительное количество боковых ответвлений углеводородных цепей $C_1—C_4$. При получении ПЭВП и СВМПЭ на катализаторах Циглера-Натта реакции изомеризации и обрыва цепи на низкомолекулярных ненасыщенных олигомерах практически не протекают, о чем свидетельствует почти полное отсутствие в составе этих полимеров транс-виниленовых и винилиденовых связей. Макромолекулы СВМПЭ имеют меньшее число боковых и концевых ответвлений CH_3 -групп, чем стандартный ПЭВП. Однако по причине большой ММ возникают затруднения при кристаллизации макромолекул [44], поэтому плотность и степень кристалличности СВМПЭ несколько ниже, по сравнению со стандартным ПЭВП [41].

Таблица 1.1 – Показатели, характеризующие строение полимерной цепи различных видов полиэтилена [45].

| Показатель | ПЭНП | ПЭВП | СВМПЭ |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Молекулярная масса | $8 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^5$ | $8 \cdot 10^4$ — $8 \cdot 10^5$ | $1 \cdot 10^6$ — $1 \cdot 10^7$ |
| Общее число групп CH_3 на 1000 атомов углерода: | 21.6 | 1.5 | 1.0 |
| Число концевых групп CH_3 на 1000 атомов углерода: | 4.5 | 1.5 | 1.0 |
| Этильные ответвления | 14.4 | 1 | – |
| Общее количество двойных связей на 1000 атомов углерода | 0.4—0.6 | 1.1—1.5 | 0.05 |
| в том числе: | | | |
| * винильных двойных связей ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$), % | 17 | 87 | – |
| * винилиденовых двойных связей, % | 71 | 7 | – |
| * транс-виниленовых двойных связей ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$), % | 12 | 6 | – |
| Степень кристалличности, % | 50—65 | 75—90 | 80—85 |
| Плотность, г/см ³ | 0.91—0.93 | 0.95—0.97 | 0.93—0.94 |

Помимо химического и молекулярного строения полимера, его свойства характеризуются способом упаковки макромолекул в пространстве – надмолекулярным строением.

СВМПЭ является гибкоцепным очень легко кристаллизующимся полимером, для которого характерно наличие двух фаз: кристаллической и аморфной. Так называемое частично-кристаллическое состояние обусловлено возникновением зародышей кристаллизации в различных участках полимерной системы в процессе её кристаллизации.

В условиях суспензионной полимеризации этилена, происходящей без растягивающих напряжений, кристаллизация растущих макромолекул осуществляется со складыванием цепей и образованием кристаллитов на складчатых цепях [46]. Складывание цепи осуществляет на участке, включающем 3-4 атома углерода. Известно [47], что кристаллиты на складчатых цепях являются элементарной структурной единицей реакторных порошков СВМПЭ.

Тип и параметры кристаллической решетки определяют обычно по угловому положению рефлексов на большеугловых рентгенограммах полимера, а размеры кристаллитов – по их уширению. Внутри кристаллической фазы углеродные атомы макромолекул СВМПЭ находятся в конформации плоского транс-зигзага. Кристаллические образования преимущественно имеют орторомбическую пространственную решётку с параметрами элементарной ячейки: $a=0.740$ нм, $b=0.493$ нм, $c=0.254$ нм [7; 46]. Из двух макромолекул, звенья которых относятся к одной орторомбической ячейке, одна повернута относительно другой так, что угол между плоскостями их углеродных атомов составляет $\beta=83^\circ$ [48]. Кроме орторомбической элементарной ячейки в СВМПЭ возможно образование гексагональной ячейки ($a=0.480$ нм, $c=0.245$ нм) [48; 49]. Данный тип ячейки может образоваться в условиях одноосной ориентации при повышенной температуре. Гексагональная форма ячейки является наиболее удобной для упаковки цилиндрических частиц, однако в большинстве случаев в ней присутствуют дефекты [48]. Именно по этой причине её обычно обозначают как псевдогексагональную.

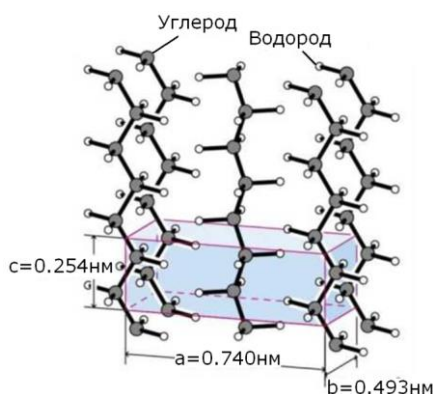


Рисунок 1.2 – Конформация цепи (а) и расположение цепей в кристаллографической ячейке полиэтилена (б); в – проекция решетки на плоскость (а, б) [50].

Возможные механические воздействия на формирующуюся при синтезе порошка СВМПЭ надмолекулярную структуру могут привести к переходу кристаллитов из орторомбической фазы в моноклинную ($a=0.809$ нм, $b=0.253$ нм, $c=0.479$ нм, $\beta=107,9^\circ$) или триклинную [46; 51]. Моноклинная и триклинная фазы стабильны только под напряжением и наблюдаются в реакторных порошках,

синтезированных при низкой температуре, а при температуре $\geq 100^\circ\text{C}$ вновь переходят в орторомбическую.

Кристаллиты с орторомбической, моноклинной и триклинной пространственной симметрией характеризуются 3D дальним трансляционным порядком в расположении цепей и звеньев макромолекул. Псевдогексагональная ячейка характеризуется 2D дальним трансляционным порядком в упаковке цепей и 1D ближним порядком в направлении осей макромолекул. Данные мезоморфные структуры называются кондис-кристаллами или колончатými мезофазами [52].

Доля некристаллической (аморфной) составляющей СВМПЭ может достигать 50%. Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показано, что размеры неупорядоченных областей могут сильно варьироваться в зависимости от условий кристаллизации [53]. Неупорядоченные области, заключённые между соседними кристаллитами на складчатых цепях, включают регулярные складки полимерных цепей, примыкающие к торцам кристаллитов, проходные цепи, а также длинные нерегулярные петли и концы макромолекул [53; 54].

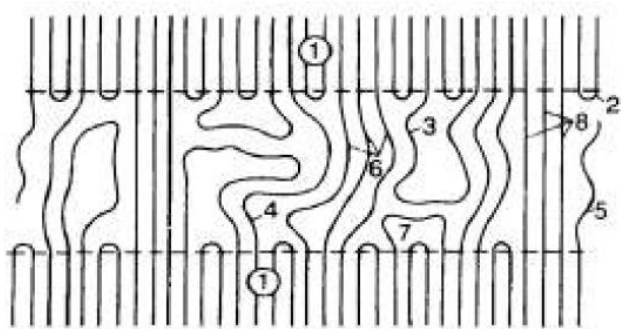


Рисунок 1.3 – Строение неупорядоченной области полиэтилена [52].
1 – кристаллический сердечник; 2 – регулярная складка; 3, 7 – нерегулярные складки с разной степенью свернутости (свободные петли); 4, 6 – проходные ненапрянутые молекулы с разной степенью свернутости; 5 – конец молекулы; 8 – напряженные проходные молекулы.

Соседние кристаллиты связаны большим количеством проходных цепей. Плотность аморфной фазы в неориентированном ПЭ меньше плотности кристаллической фазы на $\sim 15\%$ [54; 55].

При синтезе порошка СВМПЭ возможно возникновение растягивающих напряжений, которые приводят к выпрямлению части проходных цепей с образованием микрофибрилл – основной морфологической формы ориентационного надмолекулярного порядка. По длине в микрофибрилле чередуются кристаллические и неупорядоченные участки, возникающие при

перестроении исходной надмолекулярной структуры [56]. Расстояние от одного кристаллита до начала другого составляет так называемый большой период, величина которого рассчитывается из углового положения малоуглового рефлекса по формуле Вульфа-Брэгга.

Морфология реакторных порошков СВМПЭ. Реакторные порошки (РП) СВМПЭ – высокопористые частицы со специфической гетероструктурой, обуславливающей их уникальные деформационные свойства. Частицы РП состоят из образований малых размеров, похожих на зёрна (0.2 – 0.5 мкм), между которыми находятся пустоты. Зёрна обладают нанопористой структурой и связаны между собой фибриллярными тяжами (рис. 1.4) [57]. Установлено, что нанопоры имеют поперечные размеры от 1 до 5 нм при значительно большей длине, т.е. зёрна пронизаны наноканалами, уходящими вглубь зерна и торцами, выходящими на его поверхность. При переплавке РП или растворении поры исчезают [58].

Волокнообразующие способности РП СВМПЭ, которые характеризуются их склонностью к образованию однородного (гомогенного) прядильного раствора, стабильностью процессов формования и ориентационного вытягивания гель-волокон, а также высокой прочностью вытянутых образцов, во многом определяются их строением и свойствами.

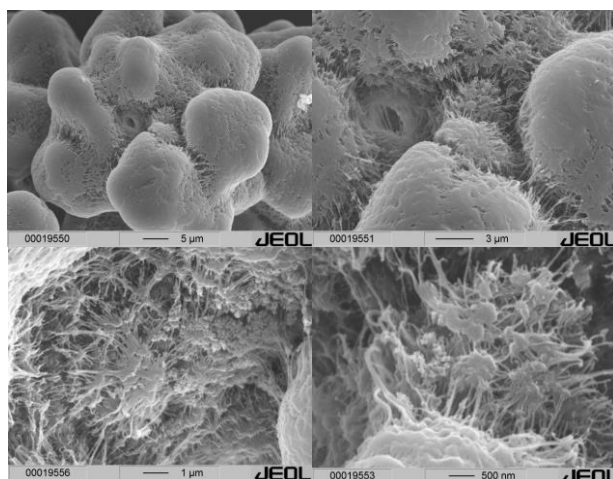


Рисунок 1.4 – Микрофотографии РП СВМПЭ с различной длиной фибриллярных тяжей, полученные методом СЭМ [58].

Морфология РП зависит от типа катализатора, размера его частиц, условий полимеризации этилена и выхода СВМПЭ на грамм катализатора. В процессе синтеза СВМПЭ на каждой частице катализатора возникает множество

агрегированных глобул, которым соответствует тонкая пластинчатая структура кристаллитов на складчатых цепях, а фибриллы (фибриллярные тяжи) объединяют агрегаты, сформированные из глобул, в единое для каждой полимерной частицы сетчатое образование. Причина образования фибрилл связана, как показано в работе [59], с действием растягивающих напряжений, которые возникают в процессе роста полимерной оболочки вокруг частицы катализатора.

Методом СЭМ установлено, что порошки СВМПЭ могут иметь глобулярное, червеподобное, глобулярно-фибриллярное или преимущественно фибриллярное строение (рис. 1.5. I) [60; 61]. Согласно экспериментальным данным [60; 61] наиболее высокой склонностью к волокнообразованию обладают порошки СВМПЭ со слабофибриллярным строением (рис. 1.5, А), размер частиц которых находится в интервале 60 – 90 мкм [62].

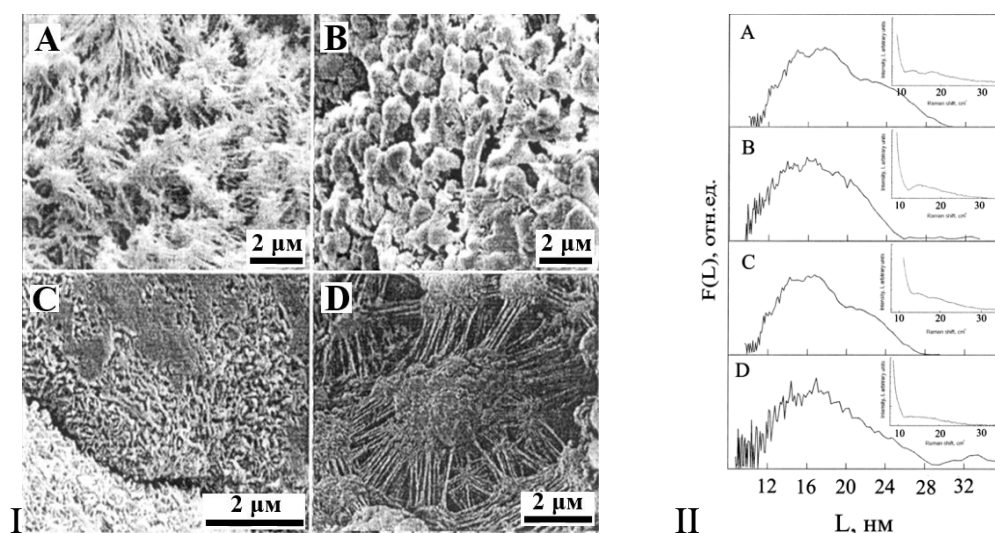


Рисунок 1.5 – Электронные микрофотографии (I) и функции распределения ВСЦ по длинам (II) в реакторных порошках СВМПЭ с различной морфологией [60; 61; 63].

Рост количества и размера фибрилл в порошке приводит к ухудшению волокнообразующих свойств СВМПЭ, то есть полимеры, в которых фибриллярная морфология подавляет глобулярную и становится доминирующей, склонности к волокнообразованию не проявляют (рис. 1.5, D). Низкие волокнообразующие способности характерны также для порошков с червеподобной морфологией (рис. 1.5, C), а полное их отсутствие – для порошков с уплотненной глобулярной морфологией, полученных при высокой (> 65 °C) температуре полимеризации этилена (рис. 1.5, B).

Микроскопическая идентификация порошков СВМПЭ полностью соответствует данным низкочастотной спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [60; 63]. Рассчитанные из спектров КР среднечисловые функции распределения выпрямленных сегментов цепей (ВСЦ) по длинам $F(L)$ обнаруживают для порошков со смешанной глобулярно-фибрилярной морфологией бимодальное распределение ВСЦ по длинам, а с глобулярной – мономодальное (рис. 1.5.П). Положение основного пика функции $F(L)$ при 16-17 нм практически совпадает с длиной складки кристаллитов, формирующих пластинчатую структуру глобул, а дополнительного пика – с длиной ВСЦ, входящих в состав фибрилл. Чем больше протяженность фибрилл, тем значительнее сдвиг дополнительного пика в сторону длинных ВСЦ.

1.2.2. Получение волокон СВМПЭ методом гель-формования

Особенностью метода гель-формования является использование большого объема углеводородного растворителя, необходимого для приготовления полуразбавленного прядильного раствора СВМПЭ. Основу метода составляет способность горячих прядильных струй, вытекающих из отверстий фильеры, переходить при охлаждении в состояние эластичного твердого тела – геля, который имеет такую же, как исходный раствор концентрацию полимера, но обладает устойчивостью формы и не проявляет склонности к вязкому течению. При этом превращение жидких струй в твердое гель-волокно происходит не за счет испарения растворителя, а вследствие кристаллизации полимера. Полученный гель представляет собой наполненную растворителем сетчатую систему, узлами которой являются кристаллиты на складчатых цепях, связанные незакристаллизованными участками макромолекул [64]. В процессе ориентационного вытягивания кристаллиты на складчатых цепях, формирующие узлы полимерного каркаса геля, преобразуются в систему кристаллитов на выпрямленных цепях, ориентированных вдоль оси растяжения волокна. Степень кристалличности высокоориентированного волокна, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, может достигать 95 %, что выше,

чем у монокристаллов, выращенных из разбавленных растворов полиэтилена и всех других кристаллических полимеров.

Следует отметить, что в качестве способа, альтернативного методу гелеформования, некоторыми исследователями [65-67] предлагается способ твердофазного формования, отвергающий применение растворителя и основанный на прессовании исходных реакторных порошков СВМПЭ в тонкие ленты с последующим ориентационным вытягиванием полученных заготовок в узкие пленочные нити. Выяснилось, впрочем, что указанный способ на сегодняшний день пока уступает методу гелеформования, так как отличается высокой прецизионностью, сложным аппаратным оформлением, нестабильностью и требует применения порошков СВМПЭ с очень узким молекулярно-массовым распределением, синтез которых возможен лишь при использовании сложных в приготовлении постметаллоценовых катализаторов. К тому же средняя прочность пленочных нитей не превышает, как правило, 200-230 сН/текс, что для армирования современных волоконно-композитных материалов недостаточно.

Известно, что компания DSM (лидер в производстве высокопрочных волокон СВМПЭ) имеет небольшую опытную установку по получению пленочных нитей, но ее расширения не планирует. В то же время указанная компания вложила, начиная с 2010 г. в расширение производства волокон СВМПЭ, получаемых методом геле-технологии, более 450 млн. долл. США.

Столь явное предпочтение, отданное полиэтиленовым волокнам, полученным методом гелеформования, совпадает с результатами проведенных патентных исследований, согласно которым более 20-ти компаний (фирм) в Японии, Китае, США, Голландии и некоторых других странах проводят работы, связанные с усовершенствованием метода гелеформования и получением волокон более высокого качества. При этом, несмотря на разнообразие предложенных и реализованных вариантов технологического и аппаратного оформления процесса, общая схема получения волокон из СВМПЭ по методу гелеформования включает несколько принципиальных (базовых) стадий:

- 1) приготовление катализатора и синтез порошка СВМПЭ волоконной марки;

- 2) растворение реакторного порошка СВМПЭ в углеводородном растворителе при повышенной температуре и интенсивном перемешивании;
- 3) дозирование раствора СВМПЭ через отверстия фильтры с последующим резким охлаждением горячих прядильных струй в формовочной ванне, что сопровождается фазовым разделением системы и образованием «мокрого» (содержащей растворитель) гель-волокна;
- 4) удаление растворителя из свежесформованного или предварительно вытянутого гель-волокна;
- 5) ориентационное термовытягивание мокрого или сухого волокна (ксерогеля) до высоких значений ориентационного удлинения.

Следует учитывать, что аппаратное и технологическое оформление процесса производства высокопрочных полиэтиленовых волокон по методу гелеформования является строго охраняемым достоянием всего лишь нескольких крупных зарубежных компаний: DSM Dyneema (Голландия, США); Honeywell Int. Inc. (США); Toyobo Co. Ltd. (Япония). При этом публикации об условиях получения исходного волокнообразующего полимера, закономерностях изменения структуры и свойств полупродуктов на различных стадиях производства высокопрочных волокон, а уж тем более систематические исследования, касающиеся аппаратного и технологического оформления процесса, в литературе отсутствуют. В этой связи основным информационным материалом для выбора направлений предстоящих исследований становятся проверенные на практике отечественные разработки.

1.2.3. Растворение реакторных порошков СВМПЭ

Из-за высокой ММ и низкой сегментальной подвижности СВМПЭ при обычных условиях не растворяется, а лишь впитывает в себя растворитель через открытые поры полимерного порошка за счет сил капиллярного взаимодействия [68; 69].

Растворение начинается только после нагревания суспензии порошка в растворителе до температуры выше температуры плавления полимера. В

результате плавления и перехода системы в состояние высоковязкой эластичной эмульсии подвижность молекул возрастает, и происходит проникновение растворителя в полимер. Поверхность каждой частицы полимерного порошка при этом набухает, формируя наружный слой вязкого концентрированного раствора [70]. С целью разбавления наружных слоёв до более низкой концентрации применяют различные размешивающие устройства, которые обеспечивают срыв поверхностных слоёв набухшего полимера конвекционными потоками растворителя. Поверхность полимера постоянно обновляется, способствуя формированию и срыву всё новых и новых набухших слоёв, вплоть до образования гомогенного прядильного раствора [60].

В качестве растворителей могут быть использованы легколетучие или нелетучие растворители [71; 72]. К первому типу относится н-ксилол, декалин, дихлорбензол, керосин и некоторые другие углеводороды, а ко второму – минеральные масла на основе парафинов и нафтен. Легколетучие растворители обладают значительной способностью к испарению и легко удаляются из сформованного волокна, что ведёт, впрочем, к потере части растворителя из-за сложности герметизации производственной линии и сильно удорожает конечную стоимость продукции. Кроме того, легколетучие растворители опасны для здоровья окружающих и обладают повышенной пожароопасностью [73].

В настоящее время приоритет в выборе растворителей отдан безопасным нелетучим растворителям, например, вазелиновому маслу (ВМ). При этом отсутствие летучести растворителя несколько осложняет получение волокон СВМПЭ, требуя введения в процесс дополнительных операций по удалению и регенерации растворителя. Основная часть нелетучего растворителя удаляется из гель-волокна вследствие отжима при ориентационном вытягивании, что позволяет оперативно осуществить его очистку и направлять на повторное использование. Данное обстоятельство обеспечивает значительное снижение себестоимости готового волокна. Последующее удаление остаточного растворителя из ориентированного гель-волокна может осуществляться методом экстракции н-

гексаном в полностью герметичной системе, работающей по принципу аппарата Сокслета [74].

1.2.4. Формование и факторы, влияющие на свойства сформованных гель-волокон

В процессе формования струи горячего прядильного раствора СВМПЭ, выдавленные из отверстий фильеры, проходят тонкую (≤ 10 мм) воздушную прослойку [75, 76] и поступают в ванну с охлаждающей жидкостью, в качестве которой предлагается использовать воду, жидкие углеводороды или нелетучий растворитель реакторного порошка – ВМ [77]. В результате охлаждения до температуры ниже температуры кристаллизации СВМПЭ жидкие прядильные струи претерпевают фазовый распад и переходят в состояние эластичного твердого тела – геля [78].

Переход жидких прядильных струй в гелеобразное состояние является для СВМПЭ типичным проявлением кристаллизации [79]. Полученный гель представляет собой наполненную растворителем пространственную сетку из макромолекул СВМПЭ, узлами которой являются кристаллиты на складчатых цепях (ламели), связанные друг с другом проходными отрезками макромолекул [79-81]. Степень кристалличности полимерного каркаса геля уменьшается по мере роста концентрации СВМПЭ в растворе [82].

Методом ИК-спектроскопии было установлено, что гели на основе слабоконцентрированных растворов СВМПЭ имеют физическую сетку с узлами, образованными кристаллитами на складчатых цепях [83], что соответствует модели строения физического геля Келлера (рис. 1.6) [84].



Рисунок 1.6 – Модель пространственной сетки геля из СВМПЭ (а); модель строения физического геля Келлера (б) [83; 84].

Кристаллические узлы в сетке геля имеют вид пластинчатых кристаллитов на складчатых цепях (рис. 1.7, А) [81; 85; 86].

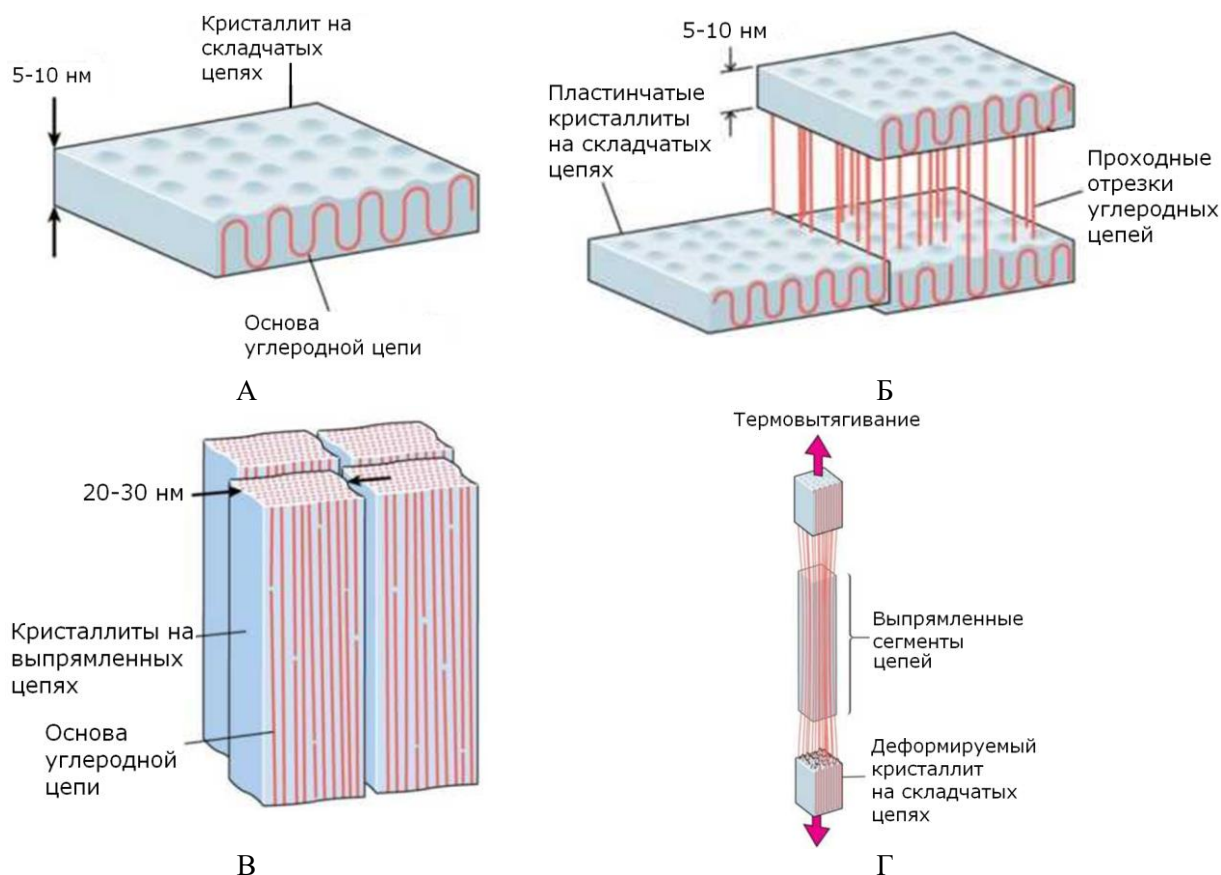


Рисунок 1.7 – Кристаллиты на складчатых цепях (А); структура ксерогеля (Б); выпрямленные сегменты цепей (В); термовытягивание геля-волокна или ксерогеля (Г) [50].

Ксерогель, полученный после удаления растворителя из геля, приобретает фиксированную сетчатую структуру, узлами которой являются кристаллиты на складчатых цепях, связанные друг с другом проходными цепями. На этапе формирования геля-волокон из геля кластеры пластинчатых кристаллитов образуют копланарную структуру (структура типа сэндвич) (рис. 1.7, Б). На этом этапе происходит удаление небольшого количества растворителя. На следующем этапе горячей вытяжки деформация пластинчатых кристаллитов со складчатой цепью приводит к образованию макроконформации с выпрямленными сегментами цепей (рис. 1.7, В), выравнивая главную углеродную цепь с осью волокна (рис. 1.7, Г). При этом диаметр волокна уменьшается, и происходит удаление значительного количества растворителя [81; 85; 86].

Свойства сформованного гель-волокна существенно зависят от реологической предыстории раствора [87]. В тех случаях, когда раствор СВМПЭ перед формованием интенсивно перемешивается или подвергается сильной сдвиговой деформации, гель состоит из перепутанных фибриллярных образований, известных под названием шиш-кебаб [88]. В состав шиш-кебаба входит фибриллярный хребет (шиш), состоящий, в основном, из макромолекул в выпрямленной конформации, и кристаллиты на складчатых цепях (кебабы), расположенные вдоль его оси. Экспериментально установлено [89], что шиш-кебабная морфология неблагоприятна для последующего вытягивания гель-волокон. Прилагаемая к волокну нагрузка в значительной мере воспринимается макромолекулами, входящими в состав фибрилл. Передача растягивающего усилия на кристаллиты на складчатых цепях становится по этой причине затруднительной, а процесс вытягивания микронеоднородным. С целью предотвращения формирования шиш-кебабов гель необходимо получать из спокойных, термостатированных при высокой температуре растворов. Узлами сетки геля, полученного в таких условиях, являются пластинчатые кристаллы, имеющие складчатую упаковку полимерных цепей. Толщина сформировавшихся в геле кристаллических пластин составляет ~ 5 нм, а их поперечные размеры изменяются от 12 до 47 нм [1; 60].

На склонность гель-волокон к многократному ориентационному вытягиванию влияет также строение ее неупорядоченных (некристаллических) областей, которые являются местом сосредоточения различного рода дефектов (зацеплений, концов цепей и др.). С помощью метода динамических реологических испытаний показано, что средняя ММ отрезка цепи заключенного между двумя соседними кристаллическими узлами геля зависит от числа флуктационных зацеплений каждой растворённой макромолекулы СВМПЭ с соседними в исходном прядильном растворе [90-92]. Рост числа флуктационных зацеплений в исходном растворе сопровождается увеличением концентрации пойманных зацеплений в неупорядоченной фазе полимерного каркаса геля. Это приводит к повышению суммарной ММ отрезков цепей, соединяющих между собой два

соседних кристаллических узла геля, а также к снижению предельной кратности вытягивания гель-волокон [93; 94]. Управляя числом флуктуационных зацеплений посредством применения полимеров различной ММ или регулирования концентрации СВМПЭ в растворе становится возможным направленно изменять предельно допустимую (предразрывную) кратность вытягивания, а, следовательно, и упруго-прочностные показатели волокон.

Данные о зависимости предельной кратности вытягивания гель-волокон от концентрации прядильного раствора и ММ полимера позволяют утверждать, что распрямлению при одноосной деформации подвергаются те участки цепей СВМПЭ, которые входят, в основном, в состав кристаллитов на складчатых цепях, формирующих узлы пространственной сетки геля, и находятся между соседними «пойманными» зацеплениями (переплетениями) макромолекул [95]. С ростом концентрации и/или ММ полимера число зацеплений между макромолекулами увеличивается, а способность цепей складываться при кристаллизации и распрямляться при растяжении уменьшается [96].

Способность кристаллических узлов геля на складчатых цепях распрямляться при одноосной деформации во многом зависит от строения реакторных порошков СВМПЭ. Методом низкочастотной спектроскопии КР показано [97], что из порошков СВМПЭ с глобулярной или червеподобной морфологией образуются гели с мономодальными функциями распределения выпрямленных сегментов цепей по длинам. В то же время из порошков со смешанной глобулярно-фибриллярной морфологией образуются гели с бимодальной функцией распределения ВСЦ по длинам.

Наличие мономодальной функции означает, что жесткие (прямоцепные) связи между кристаллитами на складчатых цепях, формирующими узлы геля, отсутствуют или же весьма редкие. Кристаллические узлы соединены между собой свернутыми отрезками макромолекул различной длины. Это приводит к тому, что прилагаемая к сформованному гель-волокну растягивающая нагрузка концентрируется на малом количестве наиболее коротких проходных цепей, способствуя их быстрому последовательному разрыву. Сколь-нибудь эффективное

распрямление кристаллитов на складчатых цепях, обеспечивающее получение прочных волокон, в этом случае реализовать невозможно.

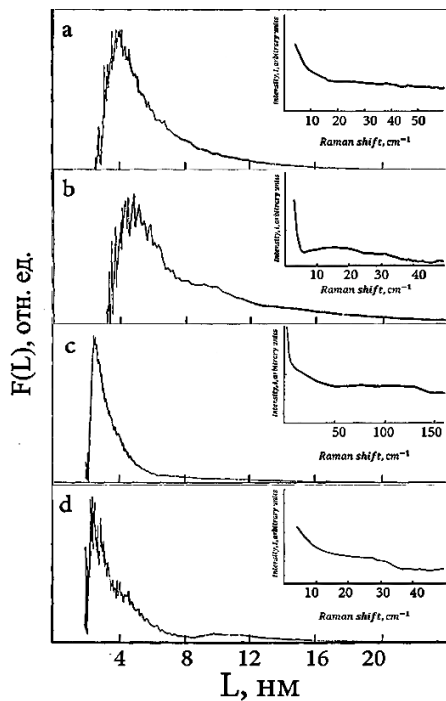


Рисунок 1.8 – Спектры КР и функции распределения ВСЦ по длинам в гелях, приготовленных из реакторных порошков СВМПЭ с различной предысторией: а – гель получен охлаждением 3 % раствора порошка СВМПЭ, микрофотография и условия синтеза которого представлены на рис. 1.5 А; б – на рис. 1.5 В; с – на рис. 1.5 С; d – на рис. 1.5 Д [97].

В гелях с бимодальной функцией $F(L)$ равнодлинные протяжённые выпрямленные сегменты цепей, находящиеся в неупорядоченной фазе геля, повышают жёсткость сцепления соседних кристаллических узлов друг с другом. Это обеспечивает передачу внешней растягивающей нагрузки от одного кристаллического узла геля к другому, способствуя синхронизации распада их складок в зоне микрошеек.

Экспериментально доказано [97], что только те гели (изотропные гель-волокна), которые имеют бимодальную функцию $F(L)$, обладают способностью к многократному ориентационному вытягиванию и упрочнению.

1.2.5. Способы удаления растворителя из гель-волокон

Переработка гель-волокна в готовый сверхпрочный продукт предполагает удаление из нее растворителя. При этом способы удаления растворителя бывают различными. Значительная часть растворителя удаляется в процессе ориентационного вытягивания за счёт отжима при уменьшении поперечного сечения волокна [98]. Более глубокое извлечение основано на использовании других, специально разработанных способов, технологическое и аппаратное оформление которых зависит, в основном, от свойств используемого растворителя. Известно [4; 5], например, что на первых этапах отработки опытной технологии компания «DSM Дунеета» использовала летучий растворитель СВМПЭ – декалин.

Его удаление из сформованного гель-волокна происходило в результате отжима и испарения на стадии ориентационного термовытягивания волокна [4; 5]. Удаление всего или части летучего растворителя может осуществляться также за счёт введения отдельной стадии – выпаривания [99; 100] или испарения растворителя при воздействии на волокно газовых потоков в процессе её ориентационного термовытягивания [71]. После конденсации выпаренный или выделенный из газовых потоков растворитель (выход до 90%) может использоваться повторно. Известно, впрочем, что летучие растворители сколь-нибудь широкого практического распространения не получили, что объясняется их высокой стоимостью, а также серьезными осложнениями по обеспечению экологической и/или пожарной безопасности [60].

В настоящее время приоритетными для промышленного применения являются нетоксичные нелетучие парафиновые растворители, например, медицинское вазелиновое масло, качественный состав которого представлен смесью $C_{10} - C_{15}$ жидких парафиновых и нафтеновых углеводородов, имеющих температуру начала кипения значительно более высокую ($\geq 360^\circ\text{C}$), чем температура растворения СВМПЭ ($170-180^\circ\text{C}$) [101].

В связи с полным отсутствием летучести при температурах до 300°C , глубокое извлечение парафинового растворителя (ВМ) из гель-волокон возможно только методом жидкостной экстракции. В качестве экстрагентов предлагается использовать легколетучие растворители (гексан, гептан, диоксан и др.) или их смеси (бензины, нефрасы), а также галогенированные углеводороды (трихлортрифторэтан, дихлорметан) и некоторые другие соединения [102; 103]. В работе [104] представлены данные математического анализа процесса двойной диффузии между растворителем СВМПЭ и экстрагентом, где в качестве оптимального экстрагента выбран дихлорметан.

Экстракция в системе твердое тело – жидкость предполагает, как известно [105] диффузионное извлечение необходимого вещества из пористого твердого тела с помощью жидкого экстрагента. В нашем случае процесс экстракции заключается в том, что экстрагент, например, н-гексан, проникая в поры и

межкристаллитные аморфные прослойки фибрилл ориентированных гель-волокон, растворяет извлекаемый компонент – ВМ. Перешедшие в раствор молекулы масла диффундируют при этом вначале к поверхности волокна, а затем в основную массу жидкого экстрагента.

Отмечается, что экстракция ВМ из волокна может происходить на различных этапах технологического процесса [4; 99; 106]. Известен, например, способ [107; 108], когда сформованное гель-волокно сразу же проходит стадию экстракции ВМ, затем сушку от летучего экстрагента и лишь после этого подается в виде ксерогеля (сухого геля) на операцию ориентационного вытягивания. Использование ксерогеля позволяет увеличить температуру вытягивания волокна, так как температура плавления кристаллитов СВМПЭ в отсутствие растворителя повышается [60; 109]. Согласно другому способу [110] гель-волокно подается на стадию экстракции масла и сушку от экстрагента не сразу, а после операции предварительного вытягивания и лишь затем поступает в виде ксерогеля на этап дополнительного ориентационного вытягивания. С целью рационализации технологического процесса предварительное вытягивание совмещают иногда с частичной отмывкой волокон от растворителя [4; 111]. Непрерывный процесс экстрагирования использует технологию трёхмерной ультразвуковой вибрационной экстракции, что ускоряет извлечение растворителя. Осушение волокна от экстрагента производится при этом его принудительной обдувкой в аппарате типа короба или коридора [112; 113].

Из предложенных в патентной литературе способов непрерывной экстракции предпочтение отдано противоточным процессам [114], где извлечение углеводородного растворителя проводится из группы параллельных друг другу волокон, движущихся навстречу потока экстрагента со сравнительно небольшой скоростью (~3-5 м/мин). При этом способ непрерывной экстракции ВМ из пористого гель-волокна выглядит труднореализуемым и малоприспособленным для глубокого извлечения масла. По этой причине при разработке отечественного процесса экстракции предпочтение отдано периодическому способу, который должен быть, впрочем, столь же производительным как непрерывный.

1.2.6. Ориентационное вытягивание и упрочнение волокон

Гель-волокно, сформованное из раствора СВМПЭ, изотропно и обладает низкими упруго-прочностными показателями. Высокий уровень прочностных показателей волокно приобретает при ориентационном вытягивании, в процессе которого оси макромолекул полимера располагаются вдоль оси ориентации волокна во всем объеме материала [115].

Ориентационное вытягивание гель-волокна, происходящее под действием внешней растягивающей силы, начинается с высокоэластической деформации (распрямления) участков макромолекул, связывающих друг с другом соседние кристаллические узлы пространственной сетки геля. После их распрямления при кратности вытяжки $\lambda \leq (3-6)$ растягивающее усилие передается на кристаллические узлы, которые за счет вращения и скольжения кристаллических пластин принимают форму удлинённых лент (протяжённых агрегатов кристаллитов) частично ориентированных вдоль оси вытягивания волокна [116].

При дальнейшем вытягивании $\lambda > 6$ и повышении температуры КСЦ, формирующие кристаллические узлы геля, частично разрушаются [117]. Часть молекулярных сегментов переходит при этом из упорядоченного состояния в аморфное (высокоэластическое), а часть остается в составе неразрушенных КСЦ. Процесс распада КСЦ, сопровождающийся возникновением множества статистически распределённых по образцу микрошеек, приводит к образованию фибриллярного материала [118], способствующего упрочнению волокна.

1.2.7. Изменение молекулярного и надмолекулярного строения СВМПЭ в процессе ориентационного вытягивания

Рост прочности волокон из геля или ксерогеля СВМПЭ в процессе ориентационного вытягивания обусловлен направленным изменением молекулярного и надмолекулярного строения полимера [1; 60]. Сведения о строении и свойствах СВМПЭ на различных этапах его переработки в

высокопрочное волокно можно получить с помощью физико-химических методов исследования.

Методом низкочастотной спектроскопии КР показано [119], что в процессе вытягивания гель-волокна на границе раздела происходит формирование жесткой аморфной фазы между кристаллическими и стабильно аморфными областями фибрилл, которая заполнена как выпрямленными, так и свернутыми сегментами цепей. При этом выпрямленные сегменты цепей (ВСЦ), входящие в состав жесткой аморфной фазы, оказываются встроенными в кристаллиты вытянутого волокна.

Обнаружено, что рост протяженности жесткой аморфной фазы, происходящий в процессе ориентационного вытягивания, сопровождается увеличением прочности и модуля упругости волокон.

Сведения об изменении конформационного состава и степени ориентации макромолекул СВМПЭ, полученные методом Фурье-ИК спектроскопии, указывают, что с ростом кратности вытягивания волокна происходит снижение концентрации свернутых GG и GTG-конформеров, и осуществляется их переход из аморфной фазы в кристаллическую за счёт преобразования в выпрямленные T-конформеры. Также наблюдается постепенный рост степени молекулярной ориентации конформеров, который рассчитывается по значению дихроичного отношения [1; 60].

Из фоторентгенограмм, зарегистрированных в больших углах дифракции (рис. 1.9), следует, что до начала распада кристаллитов на складчатых цепях (КСЦ) и формирования микрофибрилл ($\lambda \leq 6$) материал остается изотропным. Об этом свидетельствует равномерное распределение интенсивности по дебаевским кольцам с типичной для кристаллической фазы ПЭ орторомбической решеткой. При средних кратностях растяжения ($6 \leq \lambda \leq 32$) картина рассеяния резко меняется и становится типичной для системы с хорошо выраженной C-осевой текстурой и регулярным чередованием кристаллических и аморфных областей вдоль оси микрофибрилл. Переход полимерной системы в область высоких кратностей растяжения ($40 < \lambda < 85$) сопровождается дальнейшей эволюцией ее строения и приводит к докристаллизации аморфных прослоек внутри микрофибрилл [2; 120].

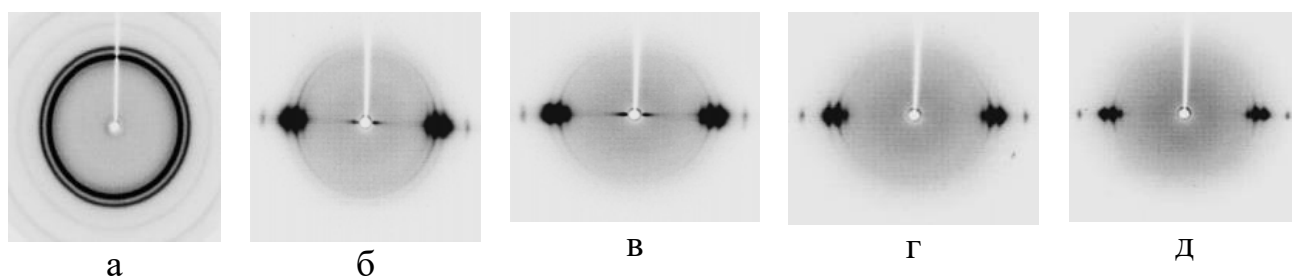


Рисунок 1.9 – Фоторентгенограммы волокон СВМПЭ, зарегистрированные в больших углах дифракции для образцов с кратностью вытягивания: 1.9 (а); 18.0 (б); 31.0 (в); 41.0 (г); 85.0 (д). Ось волокна направлена вертикально [120].

Рентгеновская степень кристалличности на завершающем этапе вытяжки достигает 79 %. Степень кристалличности образцов волокон, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), также повышается [1; 60; 121] и составляет для предельно вытянутого образца ($\lambda=85$) 95%. Подтверждается, что при высоких кратностях вытягивания кристаллическая фаза внутри микрофибрилл приобретает сплошность путем полного поглощения аморфных прослоек.

В то же время, кристаллические области, образовавшиеся на месте бывших аморфных прослоек микрофибрилл, по-прежнему остаются зоной скопления различного рода дефектов, вытесняемых совершенными кристаллами на поверхность. При этом рентгеновский метод воспринимает указанные области как неупорядоченные, а метод калориметрии как дефектный кристалл. Доля паракристаллической фазы в предельно вытянутом волокне достигает 15% [1; 61].

Именно паракристаллические области, образовавшиеся на месте бывших аморфных прослоек, следует признать ответственными за прочностные свойства высокоориентированных волокон, поскольку число выпрямленных отрезков макромолекул в поперечном сечении паракристаллических областей на 15-20% меньше, чем в кристаллите [61].

Таким образом, процесс упрочнения сводится в первую очередь к росту числа выпрямленных проходных цепей и приближению строения межкристаллитных аморфных прослоек к строению кристаллита на выпрямленных цепях. Обязательным является также повышение степени ориентации макромолекул вдоль оси растяжения и рост степени кристалличности волокон.

1.3. Методы изучения строения и свойств волокон

Для изучения волокон используются спектроскопические методы: **Фурье-ИК-спектроскопия (ИКС)** и **спектроскопия комбинационного (рамановского) рассеяния (КР)**, которые представляют собой методы исследования колебательных спектров полимеров. Методы ИКС и КР являются взаимодополняющими: в ИК спектрах проявляются антисимметричные колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента, а в КР спектрах – симметричные, связанные с изменением поляризуемости молекул. ИКС с Фурье-преобразованием является методом изучения химических реакций, кинетических изменений и структурного порядка полимеров. Спектроскопия КР, в которой также применяется преобразование Фурье, используется для изучения конфигурации и конформации цепей гомо- и сополимеров, полимерных кристаллов, ориентации молекулярных цепей в аморфных и кристаллических областях полимера и т.д. [122].

Разновидностью метода ИКС является **метод нарушенного полного отражения (НПВО)**. Метод основан на отражении пучка на границе раздела двух фаз: фазы кристалла НПВО с относительно высоким показателем преломления и фазы исследуемого образца с более низким показателем преломления.

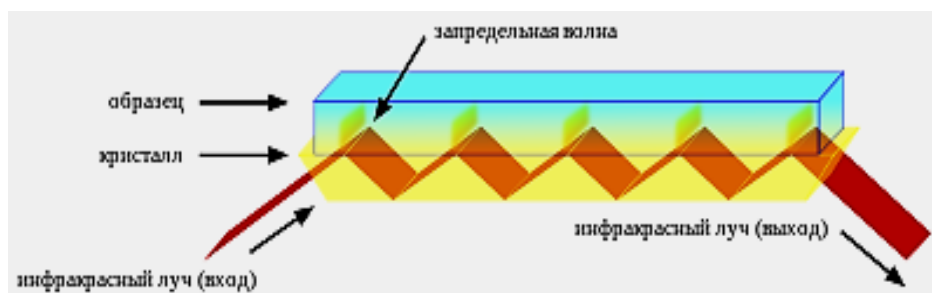


Рисунок 1.10 – Оптический путь ИК излучения в кристалле НПВО [123].

Если пучок излучения падает на плоскость образца под углом падения больше критического, то наблюдается практически полное отражение пучка от поверхности образца. На самом деле излучение на небольшую глубину проникает в фазу образца, где частично поглощается. При последующих попаданиях того же пучка света на образец это явление повторяется, и в результате получается некое подобие спектра поглощения. Наблюдаемые частоты поглощённого излучения

будут совпадать с частотами, получаемыми в ИК спектроскопии пропускания [122].

С целью изучения надмолекулярного строения полимеров применяют *метод рентгеновской дифракции*, позволяющий рассматривать кристаллическую решётку как систему различных плоскостей, проходящих через атомы решётки. Исследование строения ориентированных волокон полимеров осуществляют с помощью метода Дебая-Шеррера, который характеризуется образованием на рентгенограмме текстуры в виде колец (для неориентированного волокна), дуг большой или малой длины (для частично ориентированного), точечной (для предельно ориентированных). По точечным рентгенограммам определяют тип и параметры элементарной кристаллографической ячейки в трёх перпендикулярных друг к другу направлениях (a , b , c) и период идентичности в каждом направлении. Период идентичности характеризуется расстоянием между соседними семействами плоскостей, связанных между собой миллеровскими индексами (h , k , l). Определение размеров элементарной кристаллографической ячейки (до 2 нм) называется малым периодом и является важным параметром, характеризующим размеры наименьшего структурного элемента, из которого состоит кристаллическое тело. Определение размеров элементарной кристаллографической ячейки осуществляется при дифракции рентгеновских лучей в больших углах, что, позволяет проводить идентификацию полимерных кристаллов и определять их совершенство. Используется при определении рентгеновской степени кристалличности. Особый тип упорядоченности, характерный для полимеров, связан с чередованием аморфных и кристаллических областей. Данный тип образован двумя типами периодичности структуры, характеризуется размерами в несколько десятков нанометров и называется большим периодом. Для определения характеристик таких структур используют метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Метод позволяет определять размеры кристаллитов на складчатых цепях, сферолитов, поры и субмикроскопические трещины, проводить анализ размеров и формы частиц в растворах [124].

Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет получать важные сведения при исследовании надмолекулярной структуры полимеров и композитных материалов. Метод ДСК предоставляет информацию о температурах и теплоте фазовых переходов (плавления, кристаллизации, стеклования), термодинамике и кинетике химических реакций, химическом составе, чистоте, термической и окислительной стабильности различных материалов и т. д. Метод основан на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону как функция температуры или времени при нагревании образцов в соответствии с определенной программой в заданной газовой атмосфере.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий может быть использован для анализа совершенства кристаллической структуры, позволяя проводить наблюдения за подвижностью цепей макромолекул. Регистрируя резонанс протонов, условием возникновения которого является выполнение соотношения $\nu = (\mu / h) \cdot H$, где ν – частота радиоволн; μ – магнитный момент ядра; $I = 1/2$ – спиновое число протона; h – постоянная Планка; H – магнитное поле, в котором находится протон [125]. Параметр H складывается из внешнего строго однородного поля H_0 , одинакового для всех протонов, и дополнительного поля, созданного соседними протонами, которое значительно меньше H_0 . Для разных ядер дополнительные (внутренние) поля различны, причем статистически число ядер, для которых дополнительные поля имеют знаки (+) и (-), равно между собой. Вследствие этого спектр ЯМР оказывается симметрично размытым относительно H_0 . Если в образце присутствуют области с интенсивным среднемасштабным сегментальным движением отрезков макромолекул, то в спектре ЯМР, наряду с широкой компонентой, связанной с неподвижными, например, кристаллическими или застеклованными аморфными областями, будет присутствовать узкая компонента, площадь которой пропорциональна массовой доле микрообластей, находящихся при данных внешних условиях в незастеклованном (высокоэластическом) состоянии.

В качестве методов анализа различных дефектов волокон (пор и субмикроскопических трещин) используются методы конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), гравиметрический анализ и методы определения пористости.

Метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) – разновидность световой оптической микроскопии, обладающей значительным контрастом и пространственным разрешением по сравнению с классической световой микроскопией, что достигается использованием точечной диафрагмы (pinhole), размещённой в плоскости изображения и ограничивающей поток фонового рассеянного света, излучаемого не из фокальной плоскости объектива [126]. Это позволяет получить серии изображений на различных глубинах фокальной плоскости внутри образца (т. н. оптическое секционирование образца по глубине) и затем реконструировать трехмерное изображение образца из этих серий. Метод является актуальным для исследования модифицированных волокон СВМПЭ, например, плазменной обработкой или в сверхкритической среде диоксида углерода [127].

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволяет получать электронные микроснимки с увеличением до 10^6 раз и выявлять дефекты на поверхность филаментов волокон. Не проводящие ток материалы (полиэтилен) для проведения исследований методом СЭМ покрывают тонким слоем проводящего материала, например, платиной или золотом. Электронный пучок (быстрые электроны) попадает на определенное место объекта, взаимодействует с ним, в результате чего образец эмитирует отраженные, вторичные и Оже-электроны, которые регистрируются различными детекторами, преобразующими эмитированные электроны и излучения в электрические сигналы. Рассмотрение с помощью электронного микроскопа позволяет регистрировать дислокации, скопления точечных дефектов, ступени роста кристаллических граней, доменную структуру и др. [128].

Гравиметрический метод анализа пористости образца. Пористость образца можно представить в виде отношения площади пор к площади всего

образца в каком-либо сечении. В этом случае пористость оценивается методами, основанными на измерении площадей под микроскопом или определении соотношения этих площадей по фотографиям. Для контрастности при изучении степени взаимосвязанности пор последние иногда заполняются окрашенным воском или пластиками [129].

Гравиметрический анализ (гравиметрия, весовой анализ) – метод количественного анализа, основанный на точном измерении массы вещества. К достоинствам гравиметрического анализа относят высокую точность (обычно погрешность составляет 0.1–0.2%) и отсутствие необходимости в предварительной градуировке измерительных приборов [130]. Гравиметрический анализ применяется при плазменной обработке, а при модификации волокон СВМПЭ в сверхкритической среде диоксида углерода позволяет определять окончание процесса десорбции CO_2 из объема волокон [131].

Измерение пористости волокон и промежуточных полупродуктов подразумевает определение коэффициента пористости K_p , который рассчитывается как отношение объема пор образца V_p к объему того же образца V_o .

$$K_p = V_p / V_o \cdot 100\% \quad (1.1)$$

Различают пористость следующих видов:

- общая (абсолютная), включающая как объем связанных и не связанных между собой пустот;
- открытая (пористость насыщения), включающая объем сообщающихся между собой пор, в который проникает жидкость при данном давлении насыщения;
- эффективная пористость (пористость насыщения), которая отличается от открытой пористости тем, что не включает ту часть пустот, занятых субкапиллярными порами, в которых при полном насыщении жидкостью не происходит движения жидкости по причине ее удерживания молекулярно-поверхностными силами [131].

Для определения объема образца могут быть использованы следующие методы:

- парафинизация – предварительно взвешенный образец покрывают тонкой пленкой расплавленного парафина, проводят взвешивание образца с оболочкой и определение его объема погружением в жидкость, вычитанием объема оболочки, учитывая удельный вес (или плотность) парафина;
- метод вытеснения – погружение образца в жидкость, не проникающую в его поры (например, ртуть). Объем вытесненной жидкости соответствует объему образца;
- геометрический метод – измерение геометрических размеров образцов с точными значениями размерных параметров с последующим расчетом объема;
- метод насыщения – заключается в насыщении образца жидкостью (керосином или водой) и определение объема погружением в ту же жидкость.

Методы измерения объема пор определяются видом пористости [129].

Методом насыщения по Преображенскому определяют открытую пористость: экстрагированный и высушенный образец взвешивают. Затем под вакуумом насыщают жидкостью (керосином или водой). Насыщенный образец взвешивают в воздухе. Разность весов насыщенного и сухого образца, деленная на удельный вес керосина, является объемом пор.

Измерение абсолютной пористости осуществляют с помощью метода насыщения Мельчера. Метод заключается в определении общей плотности образца и плотности его твердой части (скелета), полученной при экстрагировании. При определении полной (абсолютной) пористости исходят из того, что масса проэкстрагированного и высушенного образца есть величина постоянная до и после его дробления [129].

Определение упруго-прочностных характеристик волокон. Механические испытания проводят с помощью разрывных испытательных машин, например, Instron 3365. Важными характеристиками полимерных волокон являются следующие механические параметры: прочность, модуль упругости и разрывное удлинение [132].

При растяжении на образец действует сила, в результате которой происходит его удлинение, а поперечное сечение образца уменьшается, пока не наступит разрыв. Частное от деления соответствующей силы растяжения на наименьшее поперечное сечение испытуемого образца до испытания дает соответствующее растягивающее напряжение. Пределом прочности или разрушающим напряжением является отношение максимальной силы растяжения к начальному поперечному сечению образца. Под деформацией понимается удлинение растягиваемого образца, отнесенное к его первоначальной длине. Относительное удлинение при разрыве представляет собой растяжение при максимальной нагрузке, деленное на начальную длину [133]. Наиболее информативным параметром является модуль упругости. По закону Гука модуль упругости вычисляется по тангенсу угла наклона кривой «нагрузка – удлинение» к оси абсцисс в линейной области. Модуль упругости показывает, какая должна быть нагрузка на единицу площади для того, чтобы образец полимерного волокна в виде круглого стержня растянуть на его собственную длину [133].

1.4. Термоокислительная деструкция растворителя и СВМПЭ в процессе гелеобразования

Приготовление прядильного раствора СВМПЭ при высоких температурах и интенсивном перемешивании сопровождается побочным явлением – термоокислительной деструкцией (ТОД) полимерной системы. Процесс ТОД растворителя (ВМ) и СВМПЭ протекает по свободно-радикальному механизму, развитому Н.Н. Семеновым, и представляет собой цепной автокаталитический процесс окисления углеводородов [134]. ТОД вазелинового масла и СВМПЭ имеют некоторые различия, обусловленные их химическим составом: ВМ состоит преимущественно из линейных короткоцепочечных (C_{10} - C_{15}) углеводородов, в то время как в СВМПЭ, который также обладает линейным строением, число С-С групп достигает нескольких сот тысяч.

Автокаталитический процесс окисления углеводородов включает все типичные для цепной реакции стадии.

Инициирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи (рекомбинация):



где P_nH – макромолекула со степенью полимеризации n , содержащая лабильные атомы водорода; \dot{R}_n – макрорадикал со степенью полимеризации n ; P_nOOH – полимерная гидроперекись; k_1 , k_2 , k_6 – константы скорости соответствующих реакций [135; 136].

Начальной и наиболее изученной стадией, является образование гидроперекиси – первичного малостабильного продукта окисления. Энергия разрыва связи $—O—O—$ в пероксидах и гидропероксидах (125—167 кДж/моль) значительно ниже, чем в молекуле кислорода O_2 , поэтому они весьма реакционноспособны и малоустойчивы. При нагревании и механических воздействиях ($O—O$) связи легко распадаются с образованием новых соединений или радикалов. Образующиеся при распаде пероксидов радикалы являются активными центрами реакций окисления. Вследствие этого процесс окисления приобретает разветвлённый характер и быстро ускоряется. Ход реакции зависит от химического строения углеводорода, температуры, концентрации кислорода и других условий процесса окисления.

Анализ экспериментальных данных [135; 136] показывает, что под действием кислорода термостойкость большинства полимеров снижается, а скорость потери массы вследствие деструкционных процессов увеличивается.

В работе [60] для оценки величины деструкции СВМПЭ была изучена динамика уменьшения характеристической вязкости полимера в ВМ при температуре 200°C, которая соответствует максимальной температуре процесса гель-формования. На рис. 1.11 представлена зависимость параметра относительной

характеристической вязкости от продолжительности выдержки раствора при 200°C в течение 5 часов в условиях различного содержания кислорода:

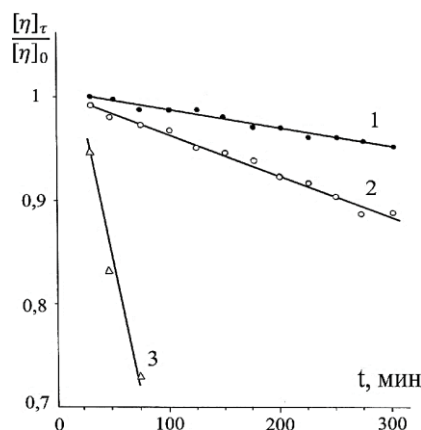


Рисунок 1.11 – Деструкция СВМПЭ в растворе ($T=200^{\circ}\text{C}$) при различных условиях: 1 – суспензия вакуумирована, инертная атмосфера; 2 – суспензия не вакуумирована, инертная атмосфера; 3 – суспензия не вакуумирована, воздушная атмосфера [60].

Видно, что при удалении вакуумированием основной массы кислорода термическая деструкция СВМПЭ практически отсутствует (1). В то же время при наличии в горячем растворе кислорода воздуха ТОД идёт со значительной скоростью и тем интенсивнее, чем доступнее проникновение воздуха в раствор (2 и 3).

В отсутствие кислорода вазелиновое масло обладает, как и СВМПЭ, превосходной термической стабильностью. Исследования физико-термических свойств ВМ показали возможность его использования в качестве теплоносителя при температуре до 315°C [137].

В то же время при наличии кислорода углеводородный растворитель (ВМ) подвержен ТОД. На стадии приготовления прядильного раствора и ориентации гель-волокон кислород воздуха (атмосферный и растворенный) реагирует с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами, входящих в состав масла, с образованием гидроперекисей и различных кислородсодержащих групп. Одновременно протекают реакции термодеструкции этих групп, которые сопровождаются выделением из уже окисленного масла воды, окислов углерода и других летучих соединений [138]. Отмечается [139; 140], что при высокотемпературном (140-180°C) окислении углеводородов кислородом можно получить смеси спиртов, альдегидов, кетонов и кислот. При этом в зависимости от

условий и длительности окислительного процесса, происходят реакции так называемого уплотнения, в результате которых нормальные парафиновые и нафтеновые масла постепенно превращаются в смолисто-асфальтеновые вещества с повышенной степенью неопределённости и ароматичности [141].

Вследствие указанных превращений ВМ постепенно темнеет, изменяя свой цвет от светлого до коричневого. Происходит также изменение химического состава и свойств ВМ. От степени ТОД масла зависят его плотность, вязкость, термоокислительная стабильность, цветность, оптическая плотность, растворяющая способность и другие свойства, которые определяют с помощью методов, разработанных для определения физических характеристик базовых нефтяных масел [142-153]. Предложены также ИК спектрометрические методы оценки окисляемости масел [154; 155].

Практически установлено, что при использовании ВМ с высокой степенью ТОД снижается растворимость реакторного порошка СВМПЭ, а готовая волоконная продукция приобретает некондиционный коричневатый оттенок, поэтому в процессе гель-формования ВМ с глубокой степенью ТОД не используется. Замена растворителя обычно осуществляется при достижении маслом жёлто-коричневой окраски, соответствующей накоплению в нём определённого количества растворённых смолистых соединений.

Для подавления деструкционных явлений, а также для придания готовым волокнам дополнительных свойств на стадии растворения СВМПЭ применяют специальные антиоксиданты [156], в качестве которых могут использоваться фосфитные (антиоксидант 168), фенольные (антиоксидант 1010) и другие соединения, а также их смеси с различными стабилизаторами (антиоксидант В225) [157].

Дополнительным способом предотвращения деструкционных процессов является приготовление прядильных растворов в щадящих температурных условиях, а также уменьшение продолжительности растворения за счёт обработки раствора ультразвуком [158].

Использование ультразвука, безусловно, приводит к снижению продолжительности растворения. Однако использование данного приема значительно осложняет процесс и удорожает стоимость готовых волокон.

Наиболее эффективный способ борьбы с ТОД заключается, по-видимому, в снижении концентрации кислорода в прядильном растворе. Реализация такого способа возможна за счет введения в технологический процесс стадии дегазации суспензии порошка СВМПЭ в предварительно термостатированном ВМ и осуществлении процесса растворения в инертной атмосфере [159].

1.5. Регенерация растворителя после процесса гель-формования

Используя различные способы регенерации отработанного ВМ, можно получить до 80% очищенного продукта. Процент выхода зависит от загрязнённости отработанного масла и способов его регенерации [160]. Разработка эффективных способов регенерации позволит возвращать отработанный растворитель в производственный процесс и повысить тем самым себестоимость готового волокна.

1.5.1. Удаление механических примесей

Присутствие инородных включений механических примесей в прядильных растворах полимеров сказывается на устойчивости процесса формования и дефектности получаемых волокон, способствуя к тому же повышенному выходу отходов и увеличению расхода вспомогательных материалов [160]. Для стабилизации формования и вытягивания сформованного волокна необходима очистка отработанного растворителя от загрязнений (механических примесей).

В отработанном растворителе (ВМ) основную долю загрязнений составляют ПД СВМПЭ – частицы гелеобразного вида [161]. Имеются также следы зольных примесей, включающие остатки катализатора, присутствующие в реакторном порошке и твердые загрязнители из воздуха.

Существуют несколько способов очистки жидкостей от механических примесей: дистилляция при высоких температурах с последующей конденсацией

чистой жидкости; центрифугирование и фильтрация с использованием фильтрующих перегородок.

Дистилляция ВМ нерентабельна по причине высоких энергозатрат (температура кипения масла 360°C), громоздкого и дорогого оборудования и организации специальных условий по обеспечению пожаробезопасности. Оборудование для дистилляции используется в основном нефтеперерабатывающими предприятиями при получении больших объемов масла [162].

Центрифугирование – разделение неоднородных систем с различной плотностью (например, жидкость – твердые частицы) на фракции при помощи центробежных сил [163]. Значительная вязкость (превышающая в несколько десятков раз вязкость воды), а также незначительная разность плотностей ВМ ($0,87 \text{ г/см}^3$) и ПД полиэтилена ($0,94 \text{ г/см}^3$) препятствует эффективному разделению суспензии по причине чрезмерно долгого процесса центрифугирования.

Фильтрация с использованием фильтрующих перегородок подразумевает широкий выбор, как технологических решений, так и фильтровальных материалов, которые могут быть подобраны для очистки разнородных смесей [161; 164].



Рисунок 1.12 – Разновидности фильтров [161].

Предложен широкий выбор фильтровальных перегородок (ФП):

- гибкие фильтр-перегородки, к которым относятся ткани полотняного, саржевого и сатинового переплетений, а также проволочные сетки, имеющие густое переплетение с размером ячейки до 40 мкм;
- нетканые фильтровальные материалы, изготовленные из хлопка, искусственных и синтетических волокон и их смесей, а также полученные непосредственно из расплава полимеров аэродинамическим способом. Уступая фильтр-тканям по прочности, они превосходят их по проницаемости, грязеемкости и тонкости очистки. Для изготовления нетканых фильтровальных материалов используют волокна диаметром 0.3–12 мкм, в то время как в тканях диаметр комплексных нитей обычно составляет 20–180 мкм. Использование тонких волокон обеспечивает высокую проницаемость и малый размер пор нетканых фильтр-материалов;
- фильтровальные бумага и картон, которые состоят из плотно прилегающих друг к другу волокон, фибриллированных в процессе размола. Волокна имеют различную длину, а их поперечное сечение является главным фактором, определяющим размер пор;
- жесткие фильтр-перегородки, к которым относятся керамические, металлокерамические пористые перегородки, а также перегородки из пористой пластмассы.

ПД СВМПЭ можно отнести к разряду липких, гелеобразных частиц, способных при механическом воздействии деформироваться, т.е. вести себя как эластичное тело. Во время фильтрации они полностью блокируют отдельные поры, принимая соответствующую форму, и ведут себя как бингамовские системы: до определенного критического значения напряжения сдвига – это твердые тела; при дальнейшем увеличении напряжения сдвига начинают деформироваться и проникают сквозь поры фильтровального материала. Особенно нежелательны примеси, возникшие на основе недорастворенных гель-частиц, так как они обладают способностью к обратимой высокоэластической деформации.

Указанное явление ограничивает допустимый перепад давления при фильтрации ПД СВМПЭ. К тому же высокие значения перепада давления и, соответственно, входного давления требуют высокой прочности фильтровальных перегородок и аппаратов, не всегда оправдывая вызванные этим затраты.

В дополнение отметим, что чрезмерное увеличение перепада давления обычно не приводит к большому выигрышу по ресурсу работы фильтра, поскольку отложившийся осадок уплотняется и делает перегородку малопроницаемой. В случае сжимаемых ФП и образовании уплотняемого осадка следует искать пути снижения перепада давления, применяя, например, многоступенчатое фильтрование, понижение вязкости среды и др. [161].

1.5.2. Осветление растворителя.

В результате воздействия повышенных температур и кислорода воздуха ВМ, используемое в производстве высокопрочных полиэтиленовых волокон в качестве растворителя СВМПЭ, постепенно темнеет и изменяет свой цвет вначале от светлого до желтого, а затем до коричневого. Это свидетельствует о протекании ТОД, ведущей к образованию кислородсодержащих соединений с различными хромофорными группами, а также смолисто-асфальтеновых веществ с повышенной степенью неопределенности. Появление указанных продуктов ТОД сопровождается снижением растворяющей способности ВМ по отношению к СВМПЭ. Возникает необходимость частой замены потемневшего масла на свежее, что увеличивает его расход и отрицательно влияет на экономические показатели производства. Вследствие этого обязательной становится разработка способа очистки (регенерации) потемневшего масла, обеспечивающая его возврат в производственный процесс и возможность многократного использования.

Выбор метода осветления отработанных масел определяется составом продуктов ТОД и их количеством [165]. В нашем случае необходимо, по-видимому, ориентироваться на методы очистки отработанного ВМ от загрязнений в виде смол и кислородсодержащих соединений.

С целью регенерации (осветления) отработанных масел применяют разнообразные технологические операции, основанные на физических, физико-химических и химических процессах. В качестве физических методов предлагаются выпаривание и вакуумная перегонка отработанных масел, требующие, впрочем, больших энергозатрат и сложного оборудования [166]. Более широкое распространение получили физико-химические методы регенерации, включающие коагуляцию, селективную и адсорбционную очистку масел. Коагуляция, то есть укрупнение частиц загрязнений, находящихся в масле в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, осуществляется с помощью специальных веществ – коагулянтов, к которым относятся электролиты неорганического и органического происхождения, поверхностно активные вещества (ПАВ), не обладающие электролитическими свойствами и гидрофильные высокомолекулярные соединения [141]. Для регенерации моторных масел наибольшее распространение получили электролиты типа Na_2CO_3 (кальцинированная сода), Na_3PO_4 (тринатрийфосфат) и синтетические моющие средства на основе смеси сульфанола, сульфата натрия и несульфированных веществ. Продолжительность коагуляции составляет обычно 20-30 минут, после чего укрупнившиеся загрязнения удаляют отстаиванием, центробежной очисткой или фильтрованием. Для удаления остатков непрореагировавших коагулянтов требуется доочистка масла с помощью отбеливающих глин, что приводит к дополнительному повышению и без того довольно высокой стоимости коагулянтов [141].

Селективная очистка отработанных масел основана на избирательном растворении с помощью селективного растворителя (экстрагента) одного или нескольких загрязняющих масло компонентов: кислородсодержащих, сернистых и азотных соединений, а также при необходимости полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями, ухудшающих вязкостно-температурные свойства масел. При этом извлекаемые компоненты переходят из одной жидкой фазы в другую [167; 168].

К селективным растворителям первой группы относятся неполярные вещества: низкомолекулярные сжиженные углеводородные газы типа пропана, жидкие углеводороды (например, бензиновая фракция), четыреххлористый углерод, этиловый эфир, хлороформ и др. На использовании этих растворителей, главным образом жидкого пропана, основан широко распространенный в производстве процесс деасфальтизации остаточных масел.

Растворители второй группы, в основном *N*-метилпирролидон, фенол, фурфурол используются для селективной очистки масляного сырья при производстве как дистиллятных, так и остаточных масел. Эти растворители обеспечивают селективное извлечение из масляного сырья таких нежелательных компонентов, как полициклические ароматические и нафтено-ароматические углеводороды, а также сернистые, азот-, и кислородсодержащие соединения, включая полигетероатомные высокомолекулярные соединения (смолы) [169].

Селективный способ регенерации масла требует громоздкого оборудования и высокого энергопотребления. Кроме того, используемые селективные растворители создают трудности при хранении и эксплуатации. Они характеризуются токсичностью (фурфурол и фенол) [170] и склонностью к окислению (фурфурол и *N*-метилпирролидон) [171]. Как и в случае коагулянтов, необходимостью является доочистка масла с помощью отбеливающих глин, что удорожает процесс регенерации [141].

Адсорбционная очистка, заключается в способности адсорбентов удерживать загрязняющие масло продукты на наружной поверхности гранул и на внутренней поверхности пронизывающих гранулы капилляров [141]. Адсорбенты обладают, как правило, чрезвычайно развитой поверхностью (сотни квадратных метров на 1 г), причем активной является не только наружная, но, главным образом, внутренняя поверхность, образованная огромным количеством пор, пронизывающих частицу адсорбента. В качестве адсорбентов применяют вещества природного происхождения (отбеливающие глины, бокситы, природные цеолиты) и искусственного (силикагель, окись алюминия, алюмосиликатные соединения, синтетические цеолиты). Адсорбционной очисткой из масла можно удалить

значительную часть смолисто-асфальтеновых и кислородсодержащих соединений, ненасыщенных алифатических и ароматических углеводородов, а также других соединений, образовавшихся в результате окислительного старения [141; 165; 172].

Эффективность процесса адсорбции зависит при этом как от характеристик адсорбента, так и от свойств молекул, загрязняющих масло. Чем больше полярность тех или иных молекул, присутствующих в окисленном масле, и выше электростатический заряд поверхностных ионов адсорбента (Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} и др.), тем полнее и быстрее будет проходить процесс адсорбции [173].

С учетом необходимости очистки отработанного ВМ с установки гелеобразования от кислородсодержащих соединений и смол наиболее эффективными признаны высокополярные крупнопористые синтетические адсорбенты, такие как силикагель, окись алюминия и алюмосиликатный катализатор. Силикагель является наиболее эффективным, но дорогим по стоимости адсорбентом. На втором месте по эффективности находится алюмосиликатный катализатор. При этом для очистки масел применяют не сам катализатор, а дешёвые отходы его производства – крошку (отсев), которую нельзя использовать по прямому назначению при каталитическом крекинге нефти [172].

Адсорбционная очистка может осуществляться тремя различными способами: фильтрованием через слой крупнозернистого адсорбента, загруженного в вертикальный цилиндрический сосуд (перколяционное фильтрование), контактным способом и методом противотока – масло и адсорбент движутся навстречу друг другу [141; 165, 172].

Непрерывный процесс адсорбционной очистки и доочистки масел методом противотока происходит на движущемся против потока растворителя алюмосиликатном адсорбенте с размером зерен 0.25 – 0.8 мм. К сожалению, довольно сложное оборудование сдерживает широкое распространение данного метода [141].

Перколяционный метод очистки осуществляется фильтрованием масла через вертикальный пустотелый цилиндрический аппарат, заполненный гранулированным адсорбентом (частицы размером 0.3 – 2 мм) [172]. Первые

порции масла очищаются очень глубоко. По мере того, как адсорбент насыщается извлекаемыми из масла веществами, полнота очистки падает. Весь фильтрат собирается в одну емкость и перемешивается. Поэтому качество фильтрата получается усредненным. По окончании фильтрования адсорбент промывается растворителем (тяжелым бензином) для извлечения из фильтра остатков масла. Затем для удаления растворителя фильтр пропаривается водяным паром.

В случае алюмосиликатного катализатора смолы и прочие соединения, поглощенные адсорбентом, в результате каталитического воздействия претерпевают реакции уплотнения. Элюент (бензин), не обладающий поверхностной активностью, не способен вытеснить вещества с поверхности адсорбента, поэтому их выжигают [141]. Регенерация катализаторов проводится по газовоздушному методу непрерывно и условно разделяется на три стадии:

- 1) выжиг адсорбированных углеводородов при $T = 250-300^{\circ}\text{C}$;
- 2) выжиг кокса при $T = 300-450^{\circ}\text{C}$;
- 3) прокалка катализатора при $T = 450-500^{\circ}\text{C}$ [174].

В случае непригодности катализатора для повторной регенерации масла существуют способы его регенерации [174] или утилизации [175; 176].

Основной недостаток метода перколяции на неподвижном адсорбенте – его трудоемкость и громоздкость. Основное преимущество – мягкие условия очистки при температурах от 20 до 100°C , отсутствие разложения углеводородов масла. Метод применяется в основном для доочистки масел после использования химических методов очистки масел.

При контактной очистке масло смешивают с адсорбентом очень тонкого помола с целью повышения активности адсорбента. Чтобы снизить вязкость масла и улучшить его проникновение в поры адсорбента, масло нагревают. Температура процесса зависит от качества сырья, природы адсорбента и требуемой степени очистки готового продукта. Чаще всего легкие дистиллятные масла подвергают контактированию при $80 - 120^{\circ}\text{C}$, средние – при $140 - 170^{\circ}\text{C}$, остаточные при $180 - 220^{\circ}\text{C}$. На эффективность процесса влияет также продолжительность контакта

масла с адсорбентом. Чаще всего продолжительность контакта составляет 20 – 25 мин [141].

К недостаткам контактной очистки относятся: трудность регенерации адсорбента, потери масла с адсорбентом (30 – 40% от массы адсорбента), затруднения в очистке до цвета свежего масла. Однако данные недостатки могут в значительной мере нивелироваться. Как установлено [177], компоненты масляных фракций по адсорбируемости их алюмосиликатными адсорбентами располагаются в ряд: смолистые вещества > кислородсодержащие соединения > олефиновые углеводороды > ароматические > нафтеновые > парафиновые углеводороды. При очистке даже незначительным количеством адсорбента в первую очередь будут удалены все смолистые вещества и часть кислородсодержащих соединений. Появляется возможность легко регулировать степень очистки, определяемую цветом готового продукта, путем изменения соотношения адсорбент / масло, тем самым снижая затраты на расход адсорбента и потери масла. Масло очищается быстро, все вредные примеси извлекаются одновременно.

Если эффективности физико-химических методов недостаточно, то используются химические способы регенерации масел, связанные с применением более сложного оборудования и повышенными трудозатратами.

Наиболее часто используются:

— процессы с применением натрия и его соединений, которые основаны на взаимодействии суспензии металлического натрия с различными, в том числе смолистыми и кислородсодержащими, продуктами [178]. При этом образуются полимеры и соли натрия с высокой температурой кипения, что позволяет отогнать масло. Процесс Lubrex с использованием гидроксида и бикарбоната натрия (Швейцария) позволяет перерабатывать любые отработанные масла с выходом целевого продукта до 95 %.

— гидроочистка – процесс, применяемый для очистки масла от соединений серы, азота, кислорода, а также смолистых и асфальтовых веществ. Процесс протекает чаще всего на катализаторах из окислов кобальта и молибдена с использованием большого количества водорода [165].

Преобладающим вариантом гидроочистки является завершающая доочистка масел, прошедших селективную очистку [165].

Недостатки процесса гидроочистки – потребность в больших количествах взрывоопасного водорода, а также высокий порог экономически выгодной производительности, превышающий 30-50 тыс. т/год.

— сернокислотная очистка, которая в комбинации с доочиской адсорбентами называется методом кислотного-контактной очистки. Данный метод регенерации отработанных масел (обычно высокой степени старения) основан на том, что концентрированная серная кислота в первую очередь реагирует не с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами масел, а с продуктами их окислительного старения. При этом образуются верхний и нижний слои. Верхний слой – кислое масло, состоящее из парафиновых и нафтеновых углеводородов, свободной серной кислоты и сульфосоединений. Нижний слой – кислый гудрон, состоящий из свободной серной кислоты, сульфосоединений ненасыщенных и ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ и оксисоединений [141; 167].

После обработки масла серной кислотой и удаления кислого гудрона (методом отстаивания или центрифугирования) кислые масла нейтрализуют путем обработки щелочью, добавлением специальных коагулянтов и контактной доочисткой отбеливающими землями [141; 167].

По объему перерабатываемого сырья процессы с применением серной кислоты находятся на первом месте. Этот метод позволяет регенерировать масла с глубокой степенью старения и не требует сложного оборудования. В то же время образуется большое количество кислого гудрона – трудно утилизируемого и экологически опасного отхода. В нашем случае применение серной кислоты не оправдано, так как тёмно-коричневого масла глубокого термоокислительного старения не образуется.

Анализ всей имеющейся в наличии информации позволяет предположить, что в случае использования ВМ как растворителя СВМПЭ наиболее подходящим способом его регенерации является адсорбционный метод очистки контактным способом с использованием алюмосиликатных адсорбентов. Данный способ

отличается простотой оборудования, дешевой адсорбента и незначительным энергопотреблением. Удаление основной массы смолистых веществ и большей части кислородсодержащих соединений осуществляется незначительным количеством адсорбента, которое, впрочем, достаточно для получения химически чистого ВМ, обеспечивающего стабильное получение прядильного раствора СВМПЭ и высокопрочных волокон на его основе.

Выводы к главе 1.

В первой главе 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 гелеформования. Обсуждаются вопросы формирования молекулярного и надмолекулярного строения волокон на различных стадиях процесса гелеформования. Рассмотрены влияние растворителя на структуру и физико-химические свойства волокон СВМПЭ, способы удаления растворителя из волокон и его допустимое остаточное содержание. Приведены данные о процессах термоокислительной деструкции минеральных масел, способах их регенерации. Отдельно рассмотрены способы удаления механических примесей. Рассмотрены физико-химические методы исследования, используемые для изучения строения и свойств волокон и качества растворителя.

Таким образом, в данной работе необходимо выполнить следующие задачи:

1. Изучить влияние растворителя на формирование структуры и механические свойства волокон СВМПЭ при их ориентационном вытягивании в среде растворителя и в среде горячего воздуха.
2. Разработать и изучить процесс удаления растворителя из волокон СВМПЭ, определить места локализации остаточного (не полностью удалённого) растворителя внутри волокна и оценить влияние его концентрации на свойства получаемых волокон.

3. Изучить процесс термоокислительной деструкции растворителя и СВМПЭ. Провести анализ химического состава продуктов деструкции. Определить влияние качества растворителя на процесс гель-формования и физико-химические свойства волокон.
4. Исследовать способы очистки растворителя от продуктов деструкции. Изучить влияние параметров очистки на качество растворителя.
5. Разработать физико-химические методы анализа чистоты и химического состава регенерированного растворителя.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования и исследуемые процессы

В данной работе были исследованы следующие объекты:

- ✓ Полифиламентные волокна (240 филаментов) и их промежуточные продукты, полученные в условиях экспериментальной линии гель-формования и ориентационного вытягивания АО «ВНИИСВ» (рис. 1), в том числе: гель СВМПЭ на основе ВМ; образец свежесформованного изотропного гель-волокна; образцы «мокрых» (содержащих растворитель) гель-волокон с возрастающими кратностями вытяжки $\lambda=1.7-42.0$; образцы «сухих» волокон, полученные из «мокрого» волокна методом экстракции растворителя с помощью н-гексана; «сухое» волокно с $\lambda=64-84$, дополнительно вытянутое в среде горячего воздуха;
- ✓ Полифиламентные волокна с различным остаточным содержанием растворителя;
- ✓ Отработанный растворитель с установки гель-формования, в котором присутствуют загрязнители (продукты деструкции растворителя и СВМПЭ), за счёт которых происходит окрашивание и помутнение растворителя;
- ✓ Образцы растворителя с различной степенью ТОД, полученные в модельном эксперименте.

Исследовали процессы:

- Удаление растворителя из волокон СВМПЭ в результате синерезиса при ориентационном вытягивании и его глубокое извлечение методом экстракции с помощью н-гексана;
- Удаление механических примесей из отработанного растворителя методом вакуумной фильтрации с использованием комбинированной фильтрующей перегородки;
- Удаление растворенных кислородосодержащих соединений из отработанного тёмного растворителя методом адсорбционной очистки с помощью алюмосиликатного сорбента.

2.1.1. Образцы волокон СВМПЭ

Схема получения отечественного высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования [65], реализованная в условиях экспериментальной установки, показана на рис. 2.1.

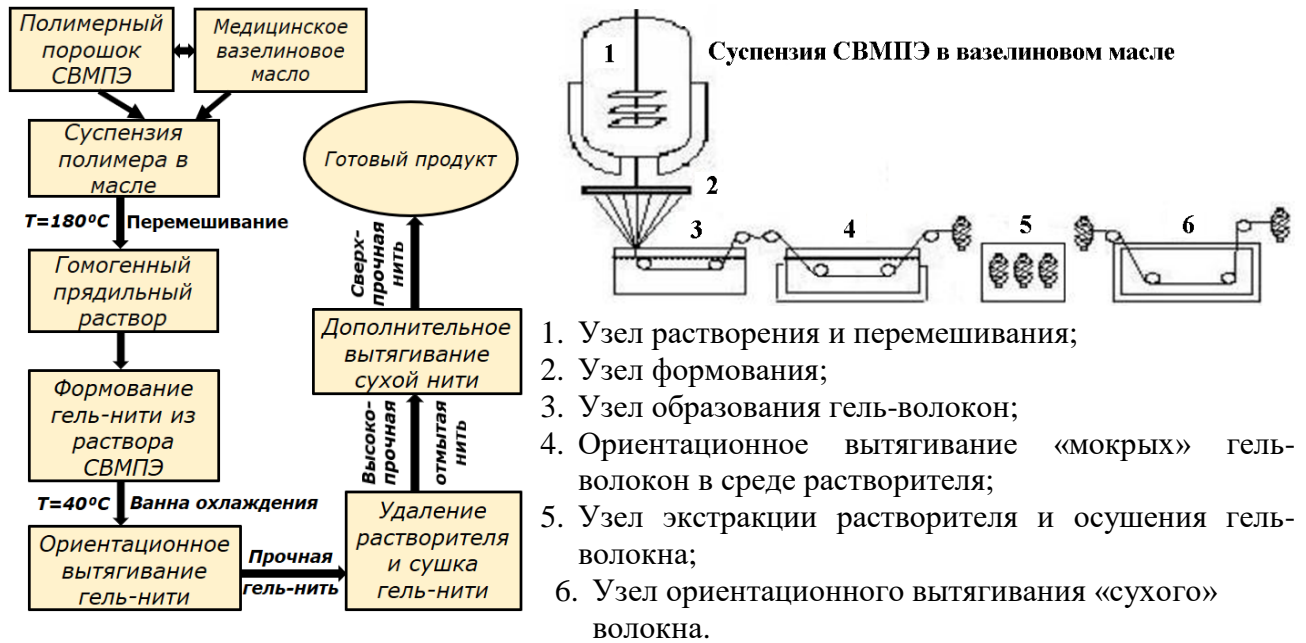


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки по производству высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования.

С целью исследования изменения строения растворов, гелей, молекулярной и надмолекулярной структуры волокон осуществляли отбор образцов с различных узлов установки гель-формования (рис. 2.1):

Узел 1. Приготовление полуразбавленного (3%) прядильного раствора СВМПЭ в ВМ при $T=180^{\circ}\text{C}$ и постоянном перемешивании. На данном этапе отбирали также образец геля, получаемого путем охлаждения из прядильного раствора.

Узел 2. Подача готового прядильного раствора в фильерный блок формования. Продавливание прядильного раствора через отверстия фильеры с образованием горячих струй, их последующее охлаждением в формовочной ванне с вазелиновым маслом при $T=40^{\circ}\text{C}$ и образованием гель-волокон и их предварительным вытягиванием ($\lambda=1.7-9.0$).

Узел 3. Перевод формуемого волокна путем охлаждения в гель-состояние.

Узел 4. Ориентационное вытягивание гель-волокна в среде растворителя при постепенно повышающейся температуре в диапазоне 115-135°C с образованием высокопрочного волокна при кратности вытягивания ($\lambda=25-42$).

Узел 5. Удаление ВМ из волокон с помощью экстракционного агента (н-гексана) и сушка волокон в условиях вакуума;

Узел 6. Дополнительное ориентационное вытягивание «сухих» волокон в воздушной среде при 145-150°C ($\lambda=50-84$).

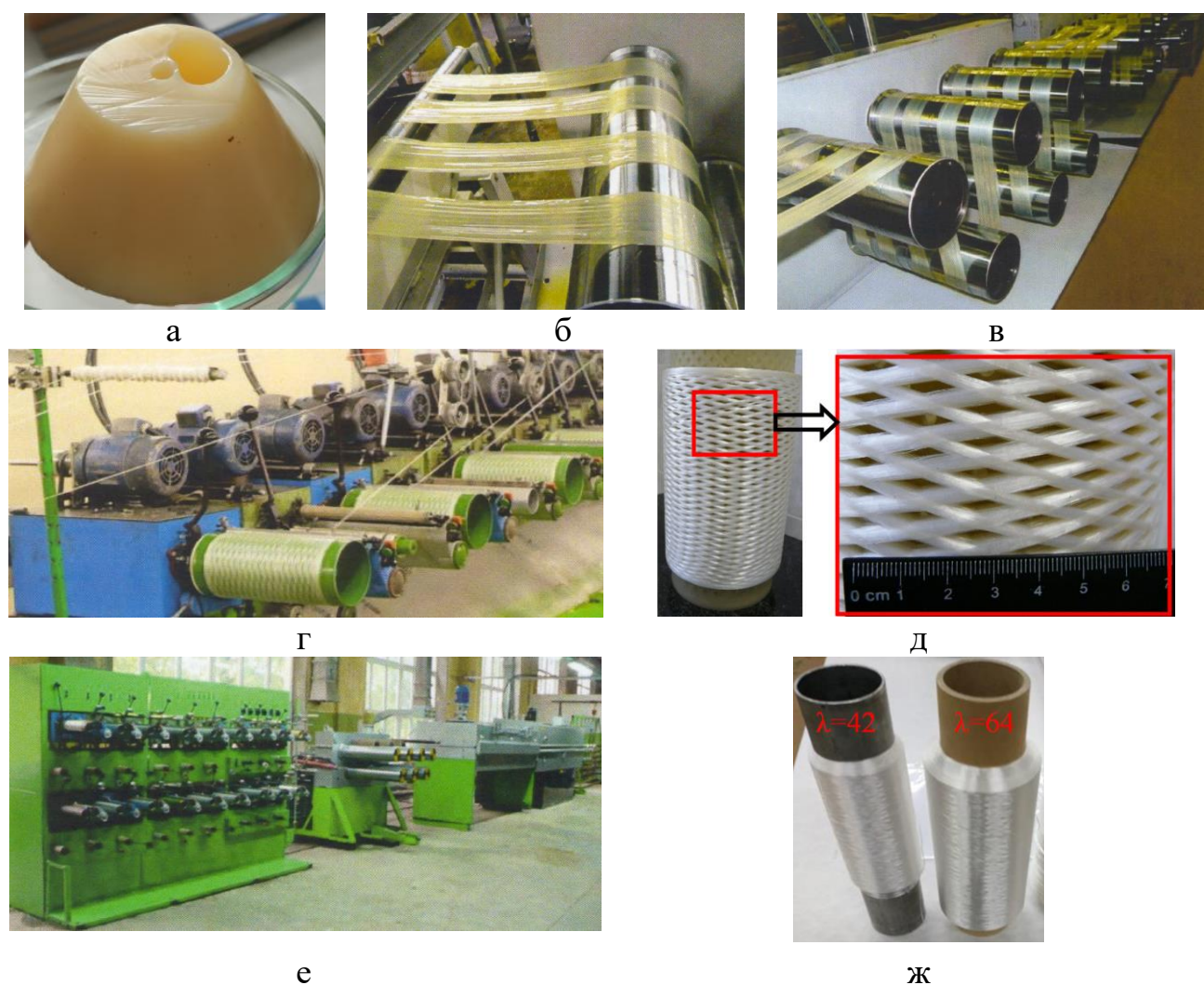


Рисунок 2.2 – Гель СВМПЭ (а); волокна СВМПЭ при разных кратностях вытягивания (б, в); «мокрое» гель-волокно по завершении вытягивания в среде растворителя, $\lambda=42$ (г); структура сетчатых паковок на перфорированных патронах для удаления масла методом экстракции (д); отмытое волокно $\lambda=42$ и «сухое» волокно $\lambda=64$ (ж), вытянутое на установке (е) в воздушной среде [179].

Промежуточные полупродукты СВМПЭ отбирали с различных участков ориентационной вытяжки «мокрого» гель-волокна. Первый образец – изотропный

гель СВМПЭ на основе ВМ, получали из формовочного блока до продавливания прядильного раствора через отверстия фильеры (рис. 2.2 а). После продавливания через отверстия фильеры сформованные горячие струи прядильного раствора претерпевали фазовый распад при охлаждении в ванне формования и стадию предварительной вытяжки с образованием гель-волокна (рис. 2.2 б). Последующие образцы промежуточных полупродуктов с постепенно увеличивающимися кратностями вытяжки отбирали последовательно между участками тянущих галет, имеющих различные частоты вращения (рис. 2.2 б, в) вплоть до получения ориентированного гель-волокна $\lambda=42$, намотанного с помощью приёмно-намоточного устройства на перфорированный цилиндрический патрон ячеистой намоткой (рис. 2.2 г, д).

Далее полученные бобины с «мокрым» гель-волокном следовали на стадию глубокого удаления ВМ методом экстракции с помощью н-гексана на установке экстракции АО «ВНИИСВ». И, наконец, уже отмытое от ВМ «сухое» волокно ($\lambda=42$) дополнительно вытягивали в среде горячего воздуха и получали готовый продукт – высокопрочное волокно СВМПЭ с $\lambda=64$ (рис. 2.2 е, ж).

Образцы с различным остаточным содержанием ВМ получали в лабораторных условиях методом экстракции с помощью установки,

представленной на рис. 2.3.



Рисунок 2.3 – Лабораторная установка удаления ВМ методом экстракции. Обогреваемая с помощью термостата промывочная ёмкость рассчитана на промывку гель-волокна, намотанного на перфорированный цилиндрический патрон ячеистой намоткой. Осушение волокна осуществляется с помощью вакуумного насоса.

Установка заземлена, работа проводилась под вытяжкой с использованием средств индивидуальной защиты. Основой образцов с различным остаточным содержанием

ВМ являлось «мокрое» гель-волокно ($\lambda=42$), полученное на установке гелеформования (рис. 2.2, г).

Работу проводили следующим образом:

- промывочную ёмкость заполняли 9 л н-гексана, герметично закрывали крышкой и нагревали до температуры 50°C. Температуру внутри промывочной ёмкости контролировали с помощью термометра. Нагрев осуществляли по рубашке промывочной ёмкости с помощью термостата с заданной температурой 55°C. Пары н-гексана конденсировали через кран в крышке промывочной ёмкости с помощью обратного холодильника;
- с промывочной ёмкости снимали крышку и помещали бобину с «мокрым» гель-волокном, предварительно отобрав 15 м образца волокна для анализа. Закрывали крышкой и осуществляли «отмывку» в течение определённого промежутка времени;
- по завершении экстрагирования («отмывки») охлаждали промывочную ёмкость путём замены воды в термостате на воду комнатной температуры, затем сливали промасленный н-гексан через сливной кран и по завершении слива герметизировали промывочную ёмкость и проводили «сушку» через кран, подключенный к вакуумной линии. На термостате вновь выставляли температуру 55°C. Об окончании «сушки» судили по скачку роста температуры и остаточного давления;
- по завершении «сушки» (давление с атмосферой выравнивалось через насос) открывали крышку, вынимали бобину и отбирали 15 м волокна на анализ. С помощью куска ткани протирали со дна промывочной ёмкости остатки масла, загружали обратно бобину и заливали новой порцией н-гексана;
- проводили следующий цикл (этап) «отмывка-сушка».

Всего осуществляли пять циклов экстракции. После каждого цикла отбирали по одной бобине. Из каждой бобины по ГОСТ 6611.0 отбирали образцы волокон и гравиметрическим методом измеряли остаточное содержание масла.

Суть гравиметрического метода определения остаточного содержания масла заключалась в извлечении ВМ из образца волокон путем экстракции с последующим гравиметрическим определением массы остаточного ВМ по разнице масс испытуемой пробы волокна до и после проведения экстракции. Экстракцию ВМ проводили до пяти раз, используя в каждом случае чистый н-гексан. После каждого цикла экстракции пробу сушили в шкафу при температуре 55°C в течение одного часа. Содержание остаточного масла в волокне ($C_{ВМ}$) определяли по формуле:

$$C_{ВМ} = (m_0 - m_5) / m_5 \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

где m_0 – масса элементарной пробы волокна до экстракции, г; m_5 – масса элементарной пробы волокна после пятого цикла экстракции.

Массовые доли остаточного содержания ВМ в волокне составляли: 77.2 (исходный); 23.0 (1 цикл экстракции); 1.71 (2 цикла); 0.14 (3 цикла); 0.13 (4 цикла) и 0.06% (5 циклов).

Образцы «сухих» ориентированных волокон с кратностью $\lambda=42$ и различной концентрацией остаточного ВМ подвергали дополнительному ориентационному вытягиванию в среде горячего (145°C) воздуха до кратности $\lambda=64$.

2.1.2. Образцы вазелинового масла

Образцы ВМ с разной степенью термоокислительной деструкции (ТОД) получали в *модельном эксперименте*.

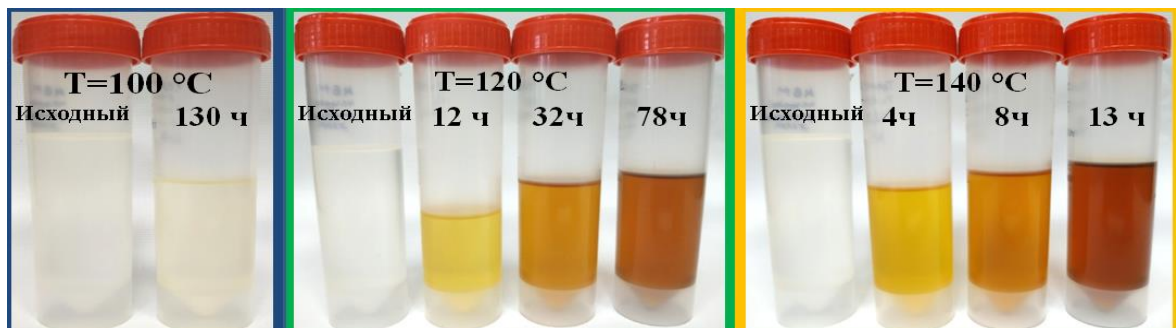


Рисунок 2.4 – Образцы ВМ, полученные в условиях модельного эксперимента в различных температурно-временных условиях.

Для этой цели использовали медицинское вазелиновое масло, качественный состав которого представлен смесью жидких парафинов $C_{10} - C_{15}$ и нафтеновых

углеводородов [101]. Пробы ВМ массой 130 г в чашках Петри помещали в термошкаф SNOL 20/300 и выдерживали при постоянной температуре с доступом кислорода воздуха. Временные интервалы отбора образцов, подвергнутых воздействию ТОД, зависели от температуры эксперимента. На рис. 2.4 представлены фотографии образцов ВМ, полученных при различных температурно-временных условиях. Видим, что с повышением температуры и времени ТОД ВМ приобретает сначала желтую, а затем темно-коричневую окраску.

Отработанное ВМ с установки гель-формования. В данной работе объектом исследования являлся образец отработанного ВМ, полученный на стадии грубой фильтрации растворителя на перегородках фильтр-пресса и представляющий собой концентрат механических примесей. Основная масса примесей представлена гелеобразными продуктами деструкции СВМПЭ (рис. 2.5). Массовая доля примесей ~0.3%.

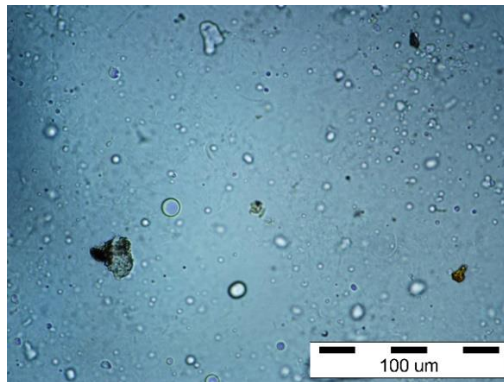


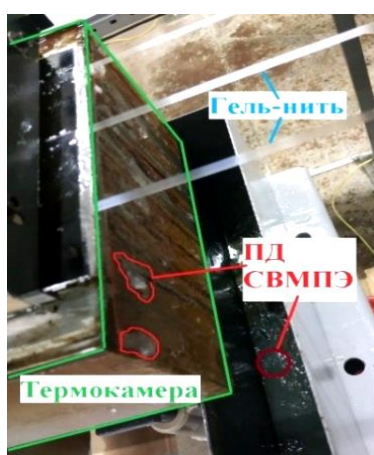
Рисунок 2.5 – Микрофотография отработанного ВМ, загрязнённого механическими примесями.

2.1.3. Продукты деструкции СВМПЭ

Продукты деструкции (ПД) СВМПЭ образуются в результате воздействия механо- и термоокислительной деструкции в процессе гель-формования. На этапе ориентационного вытягивания значительная часть ПД отжимается из деформируемого гель-волокна вместе с растворителем (рис. 2.6 а, б), а другая часть остаётся вместе с растворителем внутри волокна. Накопление ПД в ВМ вызывает

прилипание волокон к тянущим галетам и обрыв его отдельных филаментов, что дестабилизирует технологический процесс, делая его практически невозможным.

В растворителе ПД различного размера находятся в набухшем эластичном состоянии. Крупные образования представлены на рис. 2.6 в. Изначальный цвет ПД зависит от цвета ВМ. Если ПД отмыть от ВМ н-гексаном, то они приобретают белый цвет и становятся твёрдыми (рис. 2.6 г). Примеси крупного размера удаляются входе предварительной фильтрации с помощью металлических сеток с диаметром ячейки миллиметрового размера. Далее идёт процесс грубой фильтрации с использованием тканых материалов на фильтр-прессе, где удаляется более мелкая фракция примесей (рис. 2.6 д, е).



а



б



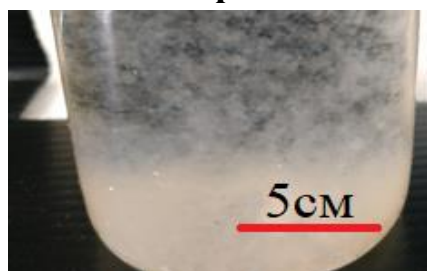
в



г



д



е

Рисунок 2.6 – Фотографии ПД СВМПЭ.

2.1.4. Процесс удаления растворителя из волокон СВМПЭ

Удаление растворителя происходит в процессе ориентационного вытягивания за счёт отжима при уменьшении поперечного сечения волокна. Определение содержания углеводородного растворителя в гель-волокне осуществляли расчетным способом по значениям C_3 – экспериментальной и C_T – теоретической (расчетной) массовой доли полимера в объеме гель-волокна, вытянутого до кратности λ .

Дальнейшее извлечение ВМ из гель-волокон осуществляли методом экстракции с помощью н-гексана. Задача заключалась в подборе оптимального режима «отмывка-сушка» процесса удаления ВМ из гель-волокон в лабораторных условиях для дальнейшего использования режима в условиях экспериментальной установки АО «ВНИИСВ». Подбор оптимального режима проводился с помощью лабораторной установки, представленной на рис. 2.3.

2.1.5. Процесс удаления продуктов деструкции СВМПЭ из растворителя

Одним из наиболее распространённых способов очистки жидкостей от примесей является фильтрация, эффективность которой зависит от материалов фильтрующих перегородок (ФП) и выбора условий фильтрации.

При подборе ФП использовали (отдельно или совместно) следующие материалы:

- нетканый материал из штапельного стекловолокна ГОСТ 11499-95 (рис. 2.7 а);
- фильтровальная бумага средней скорости фильтрации ГОСТ 12026-76 (рис. 2.7 б).



Рисунок 2.7 – Фотографии фильтрующих перегородок.

При изучении фильтрования с применением вакуума использовали лабораторную установку, схема которой изображена на рис. 2.8.

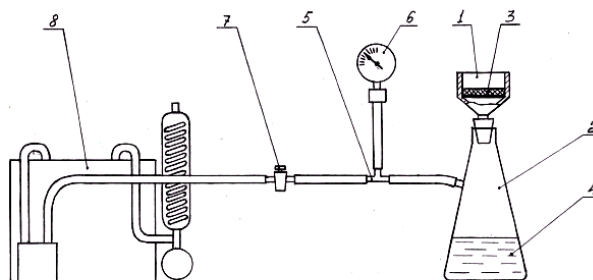


Рисунок 2.8 – Установка фильтрования ВМ с использованием вакуума.

1 – Воронка Бюхнера диаметром 90 мм и площадью поверхности фильтрования $3,96 \text{ см}^2$ со шкалой измерения объема с шагом 50 мл; 2 – Колба Бунзена; 3 – Фильтрующий элемент; 4 – Фильтрат; 5 –Тройник; 6 – Вакуумметр; 7 – Двухходовый кран; 8 – Вакуум-линия (мембранный вакуумный насос с обратным холодильником).

В воронку Бюхнера (1), имеющую площадь поверхности фильтрования (3.96 см^2), помещали исследуемую фильтрующую перегородку (3), которую предварительно смачивали ВМ. Затем заполняли воронку отработанным растворителем или жидкостью для фильтрования. Верхний уровень заполнения соответствовал высоте столба жидкости 40 мм. После этого в колбе Бунзена (2) создавали с помощью вакуумного насоса (8) перепад давления. В момент достижения максимального разряжения, соединение колбы с вакуумной линией перекрывали двухходовым краном (7), а вакуумный насос отключали. Остаточное давление в системе измеряли вакуумметром (6) и поддерживали в диапазоне значений от ~ -0.95 до -0.9 атм. Высоту столба жидкости в воронке Бюхнера поддерживали на уровне 35-40 мм.

В ходе эксперимента, проводимого при комнатной температуре ($21-22^\circ\text{C}$), фиксировали промежутки времени, в течение которых объем фильтрата (4) последовательно (пошагово) возрастал на 50 мл. Эксперимент прекращали, если происходило закупоривание фильтрующей перегородки и фильтрование протекало с очень медленной скоростью (по каплям) или же длительное время не наблюдалось снижения скорости фильтрования. Два наложенных друг на друга слоя фильтровальной бумаги были условно приняты за контрольный фильтр, обеспечивающий получение фильтрата необходимой степени чистоты.

Для характеристики исследуемых ФП и фильтров на их основе были использованы следующие показатели [161]:

— пропускная способность фильтра (A), определяющая съём фильтрата с 1 см^2 площади ФП:

$$A = V / F, \quad (2.2)$$

где V – объём ВМ (мл), отфильтрованный до прекращения фильтрации; F – площадь поверхности ФП, (см^2), величина которой в условиях эксперимента оставалась неизменной, равной 3.96 см^2 .

— производительность фильтра ($v_{\text{ср}}$), которая определяется средней скоростью фильтрования через 1 см^2 площади ФП:

$$v_{\text{ср.}} = V / (t \cdot F), \quad (2.3)$$

где t – продолжительность фильтрования, мин.

— скорость фильтрования v в узкий отрезок времени (Δt):

$$v = \Delta V / (\Delta t \cdot F), \quad (2.4)$$

где ΔV – объём ВМ (мл), отфильтрованный за отрезок времени Δt .

— степень чистоты фильтрата контролировалась с помощью физико-химических методов анализа

2.1.6. Процесс удаления кислородсодержащих соединений из вазелинового масла

Избирательное удаление окисленных полярных групп из неполярного углеводородного растворителя осуществляли физико-химическим методом адсорбционной очистки контактным способом с помощью алюмосиликатного сорбента (фракции 0-1.0 мм) компании ООО "Авис" г. Кириши. В работе использовали как базовую фракцию сорбента (0-1 мм), так и фракции (0-0.25); (0.25-0.50) и (0.5-1.0 мм), отсеянные с помощью сит. Осветлению подвергали предварительно отфильтрованное от механических примесей ВМ темно-коричневого цвета. Для повышения эффективности сорбент прокачивали при температуре 140°C в течение одного часа. Оценку эффективности осуществляли по методике определения цветности [180].

Ход работы:

- 1) навеску темного отфильтрованного ВМ массой 280 г помещали в съёмный стакан из нержавеющей стали аппарата с рубашкой обогрева и перемешивающим устройством. В зависимости от условий эксперимента добавляли навеску определённого количества алюмосиликатного сорбента определённой фракции;
- 2) проводили удаление воздуха из смеси ВМ + сорбент до прекращения пенообразования. Одновременно осуществляли нагрев до 60°C;
- 3) по завершении процесса дегазации выравнивали давление в аппарате и включали перемешивающее устройство с мешалкой (250 об/мин);
- 4) по окончании контактирования выключали мешалку, в течение 15 минут ожидали осаждение наиболее крупных частиц, вынимали стакан и декантировали осветлённое масло с не осевшей фракцией сорбента;
- 5) весь объем декантированного масла фильтровали через фильтровальную бумагу с использованием конусной стеклянной воронки. Отбирали образец на анализ;
- 6) для проведения следующего цикла осветления оставшийся объем масла взвешивали, засыпали необходимого количества сорбента и повторяли пункты 2-5.

2.2. Методы исследования

В настоящей работе для анализа строения и свойств волокон СВМПЭ и ВМ использован комплекс физико-химических методов исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеновская дифракция под большими и малыми углами, инфракрасная (ИК) спектроскопия НПВО, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) широких линий, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), гравиметрический метод определения общей пористости и механические испытания.

2.2.1. Методы исследования строения и свойств волокон СВМПЭ

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Изучение морфологии поверхности образцов волокон СВМПЭ осуществляли методом СЭМ на установке «JEOL JSM-6610LV». Для придания электропроводности образцы покрывали

тонким слоем платины. С помощью системы индикации изображений получали микроснимки.

Метод рентгеновской дифракции в больших и малых углах. Изучение надмолекулярной структуры волокон СВМПЭ проводили методом рентгеновской дифракции при больших и малых углах рассеяния. Рентгенограммы образцов регистрировали на установке «Rigaku Rotaflex R-200» с переменной геометрией, позволяющей проводить съёмку в больших и малых углах дифракции [181].

Гравиметрический метод определения общей пористости ксерогеля или волокон СВМПЭ. Определение величины абсолютной пористости $P_{\text{Абс.}}$ осуществляли с помощью метода насыщения Мельтчера, который заключается в определении общей плотности насыщенного образца и плотности его твёрдой части (скелета), полученной при экстрагировании. Величину $P_{\text{Абс.}}$ рассчитывали по формуле [182]:

$$P_{\text{Абс.}} = (1 - \rho_{\text{н.}}/\rho_{\text{тв.}}) \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

где $\rho_{\text{тв.}}$ – плотность твёрдой части образца, $\rho_{\text{н.}}$ – общая плотность насыщенного образца.

В качестве объектов исследования служили образцы волокон СВМПЭ и их промежуточные полупродукты с различной кратностью вытягивания, полученные на установке гель-формования (рис. 2.2)

Для расчёта $\rho_{\text{н.}}$ и $\rho_{\text{тв.}}$ определяли $m_{\text{н.}}$ и $m_{\text{тв.}}$ – массу насыщенного образца и массу твёрдой части образца, соответственно; $V_{\text{н.}}$ и $V_{\text{тв.}}$ – объём насыщенного образца и его твёрдой части, соответственно.

Образцы твёрдого геля и волокон, полученные в среде растворителя уже насыщены жидкостью, в роли которой выступает ВМ. Для насыщения образцов «сухих» волокон использовали масло, которое являлось жидкостью насыщения образцов геля и «мокрых» волокон. Данное ВМ было отобрано с установки в момент процесса формования и отфильтровано от механических примесей. Плотность жидкости насыщения $\rho_{\text{ж.}} = 0.87 \text{ г/см}^3$.

Параметр V_n определяли погружением навески образца геля или насыщенного маслом волокна массой 2 г (m_n) в емкость с переливом, доведённую жидкостью насыщения образцов до точки перелива. Образец погружали целиком в масло, фиксировали изменение объема вытесненной жидкости.

Далее образцы отмывали от ВМ с помощью н-гексана. Путем их дробления (разрезания) на мелкие части и многократной промывке удаляли масло из внутреннего объёма образца (рис. 2.9) и путём взвешивания определяли массу твёрдой части образца – $m_{тв.}$. При определении полной (абсолютной) пористости исходили из того, что масса проэкстрагированного и высушенного образца есть величина постоянная до и после его дробления [183].

Далее определяли $m_{ж.}$:

$$m_{ж.} = m_n - m_{тв.} \quad (2.6)$$

и, зная, что $\rho_{ж.} = 0.87 \text{ г/см}^3$, вычисляли $V_{ж.}$:

$$V_{ж.} = m_{ж.} / 0.87 \quad (2.7)$$

Затем определяли $V_{тв.}$:

$$V_{тв.} = V_n - V_{ж.} \quad (2.8)$$

Зная значения $V_{тв.}$, V_n , m_n и $m_{тв.}$ рассчитывали ρ_n и $\rho_{тв.}$. Полученные значения подставляли в формулу (2.6).



Рисунок 2.9 – Фото, показывающее, как измельчается образец твёрдого геля.

ИК спектроскопия НПВО. ИК спектры НПВО записывали на Фурье-спектрометре «Equinox-55» («Bruker»), снабженном отражательной приставкой «Golden Gate» с алмазом в качестве рабочего кристалла в диапазоне $400\text{--}7000 \text{ см}^{-1}$. Количество сканов 200, разрешение 4 см^{-1} ; глубина проникновения излучения в приповерхностный слой образца зависела от длины волны и составляла в исследуемом диапазоне до 1.5 мкм. [185]. Рис. 2.10 демонстрирует подготовку образца волокна

СВМПЭ для записи ИК-спектра: волокно монослоем закрывает отверстие в картоне для прохождения ИК излучения.

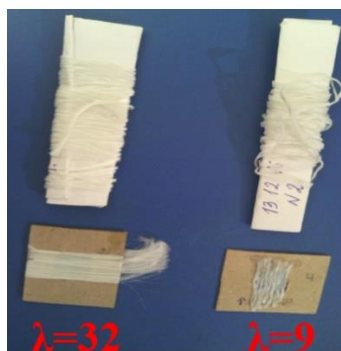


Рисунок 2.10 – Высокоориентированное ($\lambda = 32$) и низкоориентированное ($\lambda = 9$) волокно СВМПЭ.

В этом спектральном диапазоне расположены две характеристические полосы СВМПЭ 1350 и 1368 см^{-1} , ответственные за веерные колебания групп CH_2 , в GG- и GTG конформациях соответственно, а также характеристическая полоса ВМ 1377 см^{-1} , отвечающая концевым группам CH_3 в короткоцепочечных молекулах n-алканов [184].

Ядерный магнитный резонанс широких линий. Изучение гель-волокон методом ядерного магнитного резонанса осуществляли на ЯМР спектрометре широких линий, изготовленном в Физико-техническом институте РАН им. А.Ф. Иоффе [186]. ЯМР спектры получали, изменяя внешнее магнитное поле и оставляя частоту поглощаемой энергии постоянной, равной 30 МГц . Развертку магнитного поля осуществляли со скоростью 0.4 Гс/мин .

С помощью установки записывали спектры образцов волокон с различной кратностью ориентационного вытягивания.

Для уточнения локализации остатков ВМ в полимере был проведен эксперимент. Сформованные из геля волокна вытягивали в масле лишь до кратности $\lambda=4.1$, после чего масло удаляли пятикратным отмыванием в n-гексане. В дальнейшем волокно вытягивали только на воздухе до $\lambda=84$.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Определение температуры и теплоты фазовых превращений и расчёт степени кристалличности

образцов волокон с различным остаточным содержанием углеводородного растворителя $\lambda=42$ и $\lambda=64$ проводили с помощью метода ДСК.

Для этого навеску образца массой 0.2 г запрессовывали в алюминиевую капсулу и помещали в камеру калориметрического блока. Измерения проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC-2» фирмы «Perkin Elmer» при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ [187].

Степень кристалличности волокон СВМПЭ χ_H определяли по формуле:

$$\chi_H = (\Delta H_m / \Delta H^0) \cdot 100 \quad (2.9)$$

где ΔH_m – энтальпия плавления образца волокон, ΔH^0 – энтальпия плавления идеального равновесного монокристалла ПЭ ($\Delta H^0 = 293$ Дж/г) [188].

С помощью отношения

$$\chi_{\text{ПК}} = \chi_H / (1 - C_{\text{ВМ}} / 100) \quad (2.10)$$

осуществляли пересчёт значения χ_H на 100%-ю концентрацию полимера, определяя таким образом степень кристалличности полимерного каркаса $\chi_{\text{ПК}}$ волокон с различным остаточным содержанием ВМ.

Механические испытания волокон. Значения линейной плотности (m), фактической разрывной нагрузки P , относительной разрывной нагрузки σ_r (прочность), разрывного удлинения (ϵ) и модуля упругости волокно при удлинении 1% ($E1\%$) определяли с помощью разрывной машины INSTRON 3365 согласно ГОСТ 6611.1 и ГОСТ 6611.2. Механические свойства волокон оценивали при зажимной длине 20 см и скорости растяжения 0.05 м/мин по десяти испытаниям.

2.2.2. Методы исследования строения и свойств растворителя

Исследование процесса термоокислительной деструкции ВМ и продуктов деструкции СВМПЭ осуществляли методами Фурье-ИК спектроскопии, УФ спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, ротационной вискозиметрии. Для оценки качества ВМ (его изменений в процессе формования и при регенерации с помощью алюмосиликатного сорбента) использовали фотометрический метод оценки качества ВМ [180]. Оценку механических примесей в масле (продуктов деструкции СВМПЭ) осуществляли с помощью ИК

спектроскопического метода оценки качества ВМ, основанного на анализе упругого рассеяния света от частиц загрязнителей образца [188]. Методом турбидиметрии определяли показатель мутности ВМ [189].

ИК-спектроскопия. Запись ИК-спектров образцов ВМ с различной степенью ТОД осуществляли на Фурье-ИК спектрометре «VERTEX 70» фирмы «Bruker» в разборных кюветах с окнами из NaCl и длиной оптического пути 0.5 мм. Количество сканов 64, разрешение 4 см^{-1} [190]. ИК спектры записывали в диапазоне $400\text{-}7000 \text{ см}^{-1}$.

Было обнаружено, что при деструкции масла появляются новые полосы поглощения в ИК-спектре в области $1600\text{-}1800 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям C=O и C=C групп; $1000\text{-}1260 \text{ см}^{-1}$ деформационным колебаниям сложноэфирных C-O-C и кетонных C=O групп; 1377 см^{-1} деформационным колебаниям CH₃-групп [191]. Наиболее заметные изменения интенсивности ИК полос поглощения наблюдали на частотах 1720 и 1740 см^{-1} , которые можно, соответственно, отнести к кислотным –C(O)OH и альдегидным –C(O)H концевым группам. По значениям оптических плотностей наиболее интенсивной полосы поглощения 1720 см^{-1} , характеризующей изменение концентрации кислотных концевых групп в ходе реакции окисления, проводили расчёт энергии активации ТОД.

Для расчёта энергии активации ТОД по экспериментальным данным использовали интегральную форму уравнения Вант-Гоффа-Аррениуса [192].

$$\lg k = \lg k_0 - (E_{\text{акт}}/2,3RT), \quad (2.11)$$

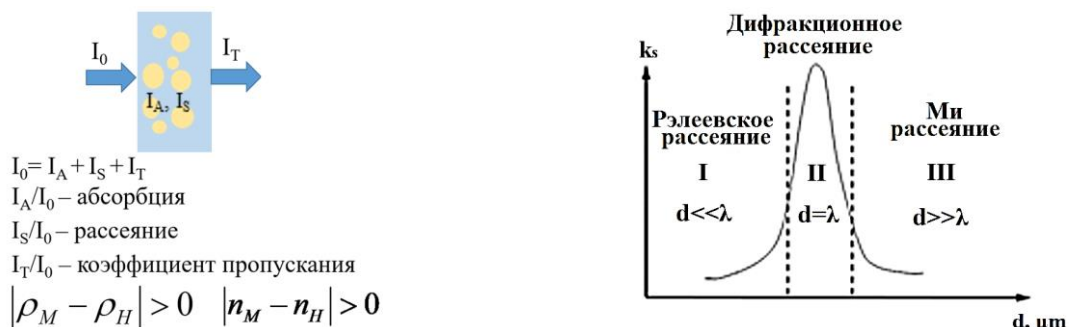
где k – константа скорости реакции; $R=8,31 \text{ Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$ – молярная (универсальная) газовая постоянная; T – температура в Кельвинах; k_0 – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ – эффективная энергия активации ТОД.

Для исследования качественного состава ПД СВМ, предварительно отмытых от масла *n*-гексаном, дополнительно в кюветную камеру ИК спектрометра помещали приставку НПВО «Golden Gate» с алмазом в качестве рабочего кристалла. Для сравнения записывали дополнительно спектры реакторного

порошка СВМПЭ и твёрдого парафина. Количество сканов 64, разрешение 4 см^{-1} [193].

УФ спектроскопия. Электронные спектры образцов ВМ записывали на УФ спектрометре «Evolution Array» фирмы «Thermo Scientific» в диапазоне длин волн 200–1000 нм с использованием разборной кюветы с кварцевыми окнами. Толщина жидкого слоя образца составляла 0.1 мм. В записанных спектрах образцов масла после стадии грубой фильтрации наблюдали изменение наклона спектра, свойственное рассеянию на частицах [188]. С увеличением степени ТОД образцов масла происходило увеличение интенсивности полосы поглощения на длине волны $\sim 270 \text{ нм}$ и $\sim 500 \text{ нм}$, что отвечает хромофорным группам $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$, характеризующим изменение окраски ВМ [191].

Спектроскопический метод анализа рассеяния излучения на частицах загрязнителя. Рассеивающими частицами (загрязнителем) в растворителе могут быть либо капли (имеем дело с эмульсией), либо твердые частицы (суспензия). И те, и другие системы удобно анализировать спектроскопическими методами, основанными на упругом рассеянии света. Анализ заключается в выделении и анализе компоненты, связанной с ослаблением проходящего через образец излучения за счет рассеяния на частицах загрязнителя (рис. 2.11).



где ρ_M , η_M и ρ_H , η_H – соответственно плотность и показатель преломления дисперсной и дисперсионной среды d – размер частицы, λ – длина волны

Рисунок 2.11. Схема спектроскопического метода анализа рассеяния излучения на частицах загрязнителя [188].

В случае, когда размер рассеивающих частиц совпадает с длиной волны падающего излучения (дифракционное рассеяние), происходит существенное снижение светопропускания за счет возрастания коэффициента рассеяния k_s , в

результате чего в спектре наблюдается характерный «перегиб». Эффект рассеяния в оптическом спектре проявляется тем сильнее, чем больше разность показателей преломления и плотностей полимерной матрицы и наполнителя.

Фотометрический метод оценки цветности ВМ с помощью медь-железо-кобальт-бихроматной шкалы цветности. С изменением окраски ВМ (от бесцветной до жёлтой и тёмно-коричневой) одновременно наблюдались и изменения в видимом диапазоне спектра ВМ (350-600 нм). Для оценки цветовых изменений ВМ по интенсивности полосы поглощения 500 нм разрабатывали фотометрический метод по цветовой шкале. Для этих целей была выбрана медь-железо-кобальт-бихроматная (МЖКБХ) шкала цветности, разработанная для химических реактивов [194].

Для исследований использовали следующее оборудование: спектрофотометр UNICO, кюветы с длиной оптического пути 10 мм и 50 мм по ГОСТ 20903-75, весы лабораторные специального класса точности: дискретность – 0,0001г, с наибольшим пределом взвешивания не менее 200 г по ГОСТ Р 53228-2008. В работе применялись: калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220-75, кобальт хлористый по ГОСТ 4525-77, железо хлорное по ГОСТ 4147-74, медь серноокислая по ГОСТ 4165-78, серная кислота по ГОСТ 4204-77, дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72, хлороформ по ГОСТ 20015-88, масло вазелиновое по ГОСТ 3164-78. Использовали образцы ВМ после выдержки при различных температурах в течение заданного времени.

МЖКБХ шкалу цветности получали в соответствии с методикой [194]. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ пипеткой на 1 см³ помещали точный объем 1 см³ концентрированной серной кислоты (раствор №1). Содержимое колбы доводили дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы перемешивали.

В небольшом количестве раствора №1 серной кислоты растворяли точную навеску реактива, взвешенную с точностью до четвертого знака. Раствор количественно переносили в колбу на 100 см³ и доводили раствором серной

кислоты до метки. Массы компонентов для приготовления растворов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Массы компонентов для приготовления МЖКБХ шкалы цветности [194].

| Номер раствора | Реактив | Формула | Масса, г |
|----------------|-------------------------|--|---------------|
| №2 | Сернокислая медь | $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 6.0000±0.0002 |
| №3 | Хлорное железо | $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 4.5000±0.0002 |
| №4 | Хлористый кобальт | $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 6.0000±0.0002 |
| №5 | Двуххромовокислый калий | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 0.4900±0.0002 |

Максимальная цветность, принятая для МЖКБХ шкалы, составляет 7 градусов [194]. Для приготовления исходного раствора цвета, визуально приближенного к цвету окисленного ВМ, указанные растворы смешивали согласно табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Состав основного раствора МЖКБХ шкалы с показателем цветности 7 градусов.

| Цвет раствора сравнения | Объем растворов компонентов шкалы цветности, см ³ | | | |
|-------------------------|--|------------|------------|------------|
| | Раствор №2 | Раствор №3 | Раствор №4 | Раствор №5 |
| Коричневый | 17.00 | 40.00 | 35.00 | 8.00 |

Приготовление градуировочных растворов шкалы цветности проводили следующим образом. В мерные колбы вместимостью 100 см³ градуированными пипетками вместимостью 5, 10, 15, 25 и 50 см³ в соответствии с таблицей 2.3 помещали основной градуировочный раствор с показателем цветности 7 и добавляли раствор №1 серной кислоты до 100 см³. Исследования проводили спектрофотометрическим методом в диапазоне оптических плотностей 0.01–0.8 отн. ед.

Таблица 2.3 – МЖКБХ шкала цветности [194].

| | | | | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| Основной раствор, см ³ | 0.78 | 1.56 | 3.12 | 6.25 | 12.50 | 25.00 | 50.00 | 100.00 |
| Градусы цветности | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 | 7.0 |

Оптическая микроскопия. Определение среднего размера частиц загрязнителя и их распределения по размерам осуществляли на оптическом микроскопе «Hyperion-1000» фирмы «Bruker». В качестве объектов исследования использовали образцы ВМ после стадии грубой фильтрации.

Анализ проводили в тонком слое, поместив каплю образца масла между предметным и покрывным стёклами. Размеры определяли с помощью шкалы

окуляра. На основе полученных микроснимков строили гистограммы распределения рассеивающих частиц по размерам с использованием программы ImagePro [188].

Турбидиметрия. Измерение мутности отработанного ВМ осуществляли методом турбидиметрии с помощью прибора 2100N IS фирмы HACH. Калибровку прибора выполняли по стандартным формазинным растворам. В качестве источника излучения прибора применяется светоизлучающий диод (LED) при 860 ± 30 нм. Детектор располагается под углом 180° , то есть на одной оси с источником излучения, анализируется проходящий свет [189].

Анализ показателя мутности образцов суспензии ПД в ВМ осуществляли следующим образом: в кювету из кварцевого стекла объёмом 25 мл заливали до метки исследуемый образец растворителя, давали отстояться до исчезновения пузырьков и помещали в кюветное отделение прибора.

Измерение коэффициента спектрального рассеяния $s(\lambda)$ проводили в режиме автоматического диапазона с усреднением сигнала (14 секунд до вычисления среднего значения по 10 определениям) в нефелометрических формазинных единицах (NFU, мг/л). Значение $s(\lambda)$ каждого образца рассчитывали как среднее по пяти измерениям. Для этого образец вынимали из кюветного отсека прибора, энергично взбалтывали, давали отстояться и проводили измерение [195].

Ротационная вискозиметрия. Вязкость растворителя определяли с помощью ротационного вискозиметра «Haake RheoStress 1». При заданных напряжениях сдвига τ [Па] измеряли скорость сдвига $\dot{\gamma}$ [1/с], по значениям которой рассчитывали сдвиговую вязкость η [Па · с]. Исследования проводили при температуре 25°C .

Выводы к главе 2

Во **второй** главе подробно описана схема процесса получения высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования. Указаны стадии отбора образцов волокон на промежуточных этапах получения волокон (РП, растворы, гели, волокна с разной кратностью вытягивания), образцов ВМ на

разных этапах процесса гель-формования. Описаны условия получения образцов вазелинового масла с различной степенью термоокислительной деструкции в условиях модельного эксперимента. Представлены схемы и поэтапно рассмотрены стадии удаления ВМ из волокон СВМПЭ при ориентационном вытягивании за счет синерезиса (отжима) и методом экстракции с помощью н-гексана, вакуумной фильтрации ВМ от продуктов деструкции СВМПЭ через комбинированную фильтрующую перегородку и регенерации химического состава ВМ методом адсорбционной очистки контактным способом.

Описан ход работы по изучению строения и свойств объектов исследования с помощью экспериментальных методик, основанных на применении физико-химических методов исследования.

Глава 3. Влияние растворителя на строение и свойства волокон СВМПЭ

В методе гель-формования роль растворителя сводится к растворению реакторного порошка и получению полуразбавленного прядильного раствора. Снижение вязкости полимерной системы облегчает переработку полимера, позволяя осуществлять формование гель-волокон и их последующее ориентационное вытягивание.

Вытяжка волокон из геля происходит, как правило, в две стадии [1]. На первой стадии вытяжка волокон осуществляется в среде растворителя. ВМ увеличивает сегментальную подвижность макромолекул СВМПЭ при крупномасштабных перестройках на первых этапах вытяжки в среде растворителя. Однако присутствие растворителя в межмолекулярном пространстве СВМПЭ сопровождается образованием пор при ориентационном вытягивании полимера [159]. Поэтому перед второй стадией вытягивания на воздухе растворитель из волокна удаляется промывкой в *n*-гексане. Только после промывки в порах может оставаться некоторое количество ВМ, которое при дальнейшей термической вытяжке будет препятствовать схлопыванию пор. Несмотря на то, что технология вытяжки волокна из геля СВМПЭ применяется сравнительно давно, проблема извлечения растворителя из полимерной матрицы не решена до сих пор.

3.1. Влияние растворителя на структурные и прочностные показатели волокон СВМПЭ

В настоящей работе вопросы об изменении морфологии поверхности и внутренней структуры волокон СВМПЭ при их получении и о местах локализации в гель-волокне остаточного трудно извлекаемого ВМ решался с привлечением физико-химических методов исследования: ИК НПВО спектроскопии, рентгеновской дифракции в больших и малых углах, ЯМР широких линий, СЭМ, определения пористости методом гравиметрии и механических испытаний. О влиянии остаточного растворителя на упруго-прочностные свойства волокон судили по данным механических испытаний и степени кристалличности волокна, определенной с помощью метода ДСК.

3.1.1. Изменение строения и физико-механических свойств волокон СВМПЭ в процессе ориентационного вытягивания

В таблице 3.1 представлены результаты механических испытаний волокон СВМПЭ и их пористости на различных стадиях ориентационного вытягивания в среде растворителя (масло) и горячего воздуха.

Таблица 3.1 – Упруго-прочностные характеристики волокон СВМПЭ, полученных методом гель-формования на различных этапах ориентационного вытягивания после удаления растворителя [181].

| Этап эксперимента, N | Кратность вытягивания, λ | Среда | T, °C | Прочность σ_p , сН/текс | Модуль упр. E_1 , сН/текс | Пористость $P_{Абс.}$, % |
|----------------------|----------------------------------|--------|-------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 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 |

Вытягивание в среде растворителя позволяет постепенно увеличивать температуру и кратность вытягивания «мокрых» гель-волокон (115-135°C), вследствие чего происходит снижение их поперечного сечения, пористости, концентрации растворителя внутри гель-волокна и увеличение прочностных показателей. Практически полное удаление растворителя из гель-волокон с помощью н-гексана дает возможность осуществлять дополнительное вытягивание «сухих» волокон при более высокой температуре в среде горячего воздуха (140-150°C), что обеспечивает резкий рост прочности и модуля упругости. Значение VM , % отличается от $P_{Абс.}$, %, поскольку растворитель при отжиге концентрируется в шубе-оболочке волокна (рассмотрено ниже).

Самую высокую пористость имеет неориентированная пленка ксерогеля (90%). При самой низкой кратности вытягивания волокна $\lambda=1.7$ наблюдается снижение пористости до значения 40%. Как видно, наиболее значительное снижение пористости происходит на начальных этапах вытягивания в среде

растворителя. При высоких кратностях вытягивания на воздухе пористость волокон практически равняется нулю.

Действительно, анализ морфологических изменений поверхности волокон при их ориентационном вытягивании с помощью метода СЭМ (рис. 3.1) подтверждает факт значительных структурных перестроек.

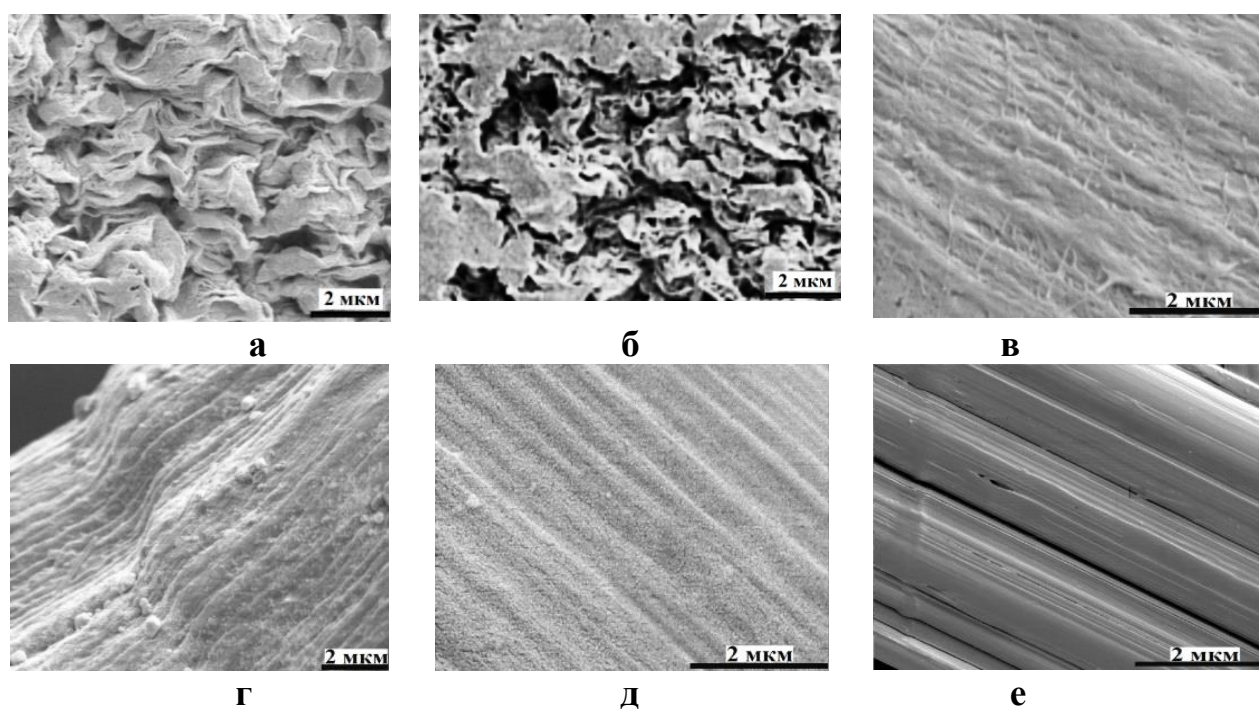


Рисунок 3.1 – Микрофотографии пленки ксерогеля (а) и волокон СВМПЭ с разной кратностью вытягивания: $\lambda=1.7$ (б), 4.4 (в), 9.0 (г), 15.0 (д) и 84.0 (е) [181].

Волокно с самой низкой кратностью вытягивания $\lambda=1.7$ (рис. 3.1 б) имеет высокопористую ячеистую структуру, сходную со строением неориентированной пленки ксерогеля СВМПЭ (рис. 3.1 а). Кристаллическая фаза такого ксерогеля образована микрокристаллитами на складчатых цепях [181; 196]. С ростом кратности вытягивания происходит переход в «шейку», т.е. кристаллиты на складчатых цепях перестраиваются в ориентированные вдоль оси растяжения фибриллярные волокна, например, по механизму Петерлина [197]. Переход в «шейку» для волокон происходил до кратностей $\lambda=7-9$. На микрофотографиях волокон с $\lambda=4.4$ и 9.0 (рис. 3.1 в, г) уже можно видеть фибриллярное строение, однако сами микрофибриллы, хотя и ориентированы вдоль оси волокна, но имеют «извилистое» строение. Последующее ориентационное вытягивание при

сравнительно низких кратностях $\lambda=15$ приводила практически к полному распрямлению фибрилл до состояния их идеальной ориентации вдоль оси волокна, исчезновению «извилистости» и снижению пористости поверхности текстуры (рис. 3.1 д). Полученные данные неплохо согласуются с результатами определения степени ориентации молекулярных цепей методом ИК-спектроскопии [198], которые показали, что ориентация выпрямленных транс-сегментов цепей в волокнах СВМПЭ достигает своего высшего предела именно при кратностях вытягивания $\lambda = 14\text{--}20$. При кратностях вытягивания $\lambda=84$ (рис. 3.1 е) наблюдается практически идеальная ориентация микрофибрилл вдоль оси растяжения и формирование строения поверхности волокон близкой к монолитному цилиндру.

Морфологические изменения поверхности волокон, наблюдаемые на микроуровне, должны неминуемо сопровождаться изменениями их внутренней структуры. На рис. 3.2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа надмолекулярного строения рассматриваемых волокон СВМПЭ с различными кратностями вытягивания.

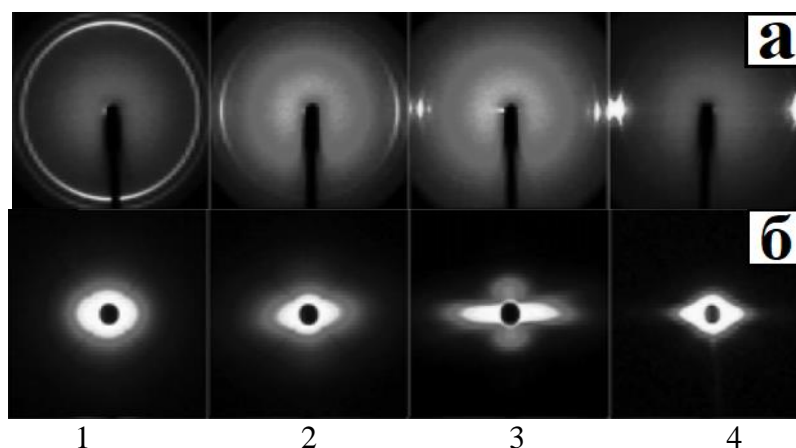


Рисунок 3.2 – Фоторентгенограммы в больших (а) и малых углах рассеяния (б) вертикально расположенных волокон СВМПЭ с кратностями вытягивания: $\lambda=1.7$ (1); 9.0 (2); 15.0 (3) и 84.0 (4) [186].

Исследование надмолекулярной структуры образцов волокон методом рентгеновской дифракции в больших и малых углах рассеяния демонстрирует рис. 3.2. Из фоторентгенограмм, полученных при больших углах рассеяния (рис. 3.2 а, 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. 3.2 а, 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 рефлексы, свидетельствует о наличии разориентированной кристаллической фазы. При высоких кратностях вытягивания (>40) «дуги-крылья» на экваторе рентгенограммы практически отсутствуют, что указывает на почти полное исчезновение низкоориентированной фракции полимера и аморфных внутрифибриллярных прослоек (рис. 3.2 а, 4).

На рис. 3.2 б 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. 3.2 б, 1-2). Для образца с $\lambda=15$ (рис. 3.2 б, 3) наблюдается мощное меридиональное рассеяние, свидетельствующее о чередовании аморфных и кристаллических областей в микрофибрилле, то есть о наличии большого периода. 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) [199]. Продольные размеры пор составляют доли микрона. При высоких кратностях вытягивания в среде воздуха ($\lambda=75$) меридиональное рассеяние (большой период) отсутствует, а поры практически исчезают. Структура микрофибрилл приобретает кристаллическую непрерывность (рис. 3.2 б, 4).

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

3.1.2. Исследование процесса распределения растворителя в волокнах СВМПЭ, определение мест его локализации и влияния концентрации растворителя на свойства получаемых волокон.

Представляется, что одновременно с величиной λ на пористость системы влияет среда вытягивания. Напомним, что растяжению до средних значений кратности подвергается неотмытое от растворителя гель-волокно, а до высоких – сухой образец, вытягиваемый не в жидкости (масле), а на воздухе. Растворитель удаляется методом экстракции с помощью н-гексана, однако, следы растворителя могут находиться в порах-каналах, препятствуя упаковке микрофибрилл в более крупные образования и отрицательно сказываясь на механических показателях волокон.

На рис. 3.3 показаны ИК спектры в области $1330\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ для ВМ и образцов волокон СВМПЭ, вытянутых в среде растворителя до кратности $\lambda=28.0$, а затем дотянутых на воздухе до $\lambda=84.0$ (табл. 3.1).

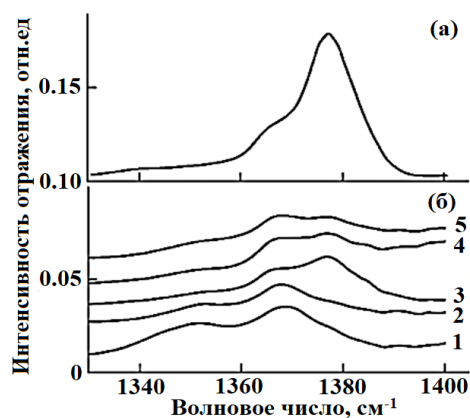


Рисунок 3.3 – ИК спектры вазелинового масла в области $1340\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (а) и волокон СВМПЭ с кратностью вытягивания $\lambda = 4.4$ (1), 15.0 (2), 28.0 (3), 38.0 (4) и 84.0 (5) (б). Спектры смещены относительно вертикальной оси [186].

В этом спектральном диапазоне расположены две характеристические полосы поглощения СВМПЭ 1350 и 1368 см^{-1} , ответственные за веерные колебания групп CH_2 , в GG- и GTG-конформациях, соответственно, а также характеристическая полоса ВМ 1377 см^{-1} , отвечающая концевым группам CH_3 жидких парафиновых углеводородов, входящих в состав ВМ [191]. 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.

Сопоставим данные, полученные методом ИК спектроскопии, с результатами исследования тех же образцов с помощью спектроскопии ЯМР широких линий. На рисунке 3.4 приведен спектр ЯМР образца СВМПЭ, вытянутого до кратности $\lambda=84.0$ (табл. 3.1). Кроме широкой компоненты, обусловленной поглощением макромолекул с сильно ограниченным молекулярным тепловым движением (в основном в кристаллических областях), в спектре ЯМР имеются промежуточная компонента, связанная с «подвижными» микрообластями (на рис. 3.4 она отделена от широкой компоненты пунктиром) и «сверхузкая» компонента, которая может принадлежать высокоподвижным концевым группам макромолекул растворителя.

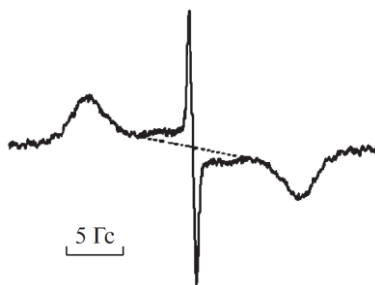


Рисунок 3.4 – Спектр ЯМР ориентированного волокна СВМПЭ ($\lambda=84.0$). Ось ориентации вдоль магнитного поля; $T = 20^{\circ}\text{C}$ [186].

Известно [200], что концентрация разрывов связей в высокоориентированных волокнах СВМПЭ заведомо недостаточна для регистрации «сверхузкой» компоненты, поэтому таковую в спектре следует отнести к остаткам ВМ, сохранившегося в волокнах после растворения, формования и вытяжки полимера. Для уточнения локализации остатков ВМ в полимере был проведен следующий эксперимент.

Сформованные из геля волокна вытягивали в ВМ лишь до кратности $\lambda=4.1$, после чего ВМ удаляли пятикратным отмыванием в н-гексане. В дальнейшем волокно вытягивали только на воздухе до $\lambda=54.0$. Спектр ЯМР, приведенный на рис. 3.5, показывает почти полное отсутствие «сверхузкой» компоненты в волокне при $\lambda=54.0$. Следовательно, удаление ВМ при низкой степени ориентации (до образования закрытых пор) при дальнейшей вытяжке практически исключает его

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

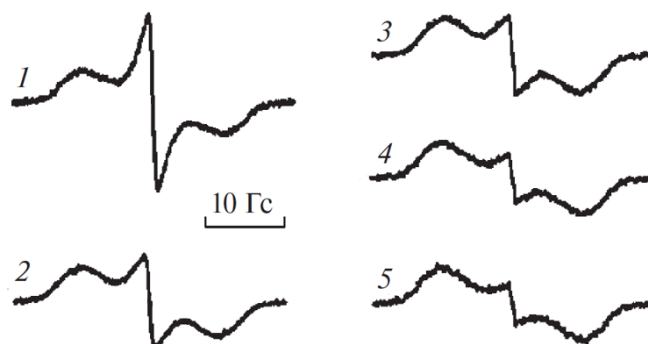


Рисунок 3.5 – Спектры ЯМР волокон СВМПЭ, из которых растворитель удалён после вытяжки до кратности $\lambda=4.1$; дальнейшие кратности вытягивания составляли $\lambda = 8.0$ (1), 19.0 (2), 29.0 (3), 34.0 (4) и 54.0 (5). Ось ориентации перпендикулярна магнитному полю; $T = 20^\circ\text{C}$ [186].

Основные результаты исследования состоят в следующем. Содержание остаточного ВМ в волокне после его отмывки в н-гексане зависит от кратности вытяжки. При малой кратности вытягивания ($\lambda=4.1$) отмывка волокна от ВМ более эффективна, чем при высокой кратности. Молекулы ВМ вытянуты вдоль стенок анизотропных пор волокна, которые исчезают при трансформации каналов в мелкие пустоты, где остаточные молекулы масла занимают произвольные положения.

3.1.3. Влияние содержания остаточного растворителя на степень кристалличности и физико-механические показатели волокон

Отечественная технология получения высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования представляет собой многостадийный процесс. Основные преобразования структуры и повышение упруго-прочностных характеристик волокон происходят в процессе ориентационного вытягивания, организация которого во многом определяется присутствием или отсутствием в волокнах растворителя.

Отмечается [201], что вытягивание «мокрого» (содержащего растворитель) гель-волокна при температурах $\leq 135^\circ\text{C}$, обладает рядом достоинств. Наличие растворителя, контактирующего с горячей поверхностью вытяжного устройства

(утюга), снижает трение гель-волокна о металл, предотвращая его механическое травмирование, а также обеспечивает быстрый и равномерный прогрев филаментов комплексного волокна. Благодаря этому появляется возможность вытягивать гель-волокна высокой линейной плотности, состоящие из большого числа филаментов, что положительно сказывается на экономических показателях производства. Предполагалось, к тому же, что присутствие растворителя, выполняющего на завершающих этапах вытягивания функцию пластификатора, будет способствовать некоторому повышению механических характеристик волокон за счёт выравнивания напряжений на элементах структуры [159].

Установлено, впрочем, что получить вытянутое волокно с высоким уровнем упруго-прочностных показателей в присутствии ВМ невозможно. Достигнутый средний уровень прочности не превышает обычно 280 сН/текс, а модуль упругости 9000 сН/текс. Это объясняется тем, что совершенная высокоориентированная структура в присутствии растворителя не образуется, о чём свидетельствует наличие микропор и разориентированных кристаллитов, а также недостаточно высокая степень кристалличности полимерного каркаса вытянутого гель-волокна [2].

Получить более совершенную структуру и увеличить прочностные показатели волокон СВМПЭ можно за счёт её дополнительного вытягивания в среде горячего воздуха, имеющего температуру $T \geq 145^\circ\text{C}$. В то же время вытянуть «мокрые», содержащие растворитель гель-волокна до высоких кратностей вытягивания ($\lambda > 50$) при $T \geq 145^\circ\text{C}$ не представляется возможным. Процесс дополнительного вытягивания сопровождается в этом случае началом растворения СВМПЭ в растворителе и приводит к капиллярному обрыву гель-волокна [159].

Рост температуры вытягивания до $T \geq 145^\circ\text{C}$, необходимый для увеличения сегментальной подвижности макромолекул СВМПЭ и дальнейшего развития деформации возможен лишь при использовании «сухого» волокна с низким остаточным содержанием ВМ. Только после удаления из ориентированного гель-волокна основной массы растворителя полученное «сухое» волокно может быть

подвергнуто дополнительному вытягиванию при температуре, приближенной к температуре плавления, ориентированного СВМПЭ, и переработана в готовый продукт с прочностью, превышающей 300 сН/текс.

Целесообразность организации процесса вытягивания сформованных гелевых волокон в два последовательных этапа подтверждена в работе [60].

Примечательно, что информация о допустимом содержании остаточного растворителя в «сухом» волокне, поступающего на этап дополнительного вытягивания, а также в готовом высокопрочном волокне носит неопределённый характер. Указывается, что компания «Honeywell» (США) рекомендует поддерживать остаточное содержание ВМ в волокне, прошедшем стадию удаления растворителя, на уровне 5-10% [5]. В то же время, у компании «DSM» (Нидерланды) остаточное содержание растворителя в готовом высокопрочном волокне, предназначенном для армирования композитных материалов, может изменяться от 0.05 до 5% [4].

Необходимо определить интервал допустимых остаточных концентраций растворителя, не снижающих механические свойства волокон. Поставленная задача может быть решена только при изучении влияния концентрации остаточного растворителя на механические характеристики волокон.

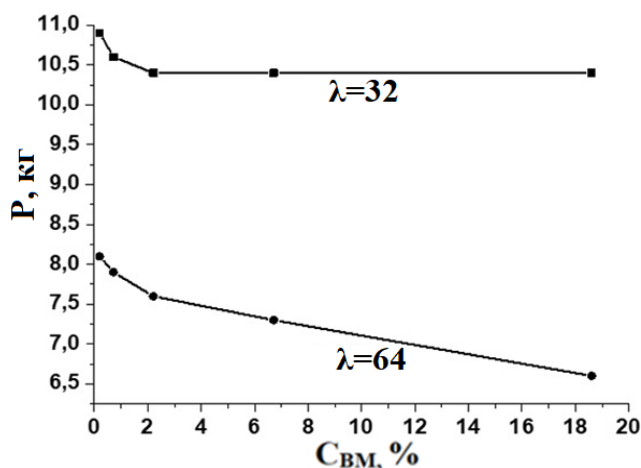
Значения средних физико-механических показателей и степени кристалличности «сухих» волокон ($\lambda=32$), поступающих на этап дополнительного вытягивания, а также готовых высокопрочных волокон ($\lambda=64$) с различной концентрацией остаточного растворителя представлены в табл. 3.2.

Из табл. 3.2 следует, что с ростом концентрации остаточного растворителя ($C_{ВМ}$) физико-механические свойства и степень кристалличности волокон сильно снижаются.

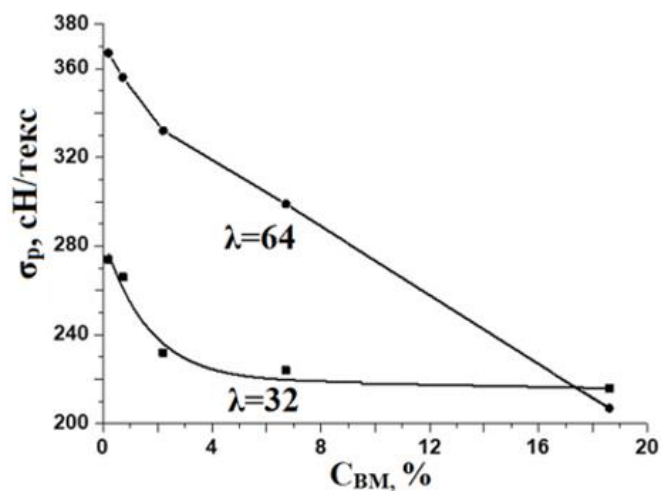
Графики, характеризующие зависимость средних механических показателей волокон с кратностью вытягивания $\lambda=32$ и $\lambda=64$ от концентрации оставшегося в них растворителя, демонстрирует рис. 3.6(а-г), построенный по данным табл. 3.2.

Таблица 3.2 – Изменение степени кристалличности и упруго-прочностных характеристик волокон СВМПЭ в зависимости от содержания в них растворителя при разных режимах ориентационного вытягивания. [186].

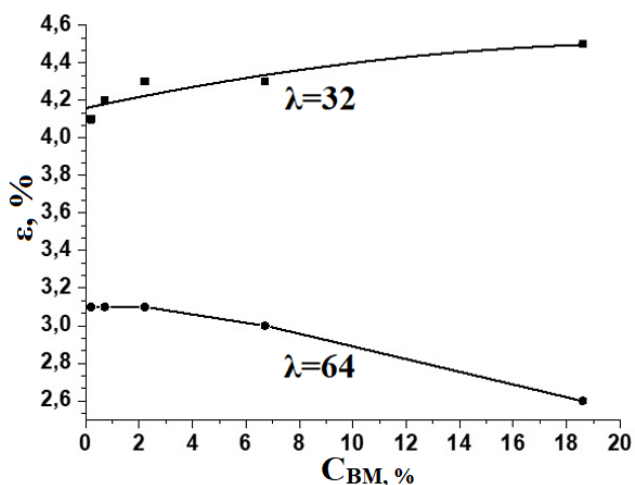
| № образца | $C_{ВМ}$, % | m , текс | P , кг | σ_p , сН/текс | ε , % | $E_{1\%}$, сН/текс | χ_H , % | $\chi_{ЛК}$, % |
|---|--------------|------------|----------|----------------------|-------------------|---------------------|--------------|-----------------|
| После ориентационного вытягивания в 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 волокон 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 |



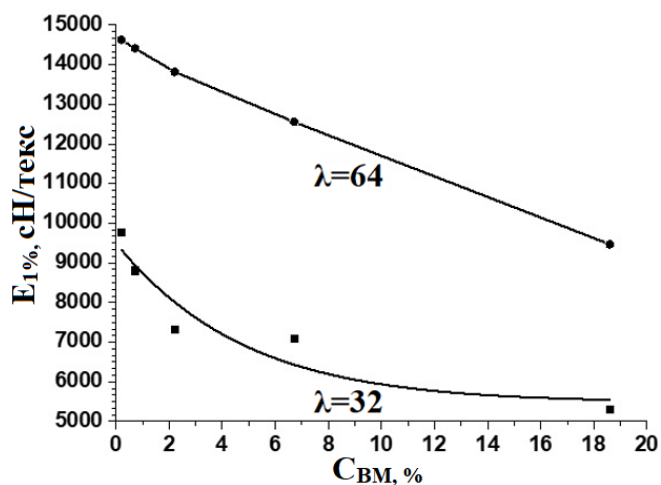
а



б



в



г

Рисунок 3.6 – Зависимость средних значений фактической разрывной нагрузки (P) прочности (σ_p), разрывного удлинения (ε) и начального модуля упругости ($E_{1\%}$) волокон с кратностью вытягивания $\lambda=32$ и $\lambda=64$ от концентрации остаточного растворителя ($C_{ВМ}$).

Видно, что у образцов волокон вытянутых в среде ВМ до кратности $\lambda=32$, величина фактической разрывной нагрузки (P) с ростом концентрации остаточного растворителя вначале несколько уменьшается, а затем быстро выходит на постоянный уровень (рис. 3.6 а). В целом влияние остаточного ВМ на фактическую разрывную нагрузку волокна, до кратности $\lambda=32$ незначительно. Величина (P) определяется, как известно, строением полимерного каркаса вытянутого в среде растворителя волокна, который формируется, в основном, на стадии ориентационного вытягивания гель-волокна и лишь частично в процессе экстракции растворителя и сушки. Вместе с тем, рост концентрации остаточного растворителя ($C_{ВМ}$) способствует увеличению линейной плотности волокна (m , текс) за счёт повышения его массы, что сказывается на значениях прочности $\sigma_p = P/m$ и начального модуля упругости ($E_{1\%}$). При повышении $C_{ВМ}$ линейная плотность увеличивается (табл. 3.2), а значения σ_p и $E_{1\%}$ образцов волокон вытянутых в среде ВМ до кратности $\lambda=32$ соответствующим образом снижаются (рис. 3.6 б, г).

Обнаружено, впрочем, что при значениях $C_{ВМ}$, указанных в табл. 3.2, расчётная линейная плотность образцов волокон, обусловленная приростом их массы, оказывается в некоторых случаях ниже измеренных экспериментальных значений (табл. 3.2; NN 3, 4, 5). Представляется, что причиной роста линейной плотности, вызывающей снижение σ_p и $E_{1\%}$ может быть не только повышение $C_{ВМ}$, но и усадка волокна, происходящая после удаления из него основной массы растворителя. Появлению усадки способствует возникновение в паковке с волокном пустого межфиламентного пространства, а также действие остаточного растворителя как пластификатора, ослабляющего межмолекулярного взаимодействия и уменьшающего пространственные затруднения для сегментальной подвижности [202].

Следует отметить, что наличие пластификатора (остаточного растворителя) способно влиять на механические показатели полимерной системы не только опосредственно (например, через линейную плотность), но и прямым образом. В случае волокна вытянутого в среде ВМ до кратности $\lambda=32$ это проявляется при

снижении её фактической разрывной нагрузки (P). На прямое действие пластификатора (остаточного растворителя) указывает также повышение разрывного удлинения волокон (ϵ) с кратностью $\lambda=32$, происходящее по мере роста $C_{\text{ВМ}}$ (рис. 3.6 в).

За счёт дополнительного вытягивания в горячем воздухе образцы волокон, вытянутых в среде ВМ до кратности $\lambda=32$ с различной концентрацией остаточного растворителя ($C_{\text{ВМ}}$), были переработаны в образцы с готовыми высокопрочными нитями с кратностью $\lambda=64$. Оказывается, что повышение ($C_{\text{ВМ}}$) в дополнительно вытянутого волокна с кратностью $\lambda=64$ сопровождается весьма заметным снижением фактической разрывной нагрузки (P), по сравнению с волокном, вытянутом в среде ВМ до кратности $\lambda=32$ (рис. 3.6 а). Причина столь существенного различия заключается в том, что в волокнах при $\lambda=32$ полимерный каркас, ответственный за величину P , формируется, в основном, на стадии ориентационного вытягивания гель-волокна при одинаковой для всех образцов концентрации ВМ. Образцы волокон с кратностью $\lambda=32$ и различной $C_{\text{ВМ}}$ были получены на стадии удаления ВМ методом экстракции уже после формирования их полимерного каркаса. В образцах волокон, дополнительно вытянутых в среде горячего воздуха до кратности $\lambda=64$, ситуация иная. Дополнительному вытягиванию подвергаются образцы с изначально разной концентрацией $C_{\text{ВМ}}$. При этом, чем выше $C_{\text{ВМ}}$, тем ниже P . Правомерно, по-видимому, утверждать, что именно рост концентрации пластификатора (остаточного растворителя) ведёт к быстрому снижению фактической разрывной нагрузки волокон с кратностью $\lambda=64$. Одновременно с P по мере роста $C_{\text{ВМ}}$ происходит более интенсивное, чем в волокнах с кратностью $\lambda=32$, уменьшение σ_p и $E_{1\%}$, а также снижение разрывного удлинения волокон с кратностью $\lambda=64$ (рис. 3.6 б-г). При этом в случае высокой концентрации остаточного растворителя ($C_{\text{ВМ}}=18.6\%$) прочность волокон с кратностью $\lambda=64$ становится почти такой же, как у волокон с кратностью $\lambda=32$ (рис. 3.6 б). Эффект дополнительного вытягивания нивелируется.

Присутствие остаточного растворителя влияет не только на физико-механические свойства, но и на степень кристалличности волокон СВМПЭ.

Зависимость степени кристалличности волокон с кратностью вытягивания $\lambda=32$ и $\lambda=64$ (χ_H), а также степени кристалличности их полимерного каркаса [$\chi_{ПК} = \chi_H / (1 - C_{ВМ} / 100)$], от концентрации остаточного растворителя ($C_{ВМ}$) показана на рис. 3.7. Видно, что с ростом $C_{ВМ}$ степень кристалличности (χ_H) всех образцов волокон сильно снижается во всем интервале значений. Очевидной причиной этого служит увеличение в их составе доли аморфной составляющей – ВМ.

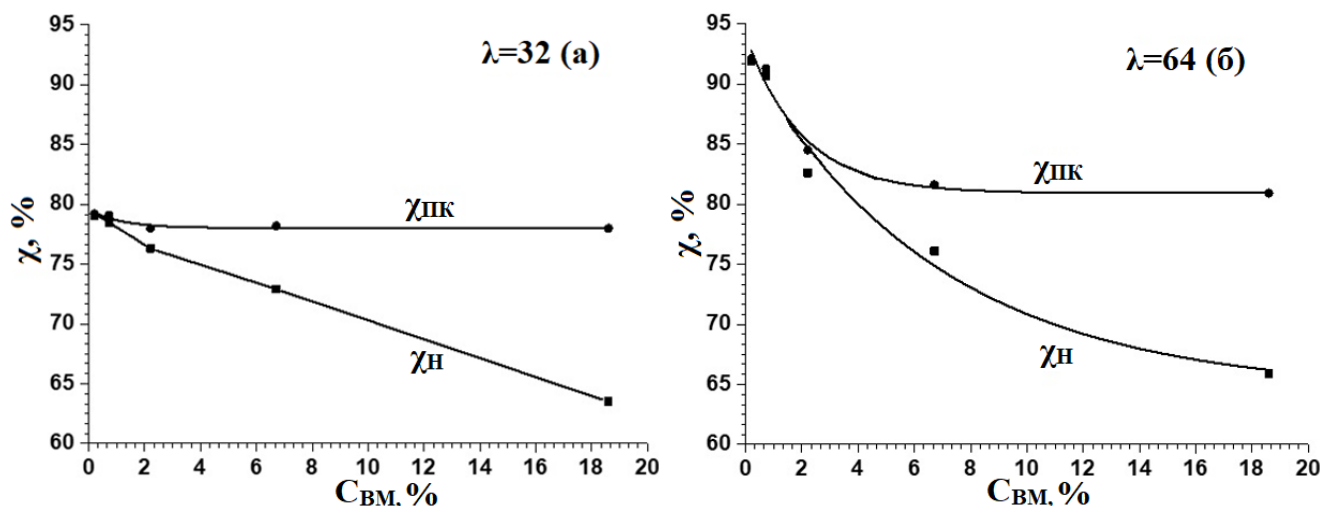


Рисунок 3.7 – Зависимость степени кристалличности волокон и степени кристалличности их полимерного каркаса, вытянутых в среде ВМ до кратности $\lambda=32$ (а) и волокон, дополнительно вытянутых в среде горячего воздуха до кратности $\lambda=64$ (б) от концентрации остаточного растворителя.

В отличие от χ_H изменение степени кристалличности полимерного каркаса $\chi_{ПК}$ волокон обнаруживает по мере увеличения $C_{ВМ}$ большое различие. При повышении $C_{ВМ}$ значения $\chi_{ПК}$ образцов волокон с кратностью вытягивания $\lambda=32$, уменьшается незначительно (от 79.2 до 78.0%) и быстро выходит на уровень, близкий к постоянному значению (рис. 3.7 а). У образцов волокон с кратностью вытягивания $\lambda=64$, значение $\chi_{ПК}$ по мере увеличения $C_{ВМ}$ от 0.2 до 18.6 % существенно снижается (от 92.1 до 80.9%) и выходит на уровень, приближающийся к $\chi_{ПК}$ волокон с кратностью $\lambda=32$ (рис. 3.7 б).

Следует, по-видимому, признать, что находящийся внутри вытягиваемого волокна остаточный растворитель препятствует формированию ориентированной кристаллической фазы, ответственной за высокий уровень физико-механических показателей. При $C_{ВМ} > 6\%$ получить волокно с высокой кратностью при

вытягивании в среде горячего воздуха и прочностью $\sigma_p > 300$ сН/текс становится невозможным (рис. 3.7 б).

Результаты проведенного исследования однозначно свидетельствуют о том, что увеличение содержания остаточного ВМ в нитях, полученных на стадии вытягивания в среде растворителя, отрицательно влияет на физико-механические свойства готового продукта – высокопрочного волокна с высокой кратностью, получаемой на стадии дополнительного вытягивания в среде горячего воздуха. Концентрация растворителя в волокне должна быть сведена к возможному минимуму. В условиях технологического процесса предельную концентрацию остаточного растворителя в волокнах СВМПЭ рекомендовано ограничивать величиной, не превышающей 0.5% (масс.)

3.2. Удаление растворителя из волокон СВМПЭ

3.2.1. Удаление растворителя из гель-волокна при одноосном растяжении свежесформованных волокон

Гель-волокно, сформованное из раствора СВМПЭ, представляет собой наполненную растворителем сетчатую систему, узлами которой являются кристаллиты на складчатых цепях, связанные друг с другом отрезками макромолекул. На этапе продавливания горячего прядильного раствора через отверстия фильтры и последующем фильерном формировании волокна растворитель из прядильных струй не отжимается, поэтому концентрация полимера в неориентированном гель-волокне практически не отличается от концентрации полимера в прядильном растворе. Макромолекулы полимера и молекулы ВМ превращаются в однородную полимерную систему, которая деформируется как единое целое. Процесс удаления растворителя начинается лишь после того, как струи горячего прядильного раствора охлаждаются ниже температуры кристаллизации СВМПЭ ($\sim 104.6^\circ\text{C}$), претерпевают фазовый распад на кристаллическую и неупорядоченную фазы, переходят вследствие этого в состояние эластичного твердого тела и подвергаются одноосному растяжению,

которое сопровождается синерезисом – отжимом растворителя, сосредоточенного в аморфной фазе полимера, из его объема.

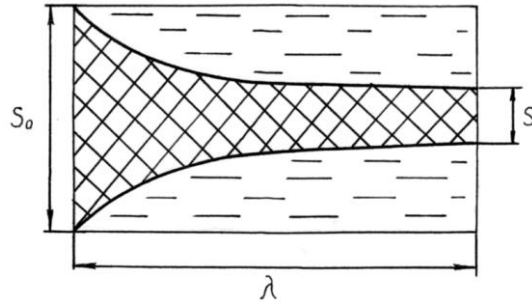


Рисунок 3.8 – Схема удаления растворителя при ориентационном вытягивании гель-волокна

Следует подчеркнуть, что масса полимера в объеме геля остается при вытягивании неизменной, а масса ВМ снижается прямо пропорционально кратности растяжения (кратности ориентационного вытягивания) гель-волокна. Схема, демонстрирующая удаление растворителя из объема гель-волокна в процессе ориентационного вытягивания, показана на рис. 3.8.

Если принять, что C_0 – массовая доля полимера, а $(1 - C_0)$ – массовая доля растворителя в исходном, не подвергнутом ориентационному вытягиванию гель-волокна, то масса полимера ($m_{п}$) и масса растворителя ($m_{р}$) в объеме гель-волокна, вытянутого до кратности λ , будут определяться следующими выражениями:

$$m_{п} = m_{п.о} = S_0 \cdot l_0 \cdot \rho_{г} \cdot C_0 \quad (3.1)$$

$$m_{р} = m_{р.о} / \lambda = S_0 \cdot l_0 \cdot \rho_{г} \cdot (1 - C_0) / \lambda. \quad (3.2)$$

Здесь S_0 , l_0 – площадь и длина цилиндрического объема исходного, не подвергнутого ориентационному вытягиванию гель-волокна; $\rho_{г}$ – плотность исходного геля; $m_{п.о}$, $m_{р.о}$ – масса полимера и растворителя в объеме исходного не вытянутого гель-волокна.

Формула для определения теоретической (расчетной) массовой доли полимера в объеме гель-волокна, вытянутого до кратности λ приобретает в этом случае следующий вид: $C_T = m_{п} / (m_{п} + m_{р}) = m_{п.о} / (m_{п.о} + m_{р.о} / \lambda)$. (3.3)

После подстановки в (3.3) значений $m_{п.о}$ и $m_{р.о}$ из выражений (3.1) и (3.2) получаем:

$$C_T = \frac{C_0 \cdot \lambda}{C_0 \cdot (\lambda - 1) + 1}. \quad (3.4)$$

Таблица 3.3 – Теоретические значения массовой доли полимера в объеме гель-волокон СВМПЭ, имеющих $C_0=0.0267$ и подвергнутых ориентационному вытягиванию до различных величин кратности.

| λ | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 42 | 45 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C_T | 0.027 | 0.121 | 0.215 | 0.292 | 0.354 | 0.407 | 0.451 | 0.490 | 0.523 | 0.535 | 0.552 |

Рассчитанные с помощью формулы (3.4) теоретические значения C_T – массовой доли СВМПЭ в объеме гель-волокна, имеющего в условиях проведенного опыта $C_0=0.0267$ и подвергнутого ориентационному вытягиванию до различных, в том числе до предельно допустимых (предразрывных) значений кратности λ (изменяющейся от 1 до 45), приведены в качестве примера в табл. 3.3.

Из графика зависимости $C_T(\lambda)$, который построен по данным табл. 3.3, видно (рис. 3.9), что вследствие отжима растворителя массовая доля СВМПЭ в объеме гель-волокна повышается по мере роста кратности ориентационного вытягивания приблизительно в 20 раз. Концентрация растворителя (вазелинового масла) внутри гель-волокна, равная $(1 - C_T) \cdot 100$, снижается при этом примерно в 2 раза: от 97.33 % у исходного волокна ($\lambda = 1$) до 45 % у гель-волокна, вытянутого до $\lambda = 45$.

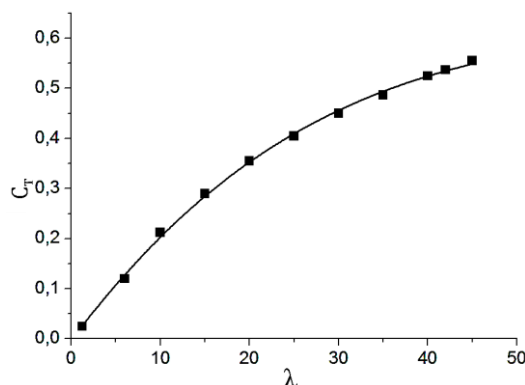


Рисунок 3.9 – Зависимость массовой доли СВМПЭ в объеме гель-волокна от кратности ориентационного вытягивания.

Следует подчеркнуть, что далеко не весь растворитель, отжимаемый из объема гель-волокна, удаляется с его поверхности. Часть растворителя удерживается на поверхности вытянутого гель-волокна в виде оболочки – так называемой «шубы», наличие которой подтверждается несовпадением теоретической (C_T) и экспериментально определенной массовой доли СВМПЭ. Экспериментально массовую долю полимера в вытянутом гель-волокне определяют по стандартной формуле:

$$C_3 = [1 - (m_{\text{исх.}} - m_{\text{кон.}}) / m_{\text{исх.}}], \quad (3.5)$$

где $m_{\text{исх.}}$ – масса навески ориентированного гель-волокна до удаления из него растворителя; $m_{\text{кон.}}$ – масса навески ориентированного волокна после удаления из него растворителя. При этом практически полное удаление растворителя из ориентированного гель-волокна достигается в результате его 5-кратной экстракции н-гексаном при 60°C и обязательной сушке волокна от гексана как на промежуточных, так и на завершающей стадиях экстракции. В многочисленных экспериментах показано, что в ориентированном гель-волокне величина C_3 всегда существенно ниже C_T .

Величину экспериментальной (C_3) и теоретической (C_T) массовой доли полимера в навеске вытянутого гель-волокна можно выразить следующими отношениями:

$$C_3 = m_{\text{п}} / (m_{\text{п}} + m_{\text{р.вн.}} + m_{\text{р.ш.}}). \quad (3.6)$$

$$C_T = m_{\text{п}} / (m_{\text{п}} + m_{\text{р.вн.}}). \quad (3.7)$$

Здесь $m_{\text{п}}$ – масса полимера, а $m_{\text{р.вн.}}$ и $m_{\text{р.ш.}}$ – масса растворителя, содержащегося внутри объема и в «шубе» навески вытянутого гель-волокна. Так как числители в отношениях (3.6), (3.7) одинаковы, то

$$C_3 (m_{\text{п}} + m_{\text{р.вн.}} + m_{\text{р.ш.}}) = C_T (m_{\text{п}} + m_{\text{р.вн.}}), \quad (3.8)$$

следовательно, отношение

$$C_T / C_3 = (m_{\text{п}} + m_{\text{р.вн.}} + m_{\text{р.ш.}}) / (m_{\text{п}} + m_{\text{р.вн.}}) \quad (3.9)$$

показывает во сколько раз масса вытянутого гель-волокна с шубой-оболочкой больше массы гель-волокна без шубы-оболочки.

Если $(m_{\text{п}} + m_{\text{р.вн.}} + m_{\text{р.ш.}})$ принять за 100 %, что правомерно, то согласно (3.9) масса полимера и растворителя внутри гель-волокна, выраженная в весовых процентах, будет определяться отношением C_3/C_T :

$$(m_{\text{п}} + m_{\text{р.вн.}}) = 100 C_3 / C_T. \quad (3.10)$$

Процентное содержание растворителя, сосредоточенного в шубе-оболочке вытянутого гель-волокна, определяется по формуле:

$$C_{\text{р.ш.}} = 100 - 100 C_3 / C_T = 100 (1 - C_3 / C_T), \quad (3.11)$$

а процентное содержание растворителя внутри объема гель-волокна в виде формулы:

$$C_{p.вн.} = 100 C_3 / C_T - 100 C_3 = 100 C_3 (1 / C_T - 1). \quad (3.12)$$

Обобщенное равенство, члены которого являются выражениями, определяющими концентрацию полимера, а также концентрацию растворителя внутри объема и на поверхности (в шубе-оболочке) ориентированного гель-волокна, имеет следующий вид:

$$100 C_3 + 100 C_3 (1 / C_T - 1) + 100 (1 - C_3 / C_T) = 100. \quad (3.13)$$

При этом числовые значения всех входящих в равенство (3.13) выражений находят на основе лишь двух показателей C_3 и C_T , характеризующих массовую долю СВМПЭ в ориентированном гель-волокне, определенную экспериментально и расчетным способом.

Экспериментальная проверка равенства (3.13) подтвердила его справедливость. Так, например, для гель-волокна, имеющего исходную массовую долю СВМПЭ $C_0 = 0.0267$ и подвергнутого ориентационному вытягиванию до кратности $\lambda=42$ значение C_T , определенное расчетным способом по формуле (3.4), составляет 0.535, а величина C_3 , измеренная экспериментальным путем с использованием формулы (3.5), равна 0.228. На основе полученных значений C_3 и C_T было найдено процентное содержание:

— СВМПЭ в ориентированном гель-волокне: $100 C_3 = 22.8 \%$;

—

~~растворителя внутри объема шубы-оболочки волокна: $100 (1 - C_3 / C_T) = 100 (1 - 0.228 / 0.535) = 157.4 \%$~~ $100 (1 - C_3 / C_T) = 19.8 \%$;

Сумма полученных значений $100 C_3$, $100 C_3 (1 / C_T - 1)$ и $100 (1 - C_3 / C_T)$ составляет 100 %, что подтверждает справедливость равенства (3.13) и всех входящих в это равенство выражений.

Для перехода от процентного содержания к массовым долям можно вывести соответствующие уравнения через следующие пропорции:

$$\frac{M_p}{C_p} = \frac{C_T}{100 \cdot C_3} = \frac{M_{p.вн.}}{100 \cdot C_3 \cdot (1 / C_T - 1)}, \quad (3.14)$$

$$\frac{M_{\Pi}}{C_{\Pi}} = \frac{C_T}{100 \cdot C_3} = \frac{M_{p.ш.}}{100 \cdot (1 - \frac{C_3}{C_T})}. \quad (3.15)$$

Отсюда:

$$M_{p.вн.} = (1 - C_T), \quad (3.16)$$

$$M_{p.ш.} = (C_T - C_3) / C_3. \quad (3.17)$$

Из полученных данных следует, что многократное ориентационное вытягивание обеспечивает интенсивное удаление (отжим) растворителя из объема гель-волокна. В то же время масса растворителя, сосредоточенного в шубе-оболочке гель-волокна, остается очень высокой. Именно по этой причине соотношение между массой растворителя, которое удерживается гель-волокном и подлежит впоследствии экстракции, и массой полимерного каркаса ориентированного гель-волокна достигает внушительной величины $\sim (3.4 / 1)$.

Таблица 3.4 – Процентное содержание и массовая доля полимера и растворителя в гель-волокне с кратностью ориентационного вытягивания $\lambda=42$.

| Наименование показателя | Значение показателя |
|--|---------------------|
| Содержание полимера в гель-волокне: $C_{\Pi} = 100 \cdot C_3$; % | |
| Содержание растворителя внутри объема гель-волокна: $C_{p.вн.} = 100 C_3 (1 / C_T - 1)$; % | |
| Содержание растворителя в шубе-оболочке гель-волокна: $C_{p.ш.} = 100 (1 - C_3 / C_T)$; % | |
| | |
| Массовая доля полимера в гель-волокне: $M_{\Pi} = C_T$ | |
| Массовая доля растворителя внутри объема гель-волокна: $M_{p.вн.} = (1 - C_T)$ | |
| Массовая доля растворителя в шубе-оболочке гель-волокна: $M_{p.ш.} = (C_T - C_3) / C_3$ | |

3.2.2. Удаление растворителя из ориентированного гель-волокна методом экстракции.

Процесс экстракции ВМ из ориентированного гель-волокна сопровождается уменьшением его массы. Это происходит только за счет удаления из гель-волокна растворителя. Масса СВМПЭ, формирующего каркас ориентированного гель-волокна, по ходу экстракции не изменяется.

Необходимо учитывать, что согласно стандартным формулам, таким, например, как формула (3.5), в образцах гель-волокон, отличающихся количеством и/или продолжительностью уже проведенных этапов экстракции, общее массовое содержание растворителя и полимера принимается, не зависимо от предыстории образца, равным единице или 100%. Снижение массы гель-волокна при переходе от предыдущего цикла экстракции к последующему в расчет обычно не принимается, что искажает полученные результаты и делает неправомерным их последующее использование. Для того, чтобы учитывать снижение массы анализируемых образцов содержание растворителя в экстрагируемом гель-волокне, следует выражать не в весовых процентах, а в массовых долях – M_p , определение которых основано на использовании равных между собой отношений

$$C_p : C_3 = M_p : M_{\Pi} , \quad (3.18)$$

отсюда

$$M_p = M_{\Pi} \cdot (C_p / C_3). \quad (3.19)$$

Здесь M_p – массовая доля растворителя в образцах гель-волокон в различных циклах экстракции; M_{Π} – массовая доля полимера в гель-волокне, которая определяется по формуле (3.4) и в процессе экстракции не изменяется; $100 C_p$ и $100 C_3$ – содержание растворителя и полимера в образце экстрагируемого гель-волокна, выраженное в весовых процентах. При этом величину C_p определяют с помощью стандартной формулы (2.2):

$$C_p = (m_{\text{исх.}} - m_{\text{кон.}}) / m_{\text{исх.}}$$

где $m_{\text{исх.}}$ и $m_{\text{кон.}}$ – масса навески экстрагируемого гель-волокна до и после полного удаления из него ВМ, что достигается 5-кратной экстракцией волокна гексаном при 60°C и обязательным его осушением от гексана как на промежуточных, так и на завершающей стадии экстракции. Так как $C_p = (1 - C_3)$, то формулу (3.19) можно представить в окончательном, более удобном, на наш взгляд, варианте:

$$M_p = M_{\Pi} \cdot [C_p / (1 - C_p)]. \quad (3.20)$$

Вполне очевидно, что значение массовой доли растворителя (M_p), остающегося в образцах анализируемых гель-волокон, позволяет судить о завершенности экстракции и является одной из основных характеристик

разрабатываемого технологического процесса. Другой, не менее важной характеристикой процесса экстракции служит его скорость ($\Delta M_p / \Delta \tau$), которая определяет снижение в волокне в единицу времени (τ) массовой доли растворителя и может изменяться как в течение каждого цикла, так и при переходе от одного цикла экстракции к другому.

Скорость процесса экстракции – $\Delta M / \Delta \tau$ (где ΔM – масса растворителя, извлекаемого из гель-волокна в промежуток времени $\Delta \tau$) определяется при этом уравнением, аналогичным первому закону Фика для молекулярной диффузии [74]:

$$\frac{\Delta M}{\Delta \tau} = \frac{D \cdot F}{h} \cdot \Delta C . \quad (3.21)$$

Представляется, что использование показателя M_p и $\Delta M_p / \Delta \tau$ позволит провести экспериментальные исследования по отработке технологического процесса и решить основную задачу настоящей работы – оптимизировать число и продолжительность этапов экстракции, обеспечивающих снижение остаточного содержания растворителя в волокне до значений, не превышающих рекомендованного компанией DSM Dyneema уровня (0.5% вес.) [4] и не препятствующих в дальнейшем упрочнению «сухих» волокон на стадии дополнительного вытягивания в среде горячего воздуха.

Объектом исследования служило гель-волокно с $\lambda=42$ (рис. 2.2 г), полученное из прядильного раствора с исходной массовой долей полимера $C_0 = 0.0267$.

Теоретическое (C_T) и экспериментальное (C_3) содержание полимера в исходном, поступающем на экстракцию, гель-волокне определяли с помощью формул (3.4) и (3.5). Выяснилось, что $C_T = 0.535$, а $C_3 = 0.228$. При этом C_T характеризует массовую долю полимера в гель-волокне ($C_T = M_{п}$), а с помощью C_3 рассчитывали по формуле (3.20) массовую долю растворителя в волокне – M_p . В исходном, поступающем на экстракцию, гель-волокне величина $M_p = 1.703$.

Подбор режима экстракции проводили на лабораторной установке удаления ВМ (рис. 2.3.) согласно описанной под рисунком последовательности действий в течение пяти последовательных циклов. Особенность реализованного

эксперимента заключалась в том, что через 30 минут после каждого двухчасового цикла экстракции осуществлялся отбор проб волокон длиной около 15 метров.

В изъятых из процесса образцах волокон определяли массовую долю растворителя (M_p), величина которой позволяет судить о завершенности экстракции, а также о скорости удаления растворителя из волокна ($\Delta M_p/\Delta t$) на промежуточных циклах. При этом значения $\Delta M_p/\Delta t$ находили из прямолинейных участков графиков зависимостей $M_p(\tau)$.

Значение массовой доли растворителя, остающегося в гель-волокне на протяжении каждого двухчасового цикла экстракции указаны в табл. 3.5. В этой же таблице приведены экспериментальные значения $100 C_s$ и $100 C_p$, выраженные в весовых процентах, а также величина ΔM , характеризующая снижение массы волокна по завершении каждого из пяти циклов экстракции.

Таблица 3.5 – Изменение показателей, характеризующих состав гель-волокна в течение 5-ти двухчасовых циклов экстракции.

| № цикла | Время экстракции; час | $100 C_s$; %(вес.) | $100 C_p$; %(вес.) | M_p ; доля (дл.) | ΔM ; доля (дл.) |
|----------|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|
| исходный | – | 22,8 | 77,2 | 1,703 | 0 |
| 1–0,5 | 0,5 | 54,9 | 45,1 | 0,413 | -1,553 |
| 1–1,0 | 1,0 | 65,3 | 34,7 | 0,267 | |
| 1–1,5 | 1,5 | 75,3 | 24,7 | 0,165 | |
| 1–2,0 | 2,0 | 77,0 | 23,0 | 0,150 | |
| 2–0,5 | 0,5 | 92,03 | 7,97 | 0,0435 | -0,1065 |
| 2–1,0 | 1,0 | 98,40 | 1,60 | 0,0082 | |
| 2–1,5 | 1,5 | 98,24 | 1,76 | 0,0090 | |
| 2–2,0 | 2,0 | 98,29 | 1,71 | 0,0088 | |
| 3–0,5 | 0,5 | 99,63 | 0,37 | 0,00187 | -0,0081 |
| 3–1,0 | 1,0 | 99,74 | 0,26 | 0,00131 | |
| 3–1,5 | 1,5 | 99,82 | 0,18 | 0,00091 | |
| 3–2,0 | 2,0 | 99,86 | 0,14 | 0,00071 | |
| 4–0,5 | 0,5 | 99,68 | 0,32 | 0,00161 | -0,00096 |
| 4–1,0 | 1,0 | 99,70 | 0,30 | 0,00151 | |
| 4–1,5 | 1,5 | 99,73 | 0,27 | 0,00136 | |
| 4–2,0 | 2,0 | 99,87 | 0,13 | 0,00065 | |
| 5–0,5 | 0,5 | 99,91 | 0,09 | 0,00045 | -0,0002 |
| 5–1,0 | 1,0 | 99,91 | 0,09 | 0,00045 | |
| 5–1,5 | 1,5 | 99,94 | 0,06 | 0,00030 | |
| 5–2,0 | 2,0 | 100 | 0,06 | 0,00030 | |

Данные, представленных в табл. 3.5, а также график на рис. 3.10 подтверждают отсутствие линейной связи между значениями $100 C_p$ и M_p .

Это указывает на правомерность избранного нами подхода, согласно которому остаточное содержание растворителя в экстрагируемом волокне следует выражать не в весовых процентах, а в массовых долях, учитывающих снижение массы волокна в процессе экстракции.

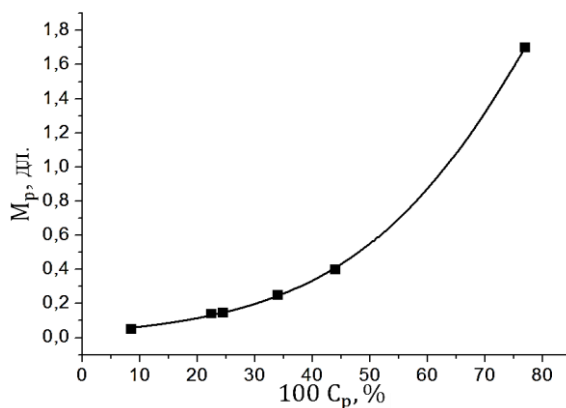


Рисунок 3.10 – Зависимость массовой доли растворителя в образцах экстрагируемого геля-волокна от его содержания в тех же образцах, выраженного в весовых процентах

По ходу экстракции, то есть в течение каждого двухчасового цикла, а также при переходе от одного цикла экстракции к другому массовое содержание растворителя в волокне постепенно снижается до очень низкого уровня. Графики зависимостей $M_p(\tau)$, построенные по данным табл. 3.5, показаны на рис. 3.11–3.14. На этих же рисунках приведены графики зависимостей $(\Delta M_p/\Delta \tau)$ от τ , которые иллюстрируют скорость удаления ВМ из волокна в процессе экстракции.

Следует предположить, что на протяжении 1, 2 и 3-го циклов экстракции, которые выглядят однотипными (рис. 3.11–3.14) движущей силой процесса является в соответствии с первым законом Фика (3.21) величина ΔC – разность между концентрацией растворителя (ВМ) в объеме геля-волокна и в пограничном слое экстрагента – н-гексана, прилегающем к ее внешней наружной поверхности. При этом в течение каждого цикла значение ΔC , а соответственно и скорость экстракции довольно быстро снижаются. Это вызвано тем, что экстрагент насыщается маслом, а образовавшийся раствор, находящийся в сравнительно узких и глубоких порах паковок с волокном (рис. 2.2 г), образует застойные малоподвижные зоны, слабо связанные с основным объемом экстрагента. Все это приводит к тому, что концентрация ВМ у внешней наружной поверхности волокна быстро повышается, а величина ΔC и производные от нее зависимости $(\Delta M_p/\Delta \tau)$ от

τ , характеризующие скорость снижения массы волокна, столь же быстро уменьшаются (рис. 3.11–3.14).

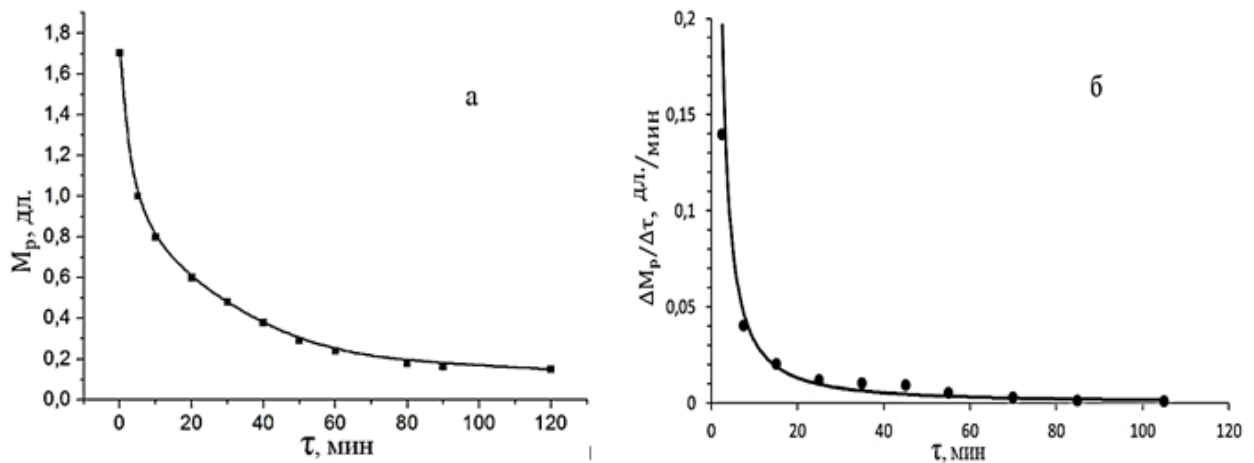


Рисунок 3.11 – Снижение массовой доли растворителя (а) и скорости удаления растворителя (б) в течение 1-го цикла экстракции ориентированного гель-волокна.

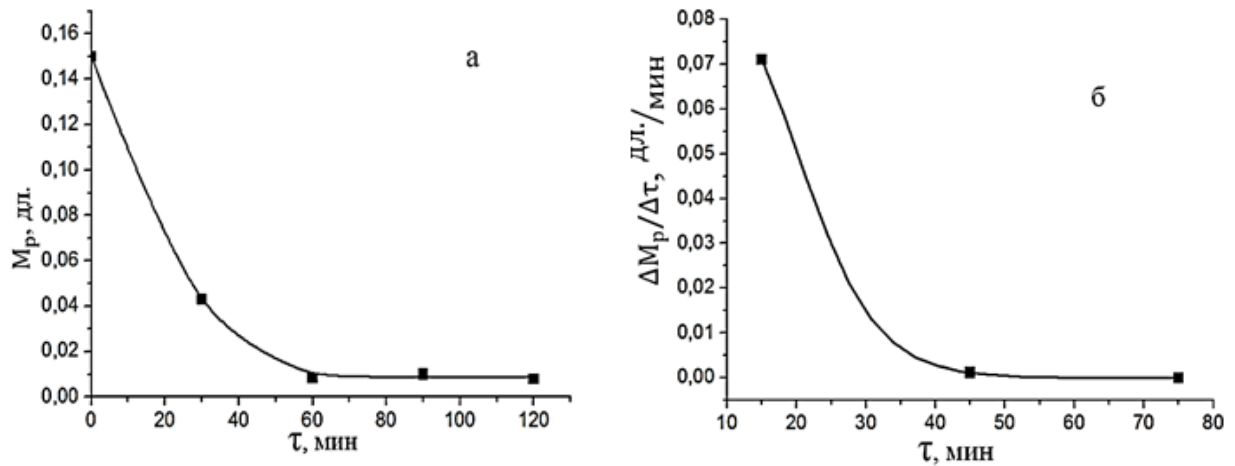


Рисунок 3.12 – Снижение массовой доли растворителя (а) и скорости удаления растворителя (б) в течение 2-го цикла экстракции ориентированного гель-волокна.

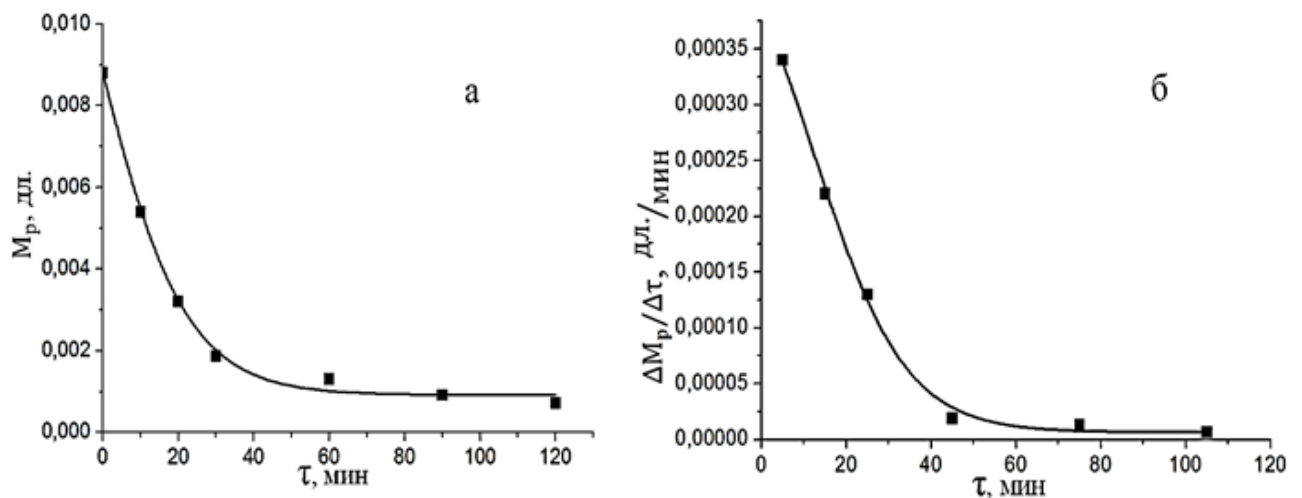


Рисунок 3.13 – Снижение массовой доли растворителя (а) и скорости удаления растворителя (б) в течение 3-го цикла экстракции ориентированного гель-волокна+

По истечению некоторого времени зависимости $(\Delta M_p/\Delta \tau)$ от τ и $M_p(\tau)$ начинают асимптотически приближаться к нижнему, постоянному для каждого цикла уровню. В связи с этим наиболее продуктивной выглядит лишь первая половина каждого цикла экстракции. Продолжение процесса оказывается менее эффективным.

На четвертом цикле экстракции ход зависимостей $M_p(\tau)$ и $(\Delta M_p/\Delta \tau)$ от τ претерпевает значительные изменения. Особенно сильно это проявляется у зависимости $(\Delta M_p/\Delta \tau)$ от τ , график которой, показанный на рис. 3.14, отображается не нисходящей, как в предыдущих циклах, а восходящей кривой.

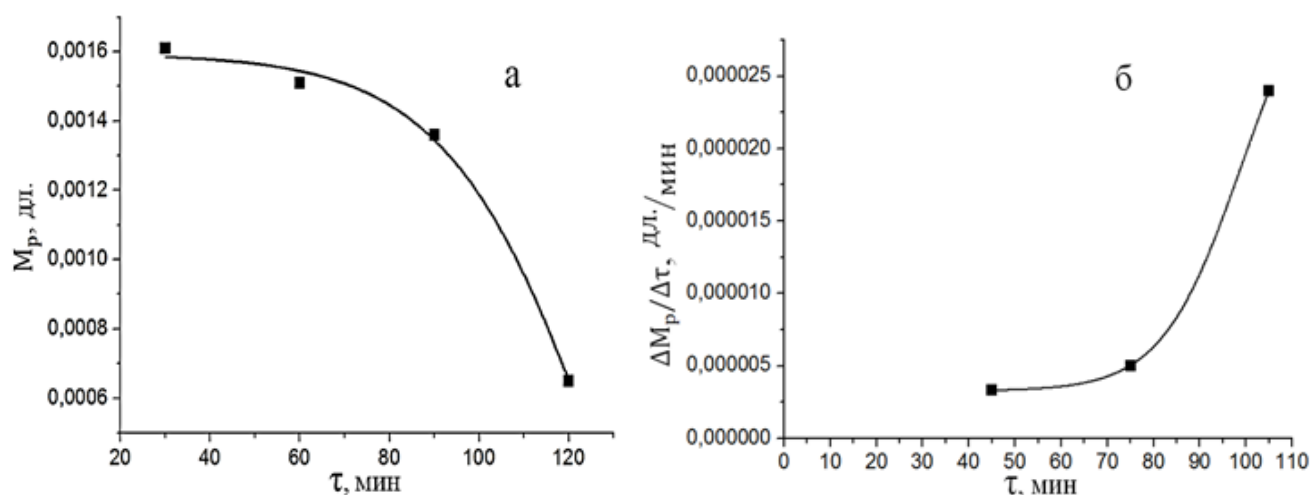


Рисунок 3.14 – Снижение массовой доли растворителя (а) и скорости удаления растворителя (б) в течение 4-го цикла экстракции ориентированного гель-волокна

На наш взгляд указанные изменения могут быть вызваны двумя основными причинами:

- при проведении 4-го цикла из волокна удаляется лишь очень незначительное количество ВМ ($\Delta M = 0,00096$ дл.), что соответствует не промежуточному, а скорее завершающему этапу экстракции;
- при осушении, которое предшествует 4-му циклу экстракции, экстрагент, проникший ранее внутрь объема волокна, перемещается вместе с растворенным в нем ВМ к ее поверхности. При этом экстрагент – н-гексан удаляется (испаряется) из волокна, в то время как молекулы ВМ концентрируются во внутреннем слое волокна, примыкающем к его поверхности.

Представляется, что из-за повышенной концентрации ВМ в слое, прилегающем к поверхности волокна, величина ΔC и соответствующее этой величине значение $\Delta M_p/\Delta t$ будут в первой половине 4-го цикла весьма незначительными, что и подтверждает рис. 3.11. Экстракция растворителя из заполненных экстрагентом пор паковок происходит в этом случае не из всего объема волокна, а лишь из внутреннего слоя, примыкающего к ее поверхности. При этом вполне допустимым выглядит предположение о перемещении растворенных в экстрагенте молекул ВМ, находящихся ранее во внутреннем приповерхностном слое волокна, не только во внешнее заполненное экстрагентом пространство, но и во внутренние, менее насыщенные маслом глубинные области волокна, что также не способствует росту $\Delta M_p/\Delta t$. Несмотря на заторможенность происходящих процессов концентрация ВМ у поверхности волокна постепенно уменьшается до очень низких значений. На протяжении всего 4-го цикла экстракции содержание ВМ незначительно.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет предположить, что 4-ый цикл экстракции является лишним (избыточным). Уже после 3-го цикла удаление ВМ из волокна практически прекращается, а его содержание значительно ниже верхнего предельно допустимого уровня, рекомендованного компанией DSM – 0.5 % [4]. Об этом свидетельствуют весьма низкие и близкие по отношению друг к другу значения массовой доли растворителя (M_p), остающегося в волокне после завершения 3, 4 и 5-го циклов экстракции (табл. 3.5).

Выводы к главе 3

В **третьей главе** приведены данные об изменении упруго-прочностных свойств, морфологии и надмолекулярной структуры волокон СВМПЭ, подвергнутых ориентационному вытягиванию в среде ВМ и в среде горячего воздуха.

6. Методами рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах дифракции и сканирующей электронной микроскопии показано, что ориентационное

вытягивание «мокрого» гель-волокна в среде растворителя и «сухого» волокна с низким остаточным содержанием растворителя в среде горячего воздуха сопровождается постепенным переходом от изотропной пористой структуры ксерогеля к анизотропной кристаллической структуре волокна с высоким уровнем физико-механических показателей.

7. Изучена динамика изменения содержания растворителя в волокнах СВМПЭ в результате самопроизвольного отжима растворителя на стадии ориентационного вытягивания гель-волокна и последующей стадии глубокого удаления ВМ методом экстракции. С использованием методов ЯМР широких линий, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в малых углах дифракции показано присутствие незначительного количества остаточного растворителя в готовом высокоориентированном волокне. Установлено, что остаточный растворитель локализован в замкнутых узких порах, ориентированных вдоль оси растяжения волокна с продольным размером до долей микрона и поперечным – 1-10 нм.

8. Методами измерения механических свойств и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что при высоких кратностях вытягивания остаточный растворитель препятствует формированию ориентированной кристаллической фазы, ответственной за высокий уровень физико-механических показателей. Для получения готового волокна с прочностью, соответствующей мировому уровню, (>360 сН/текс) содержание ВМ в «сухом» волокне должно быть $\leq 0.5\%$.

Глава 4. Термоокислительная деструкция растворителя и СВМПЭ

Вазелиновое масло, окисляясь под действием высокой температуры в присутствии кислорода воздуха, теряет свою первоначальную прозрачность и желтеет. С течением времени интенсивность желтой окраски возрастает, а затем масло приобретает темно-коричневую окраску. Данные изменения сопровождаются изменением химического состава ВМ и его эксплуатационных характеристик, связанных с уменьшением его растворяющей способности, что отрицательно сказывается на процессе формования волокон.

В работе изучено влияния термоокислительной деструкции (ТОД) на свойства растворителя в условиях модельного эксперимента, приближенным к процессу гель-формования. Рассмотрена эффективность регенерации ВМ адсорбционным методом с помощью алюмосиликатного сорбента способом контактной очистки. Предложен фотометрический метод оценки цветности ВМ с помощью медь-железо-бихроматной (МЖКБХ) шкалы цветности.

4.1. Термоокислительная деструкция растворителя.

Образцы ВМ с разной степенью ТОД получали в модельном эксперименте. Временные интервалы отбора образцов, подвергнутых деструкции, зависели от температуры эксперимента (табл. 4.1)

Таблица 4.1 – 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 |

4.1.1. Исследование химического состава и кинетики образования примесей при термоокислительной деструкции растворителя в зависимости от температуры.

По УФ- спектрам пропускания при ~ 500 нм в видимом участке спектра (рис.4.1) и поглощения при длине волны ~ 270 нм, показано наличие сопряженных $C=C$ и $C=O$ хромофорных групп в подвергнутом деструкции ВМ (рис.4.2). представлены УФ спектры пропускания исходного и подвергнутом деструкции образцов ВМ.

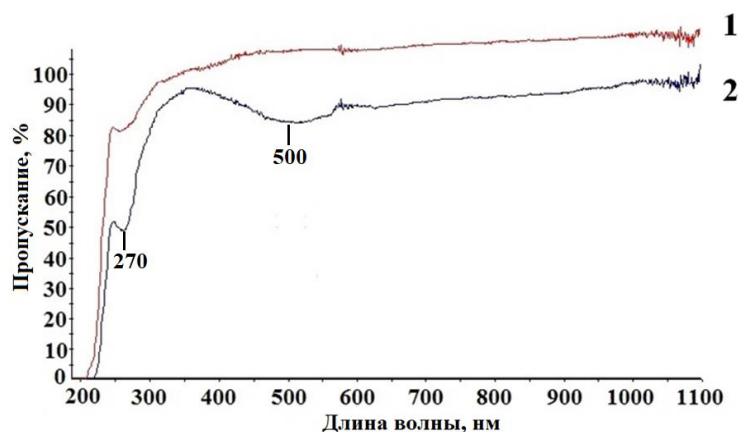


Рисунок 4.1 – УФ спектры пропускания образцов исходного (1) и подвергнутого деструкции ВМ (2) при $T=140^{\circ}C$ и $t = 6$ ч [190].

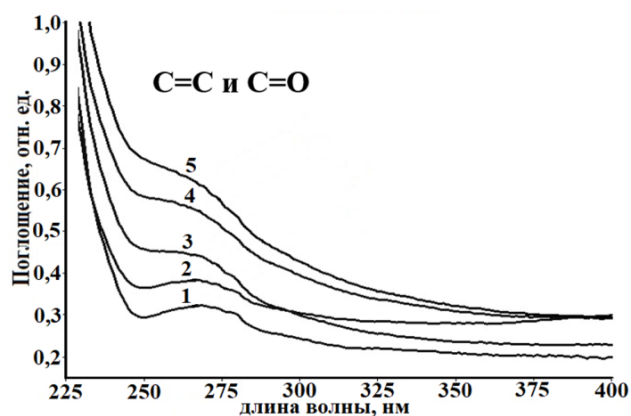


Рисунок 4.2 – УФ спектры поглощения образцов ВМ, подвергнутых деструкции при $T=140^{\circ}C$, время нагрева (t): 1 – 0; 2 – 2.0; 3 – 3.0; 4 – 4.0; 5 – 6.0 ч [190].

Особенно наглядно наличие указанных групп наблюдается в ИК – спектре (рис. 4.3). В ВМ, подвергнутом деструкции, появляются полосы поглощения на частотах 1030, 1100, 1215, 1720 и 1740 cm^{-1} , которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям $C-O$, $C=O$ и $C=C$ групп [191].

Наиболее заметные изменения интенсивности ИК полос поглощения при деструкции масла наблюдаются на частотах 1720 и 1740 см^{-1} , которые можно отнести к появлению кислотных и альдегидных концевых С=О группировок, соответственно [203].

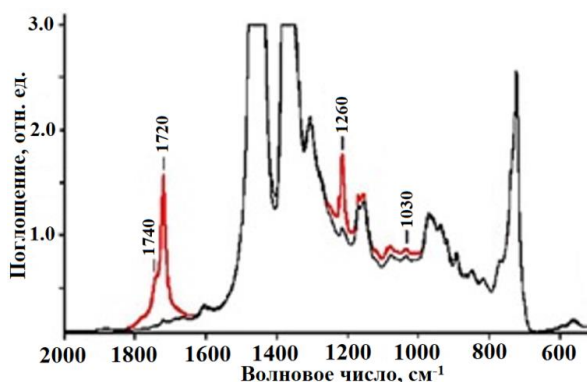


Рисунок 4.3 – ИК спектры поглощения образцов ВМ с разной степенью ТОД: чёрный – ВМ до термообработки; красный – окисленное ВМ при $T=140^{\circ}\text{C}$ и $t=6$ час [190].

Таблица 4.2 – отнесение полос поглощения [191].

| Волновое число (см^{-1}) | Отнесение |
|-------------------------------------|---|
| 1740 | $\nu(\text{C}=\text{O})$; $-\text{CONH}$ |
| 1720 | $\nu(\text{C}=\text{O})$; $-\text{COOH}$ |
| 1377 | $\delta_s(\text{CH}_3)$ |
| 1260 | $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ |
| 1030 | $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ |

Рис. 4.4 демонстрирует изменения ИК спектра поглощения на частотах 1720 и 1740 см^{-1} при выдерживании ВМ при температуре 140°C в течение различного времени.

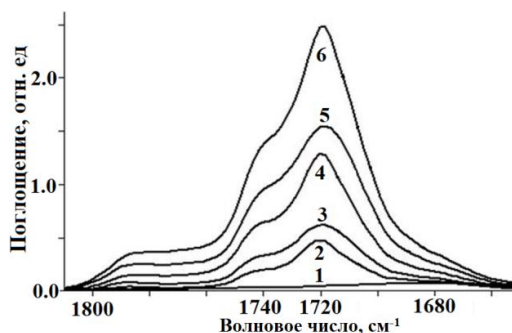


Рисунок 4.4 – Изменение интенсивности ИК полос поглощения на частотах 1720 и 1740 см^{-1} для ВМ, подвергнутого ТОД при температуре 140°C , в зависимости от времени нагрева: 1 – 1.0; 2 – 2.0; 3 – 3.0; 4 – 4.0; 5 – 5.0 и 6 – 6.0 час [190].

Особенно значительный рост интенсивности указанных полос поглощения наблюдается для $t=6$ час. Накопление кислотных $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и альдегидных $-\text{C}(\text{O})\text{H}$

концевых группировок в образце проходит симбатно, поэтому изучение кинетики накопления С=О группировок в настоящей работы было выполнено на примере самой интенсивной ИК полосы поглощения на частоте 1720 см^{-1} , характеризующей кислотные $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ группировки (рис. 4.3). Появление кислородсодержащих концевых группировок в масле свидетельствует, скорее всего, о молекулярных разрывах в линейных цепочках алканов [204].

Значения оптических плотностей полосы поглощения 1720 см^{-1} при различных температурах и временах нагрева даны в табл. 4.3, а их графическая интерпретация представлена на рис. 4.5.

Таблица 4.3 – Зависимость оптической плотности D полосы поглощения 1720 см^{-1} при различных температурах от времени нагрева.

| T=100°C t, час | D | T=120°C t, час | D | T=140°C t, час | D | T=160°C t, час | D | T=180°C t, час | D |
|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
| 0 | 0.014 | 0 | 0.014 | 0 | 0.014 | 0 | 0.014 | 0 | 0.014 |
| 20 | 0.241 | 12 | 0.238 | 3 | 0.321 | 0.75 | 0.329 | 0.5 | 0.223 |
| 62 | 0.374 | 19 | 0.361 | 4 | 0.398 | 3.75 | 1.384 | 1.0 | 0.481 |
| 130 | 0.408 | 46 | 0.446 | 5 | 0.445 | 7.50 | 1.520 | 2.0 | 1.297 |
| | | 59 | 0.452 | 6 | 0.511 | | | 2.5 | 1.412 |
| | | 78 | 0.471 | 13 | 0.611 | | | 3.5 | 1.544 |

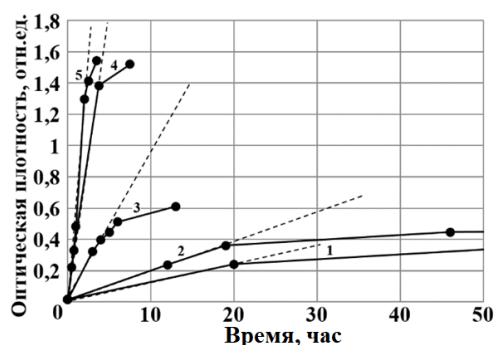


Рисунок 4.5 – Зависимость оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} для ВМ от времени при различных температурах нагрева: 1 – 100; 2 – 120; 3 – 140; 4 – 160; 5 – 180°C [203].

Расчёт энергии активации осуществляли по данным оптических плотностей полосы поглощения 1720 см^{-1} (табл. 4.3), полученных с помощью метода ИК спектроскопии, так как данный метод позволяет регистрировать изменение концентрации кислородсодержащих соединений в ходе реакции окисления.

Для расчёта энергии активации по экспериментальным данным использовали уравнение Аррениуса [192].

$$\lg k = \lg k_0 - (E_{\text{акт}}/2.3 \cdot R \cdot T) \quad (4.1)$$

где k – константа скорости реакции; $R=8.31$ Дж/(К·моль) – молярная (универсальная) газовая постоянная; T – температура в Кельвинах; k_0 – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ – эффективная энергия активации.

Для этого к каждой кинетической кривой проводили касательные из начала координат. Тангенс угла наклона касательной характеризует константу скорости накопления кислотных групп k при указанной температуре.

На рис. 4.6 представлен график зависимости $\lg k$ от обратной температуры. Эта зависимость носит линейный характер.

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, отвечает предэкспоненциальному множителю и составляет $\lg k_0 = 5,2$. $E_{\text{акт}}$ определяется из зависимости $\lg k = f(10^3/T)$ по значению тангенса угла наклона прямой на рис. 4.6. Определенная на основе данных рис. 4.6 эффективная энергия активации накопления кислотных концевых групп составляет $E_{\text{акт}} = 76.7$ кДж/моль. Процесс ТОД вазелинового масла протекает по свободно-радикальному механизму и представляет собой цепной автокаталитический процесс окисления углеводородов [205].

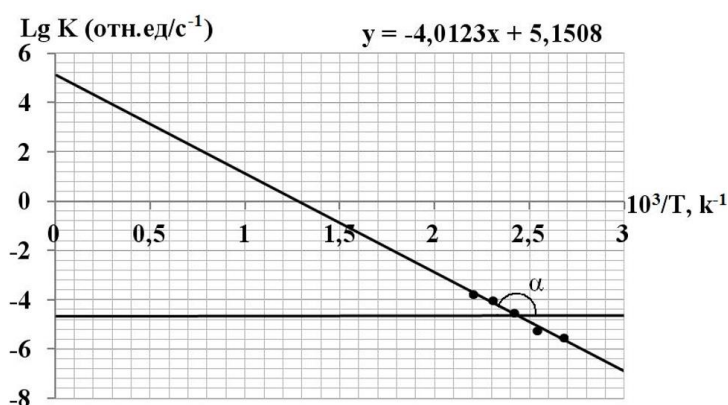


Рисунок 4.6 – Зависимость константы скорости реакции ТОД ВМ от температуры в аррениусовских координатах [205].

4.1.2. Исследование физических свойств вазелинового масла, подвергнутого термоокислительной деструкции.

Фотометрический метод оценки цветности ВМ. Наиболее простым способом измерения цветности является фотометрический метод по цветовой

шкале. По значениям оптической плотности ВМ при $\lambda \sim 500$ нм с помощью фотометрического метода с использованием медь-железо-кобальт-бихроматной (МЖКБХ) шкалы определяли показатель цветности [180].

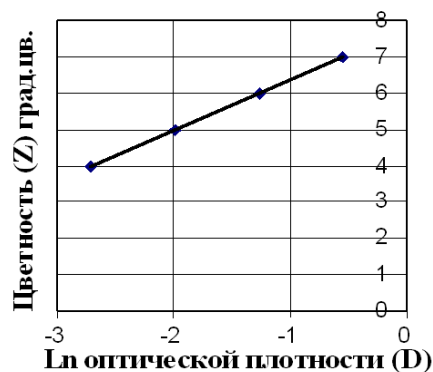
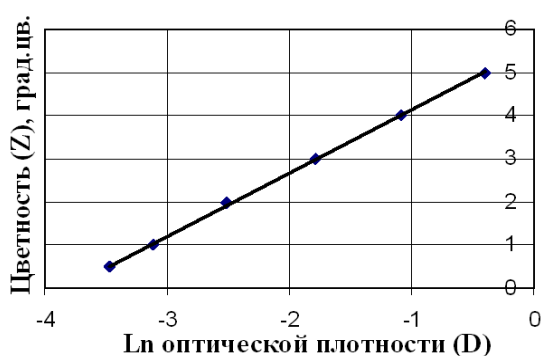
Для оценки показателя цветности прозрачные, не содержащие примеси, образцы ВМ подвергали ТОД. Определение оптической плотности осуществляли в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 50 мм – для светлых и 10 мм – тёмных образцов ВМ. В качестве раствора сравнения использовали раствор 1 % серной кислоты. Показатель цветности рассчитывали согласно уравнениям зависимости градусов цветности от логарифма измеряемой величины оптической плотности для светлых (4.2) и тёмных масел (4.3):

$$Z = 1.4635 \text{ Ln } (D) + 5.6021, \quad (4.2)$$

$$Z = 1.3812 \text{ Ln } (D) + 7.7513, \quad (4.3)$$

где Z – цветность (градусы); $\text{Ln } (D)$ – логарифм оптической плотности.

На рис. 4.7 представлены градуировочные графики зависимости цветности от логарифма оптической плотности для светлых в пределах от 0.5 до 5.0 градусов цветовой шкалы (шкала № 1) и для темных образцов масел в пределах от 4 до 7 градусов (шкала № 2).



Градуировочный график зависимости градусов цветности от логарифма оптической плотности в п

$$y = 1.4635x + 5.6021, \text{ где } x = \text{Ln } (D), y = Z$$

$$eZ = 1.4635 \text{ Ln } (D) + 5.6021$$

д

е

Градуировочный график зависимости градусов цветности от логарифма оптической плотности в пределах от 4 до 7 град. Цветовой шкалы МЖКБХ ($\lambda = 500$ нм, $L = 10$ мм). Шкала №2

$$y = 1.3812x + 7.7513, \text{ где } x = \text{Ln } (D), y = Z$$

$$Z = 1.3812 \text{ Ln } (D) + 7.7513$$

Рисунок 4.7 – Градуировочные графики зависимости градусов цветности от логарифма оптической плотности [180].

На рис. 4.8 продемонстрированы образцы градуировочных растворов со шкалой МЖКБХ от 1 до 7 (а) и образцы ВМ со значениями цветности, рассчитанных по шкале цветности (б).



Рисунок 4.8 а – Градуировочные растворы МЖКБХ шкалы цветности.

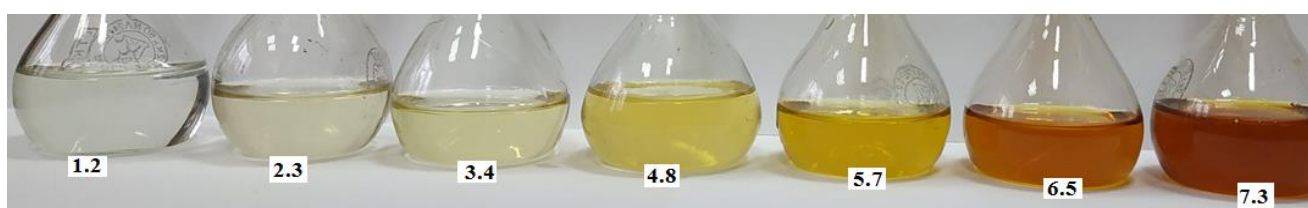


Рисунок 4.8 б – Показатели цветности вазелинового масла (от 1.2 до 7.3), рассчитанные по МЖКБХ шкале цветности через значения оптических плотностей.

Анализ цветности ВМ. Анализ цветности образцов ВМ показал, что на степень потемнения влияет как температура, так и продолжительность нагревания. Рис. 4.9 по данным табл. 4.4, описывающий данные зависимости цветности от температурно-временных условий, демонстрирует, что при 100°C масло практически не окисляется в течение продолжительного времени, а при 120°C окисляется менее существенно, чем при более высоких температурах.

Таблица 4.4 – Значения оптической плотности окисленных образцов ВМ на длине волны 500 нм и рассчитанных по уравнению МЖКБХ шкалы показатели цветности.

| T=100°C | | | | T=120°C | | | |
|---------|------------------------------|----------------------|-------------------|---------|------------------------------|----------------------|-------------------|
| № | Опт. Плотность (отн. ед.) | Цветность (град.) | Время, t (час) | № | Опт. Плотность (отн. ед.) | Цветность (град.) | Время, t (час) |
| 1 | 0.029 | 0.45 | 0 | 1 | 0.029 | 0.45 | 0 |
| 2 | 0.047 | 1.15 | 13 | 2 | 0.199 | 3.25 | 5 |
| 3 | 0.050 | 1.24 | 20 | 3 | 0.622 | 4.90 | 12 |
| 4 | 0.052 | 1.29 | 34 | 4 | 1.155 | 5.80 | 19 |
| 5 | 0.061 | 1.53 | 48 | 5 | 1.506 | 6.19 | 26 |
| 6 | 0.063 | 1.57 | 62 | 6 | 0.426 | 6.58 | 32 |
| 7 | 0.066 | 1.64 | 90 | 7 | 0.473 | 6.72 | 46 |
| 8 | 0.068 | 1.68 | 118 | 8 | 0.534 | 6.89 | 59 |
| 9 | 0.070 | 1.73 | 130 | 9 | 0.753 | 7.37 | 78 |

| T=140°C | | | | T=160°C | | | |
|---------|---------------------------|-------------------|----------------|---------|---------------------------|-------------------|----------------|
| № | Опт. Плотность (отн. ед.) | Цветность (град.) | Время, t (час) | № | Опт. Плотность (отн. ед.) | Цветность (град.) | Время, t (час) |
| 1 | 0.029 | 0.45 | 0 | 1 | 0.029 | 0.45 | 0 |
| 2 | 0.099 | 2.23 | 1 | 2 | 0.220 | 3.39 | 0.75 |
| 3 | 0.142 | 2.75 | 2 | 3 | 0.586 | 4.82 | 1.5 |
| 4 | 0.368 | 4.14 | 3.5 | 4 | 1.105 | 5.74 | 2.25 |
| 5 | 1.226 | 5.89 | 5 | 5 | 1.858 | 6.49 | 3 |
| 6 | 1.434 | 6.12 | 6 | 6 | 0.469 | 6.71 | 3.75 |
| 7 | 0.445 | 6.64 | 8 | 7 | 0.712 | 7.29 | 4.75 |
| 8 | 0.516 | 6.84 | 13 | 8 | 1.350 | 8.17 | 7.5 |

| T=180°C | | | |
|---------|---------------------------|-------------------|----------------|
| № | Опт. Плотность (отн. ед.) | Цветность (град.) | Время, t (час) |
| 1 | 0.029 | 0.45 | 0 |
| 2 | 0.153 | 2.86 | 0.5 |
| 3 | 0.511 | 4.62 | 1 |
| 4 | 1.140 | 5.78 | 1.5 |
| 5 | 0.455 | 6.67 | 2 |
| 6 | 0.620 | 7.10 | 2.5 |
| 7 | 1.083 | 7.87 | 3.5 |
| 8 | 1.657 | 8.46 | 4.5 |

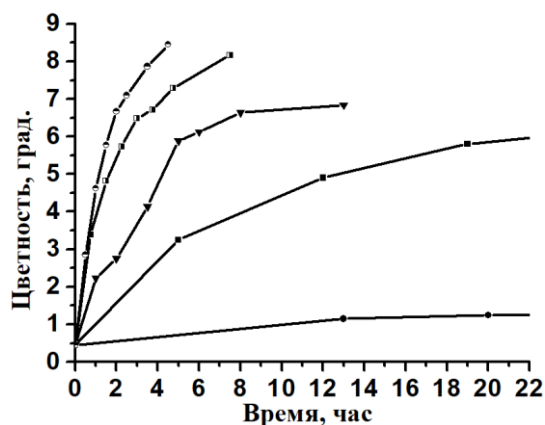


Рисунок 4.9 – Изменение показателя цветности ВМ в зависимости от времени нагрева при следующих температурах: 1 – 100; 2 – 120; 3 – 140; 4 – 160 и 5 – 180°C [190].

Анализ вязкости образцов ВМ ротационной вискозиметрии. В результате глубокого окисления и образования полярных кислородсодержащих групп, а также реакций уплотнения [141] происходит потемнение ВМ и увеличение его вязкости. Сдвиговая вязкость тёмного масла в 1.5 раза выше, чем у исходного, что осложняет его использование в качестве растворителя СВМПЭ (рис. 4.10).

В результате глубокого окисления сдвиговая вязкость тёмного масла в 1.5 раз превосходит вязкость исходного ВМ, что не позволяет использовать его в качестве растворителя из-за высокой вязкости прядильного раствора.

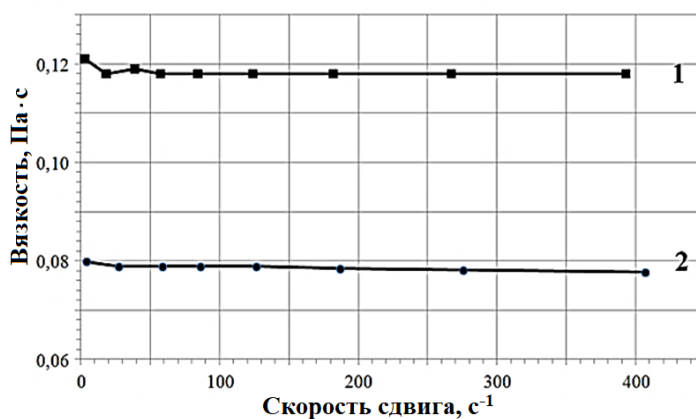


Рисунок 4.10 – Зависимость вязкости ВМ от скорости сдвига для образца, подвергнутого ТОД (1) и исходного образца (2).

Кроме того, повышение вязкости сказывалось и на процессе фильтрации, который рассмотрен ниже: скорость фильтрации снижалась в 1.5 раза обратно пропорционально повышению вязкости [161]. Вязкость ВМ является одним из важнейших параметров, поскольку влияет на реологическое поведение прядильных растворов. Существенные изменения значений вязкости ВМ отрицательно сказываются на процессе гель-формования.

Таким образом, в результате ТОД происходят существенные изменения химического состава ВМ, влияющие на изменение его эксплуатационных характеристик. Восстановление начальных или близких к начальным характеристикам возможно путем регенерации ВМ.

4.1.3. Регенерация растворителя методом адсорбционной очистки контактным способом.

С учетом изменения химического состава ВМ необходимой технологической операцией, способствующей решению одной из основных экономических проблем метода гель-технологии, а именно снижению соотношения между массой расходуемого растворителя и массой готового сверхпрочного волокна СВМПЭ, становится очистка (осветление) потемневшего ВМ от продуктов ТОД, что обеспечивает возможность его повторного использования.

В предварительных исследованиях регенерация темного ВМ химическим методом заключалась в его обработке концентрированной серной кислотой, удалении кислого гудрона методом центрифугирования, последующей

нейтрализации и доочистке остатков продуктов сульфирования путем их обработки коагулянтом, с последующим финальным фильтрованием.

Химический метод следует признать весьма эффективным. Цвет ВМ после очистки, выраженный в градусах МЖКБХ шкалы цветности, разработанной для количественной и сравнительной оценки, может быть снижен в 2.7 раза. В то же время использование концентрированной серной кислоты является причиной многочисленных присущих этому методу недостатков, к основным из которых относятся: сложность и многостадийность технологического процесса, необходимость применения специальных присадок для коагуляции и нейтрализации, малая избирательность кислоты по отношению к продуктам окисления, а также значительные трудности, связанные с удалением и утилизацией кислого гудрона. Поэтому с технико-экономической точки зрения адсорбционный метод значительно проще, дешевле и безопаснее, чем кислотнo-контактный.

Для удаления продуктов ТОД вазелинового масла был выбран алюмосиликатный сорбент (фракции 0-1 мм, компании ООО "Авис" г. Кириши) с высоким электростатическим зарядом ионов (Si^{4+} , Al^{3+}), которые способствуют быстрому и полному процессу адсорбции полярных кислородсодержащих молекул.

Таблица 4.5 – Зависимость цветности от времени регенерации ВМ для различных фракций сорбента.

| № | Фракция, мм | сорбент, % | Время контакта, ч | Температура, °С | № цикла осветления, | Оптическая плотность, отн. ед. | Цветность, градусы |
|---------|-------------|------------|-------------------|-----------------|---------------------|--------------------------------|--------------------|
| Исходн. | | | | | | 1.768 | 6.42 |
| 1 | 0-1 | 20 | 2 | 70 | 1 | 1.231 | 5.89 |
| 2 | 0-1 | | 4 | | 1 | 1.206 | 5.86 |
| 3 | 0-1 | | 6 | | 1 | 1.088 | 5.71 |
| 4 | 0-1 | | 8 | | 1 | 0.938 | 5.50 |
| 1 | 0.25-0.5 | 20 | 2 | 70 | 1 | 1.106 | 5.75 |
| 2 | 0.25-0.5 | | 4 | | 1 | 1.047 | 5.67 |
| 3 | 0.25-0.5 | | 6 | | 1 | 0.952 | 5.53 |
| 4 | 0.25-0.5 | | 8 | | 1 | 0.865 | 5.39 |
| 1 | 0-0.25 | 20 | 2 | 70 | 1 | 1.064 | 5.68 |
| 2 | 0-0.25 | | 4 | | 1 | 0.943 | 5.51 |
| 3 | 0-0.25 | | 6 | | 1 | 0.853 | 5.36 |
| 4 | 0-0.25 | | 8 | | 1 | 0.806 | 5.28 |

В работе использовали как базовую фракцию сорбента (0-1 мм), так и фракции (0-0.25) и (0.25-0.5), отсеянные с помощью сит с соответствующим размером ячейки. Анализ эффективности проводили методом определения цветности с помощью МЖКБХ шкалы. Методика проведения эксперимента рассмотрена в главе 2.

В табл. 4.5 представлены результаты осветления образца ВМ темного цвета с помощью сорбента различных фракций при температуре 70°C. Анализ цветности образцов ВМ проводили через каждые 2 часа процесса осветления.

Графическая интерпретация данных табл. 4.5 представлена на рис. 4.11.

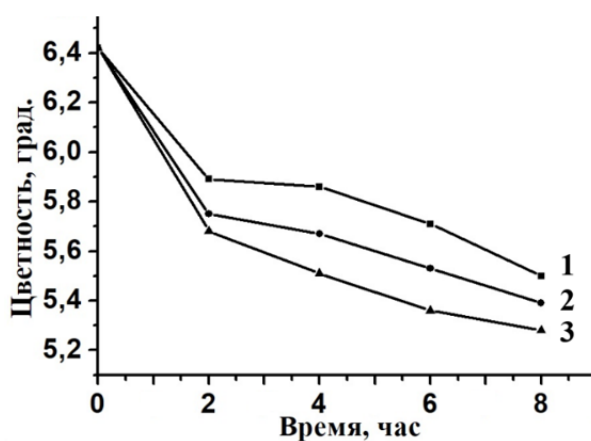


Рисунок 4.11 – Влияние размера зерен алюмосиликатного сорбента на эффективность осветления ВМ. Фракция сорбента: 1 – (0-1 мм); 2 – (0.25-0.5 мм); 3 – (0-0.25).

Из рис. 4.11, видно, что использование мелкозернистой фракции сорбента приводит к большей эффективности осветления ВМ. Эффективность осветления усиливается с увеличением времени взаимодействия сорбента и ВМ. Причем в течение первых 2 часов снижение цветности ВМ наиболее эффективно. Известно, что компоненты масляных фракций по адсорбируемости их алюмосиликатными сорбентами располагаются в ряд: смолистые вещества > кислородсодержащие соединения > олефиновые углеводороды > ароматические > нафтеновые > парафиновые углеводороды [177]. Вероятно, что в начале из ВМ удаляется основная масса смолистых соединений, которые имеют большую способность к адсорбции и значительно окрашивают ВМ. Далее постепенно, но очень медленно, адсорбируются кислородсодержащие соединения.

В последующих экспериментах использовали полноценную (0-1мм) фракцию алюмосиликатного сорбента.

Следующий эксперимент состоял из трёх циклов. В первом цикле, который заключался в проверке предположения о первоочередном удалении смолистых веществ в процессе осветления, проводили контактирование 3% сорбента и темного ВМ в течение 0.75 часа при температуре 70°C. После первого цикла удаляли сорбент из ВМ путем декантации основного объёма масла и его фильтрации с помощью фильтровальной бумаги. Во втором цикле снова добавляли 3% сорбента и осуществляли взаимодействие реагентов уже в течение ещё 6-ти часов. После обработки сорбентом вновь декантировали и фильтровали ВМ. В третьем цикле для выяснения влияния концентрации сорбента на эффективность осветления ВМ добавляли увеличенное количество 10% сорбента и проводили контактирование в течение 6-ти часов. Результаты эксперимента приведены в табл. 4.6, а графическая интерпретация представлена на рис. 4.12.

Таблица 4.6 – Влияние концентрации сорбента на эффективность осветления ВМ.

| № | Фракция, мм | АСК, % | Время контакта, ч | Температура, °С | № цикла осветления | Оптическая плотность, отн. ед. | Цветность, градусы |
|---------|-------------|-----------|-------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| Исходн. | | | 0 | | | 1.768 | 6.42 |
| 1 | 0-1 | 3 | 0.75 | 70 | 1 | 1.371 | 6.05 |
| 2 | 0-1 | 3+3=6 | 0.75+6=6.75 | 70 | 2 | 1.164 | 5.81 |
| 3 | 0-1 | 3+3+10=16 | 0.75+6+6=12.75 | 70 | 3 | 0.692 | 5.06 |

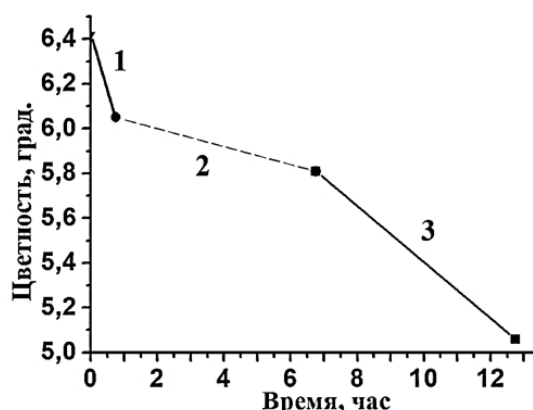


Рисунок 4.12 – Осветление ВМ за 3 цикла при различных условиях.

1 – 3% сорбента и 0.75 час; 2 – 3% сорбента и 6 час; 3 – 10% сорбента и 6 час.

Рис. 4.12 показывает, что эффективность осветления ВМ в 1-ом цикле (0,75 часа; 3% сорбента) значительно выше даже при уменьшенном времени

контактирования, чем во 2-ом (6 часов; 3% сорбента), что, предположительно, можно связать с адсорбцией основной массы смолистых соединений.

При сравнении 2-го и 3-го цикла с увеличенным количеством сорбента (6 часов; 10% сорбента), хорошо заметно увеличение эффекта осветления при увеличении количества сорбента.

Из проведенных выше экспериментов следует, что эффективность осветления зависит в значительной степени от концентрации алюмосиликатного сорбента. Временной фактор выполняет также важную роль, линейно снижая цветность ВМ (рис. 4.11). Стоит отметить, что максимальный эффект осветления от временного фактора достигнут не был.

В рамках проведения работы по осветлению темного ВМ с помощью сорбента исследовалось влияние различных температур 60, 70 и 90°C на эффективность очистки масла от кислородосодержащих соединений. Полученные результаты показали идентичные по эффективности картины осветления ВМ в зависимости от температуры.

Табл. 4.7 демонстрирует эффективность осветления ВМ с помощью сорбента при его концентрации 30% и времени контактирования (16 и 20 часов). Поскольку в лабораторных условиях не удавалось обеспечить должного взвешенного состояния частиц сорбента во всем объеме ВМ из-за их высокой концентрации, эксперимент был разбит на 2 цикла по 15 % сорбента и времени контактирования (по 8 и 10 часов).

Таблица 4.7 – Влияние 30% алюмосиликатного сорбента и увеличенного времени контактирования на эффективность осветления ВМ.

| № | Фракция, мм | сорбент, % | Время контакта, ч | Температура, °С | № цикла осветления | Оптическая плотность, отн. ед. | Цветность, градусы |
|---------|-------------|------------|-------------------|-----------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| Исходн. | | | | | | 1,768 | 6,42 |
| 1 | 0-1 | 15 | 8 | 70 | 1 | 1,171 | 5,82 |
| 2 | 0-1 | 15+15=30 | 8+8=16 | 70 | 2 | 0,519 | 4,64 |
| 1 | 0-1 | 15 | 10 | 70 | 1 | 1,001 | 5,59 |
| 2 | 0-1 | 15+15=30 | 10+10=20 | 70 | 2 | 0,389 | 4,22 |

Графическая интерпретация данных табл. 4.7 представлена на рис. 4.13.

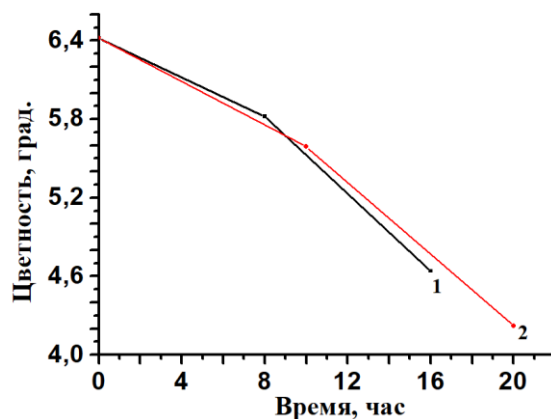


Рисунок 4.13 – Изменение показателя цветности ВМ во времени под воздействием алюмосиликатного сорбента (30% по массе). 1 – 2 цикла по 8 часов; 2 – 2 цикла по 10 часов.

Из рис. 4.13 видно, что увеличение количества сорбента до 30% показывает отличную эффективность осветления как за 16, так и за 20 часов взаимодействия с ВМ. Максимальный эффект осветления от временного фактора не достигнут. Значения цветности в 4.6 и 4.2 градуса соответствует светло-жёлтому ВМ (рис. 4.85).

Анализ вязкости осветленных образцов ВМ показал качественное сходство с реологией исходного ВМ.

В лабораторных условиях методом адсорбционной очистки контактным способом с помощью 30% алюмосиликатного сорбента из тёмного ВМ было получено 120 л осветлённого ВМ. В условиях процесса гель-формования использовалась смесь осветленного ВМ и исходного в соотношении 1:4. Успешное приготовление прядильного раствора позволили получить в стабильном режиме процесса гель-формования опытную партию волокон СВМПЭ, не отличающуюся по свойствам от обычной волоконной продукции. Данные результаты могут быть использованы для разработки технологии регенерации ВМ в условиях получения высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования.

4.2. Продукты деструкции СВМПЭ

СВМПЭ при растворении в ВМ также подвергается воздействию ТОД, а также механодеструкции при перемешивании и ориентационном вытягивании

полимера. Макромолекулы СВМПЭ разрываются с образованием концевых группировок. Продукты деструкции СВМПЭ из-за низкой молекулярной массы, по сравнению с исходным полимером, не способны формировать ламеллярные кристаллические узлы пространственной гель-сетки и, по-видимому, находятся вместе с ВМ в аморфной неупорядоченной фазе полимера. На этапе ориентационного вытягивания некоторая часть ПД отжимается из деформируемого гель-волокна вместе с растворителем, а другая часть остаётся внутри волокна и на её поверхности. Накопление ПД в растворителе вызывает прилипание волокон к транспортирующим галетам и обрыв их филаментов, что дестабилизирует процесс получения высокопрочного волокна и делает его технологически невозможным. Возникает необходимость очистки масла для возможности дальнейшей его эксплуатации в технологическом процессе.

4.2.1. Исследование химической структуры продуктов деструкции СВМПЭ.

Визуальное изучение продуктов деструкции СВМПЭ осуществляли методами оптической микроскопии и СЭМ. Химические изменения в СВМПЭ исследовали методом Фурье-ИК спектроскопии.

На рис. 4.14 представлены электронные микрофотографии волокна СВМПЭ диаметром 8 мкм с ПД на его поверхности.

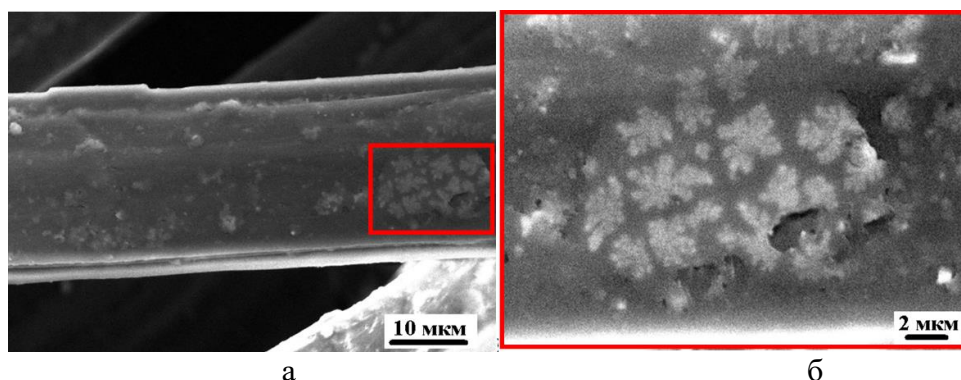


Рисунок 4.14 – Микрофотографии продуктов деструкции СВМПЭ на поверхности волокна при различном увеличении [193].

Продукты деструкции имеют вид снежинок с видимыми дефектами на поверхности волокна. Логично предположить, что ПД могут находиться и внутри волокна, препятствуя более плотной упаковке цепей СВМПЭ. Дефектные области

с ПД внутри и на поверхности волокна при ориентационном вытягивании могут являться эпицентрами образования постепенно увеличивающихся в размере микротрещин, приводящих в итоге к окончательному разрушению волокна.

На рис. 4.15 представлена оптическая микрофотография ВМ с массовой долей загрязнителей 0.3%, к которым относятся продукты деструкции СВМПЭ. В растворителе ПД находятся в набухшем эластичном состоянии в виде плёнки с включениями частиц крупных размеров.

Очистка вазелинового масла от продуктов деструкции СВМПЭ представляет собой трудную задачу, ввиду способности данных продуктов деформироваться и продавливаться через поры фильтров, и будет рассмотрена ниже.

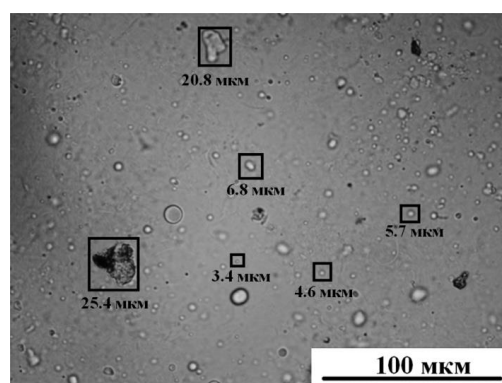


Рисунок 4.15 – Микрофотография вазелинового масла после процесса формования [193].

Рис. 4.16. демонстрирует ИК спектры реакторного порошка СВМПЭ (а), твердого парафина (б) ПД СВМПЭ (в) и ВМ с установки после окончания процесса формования (г).

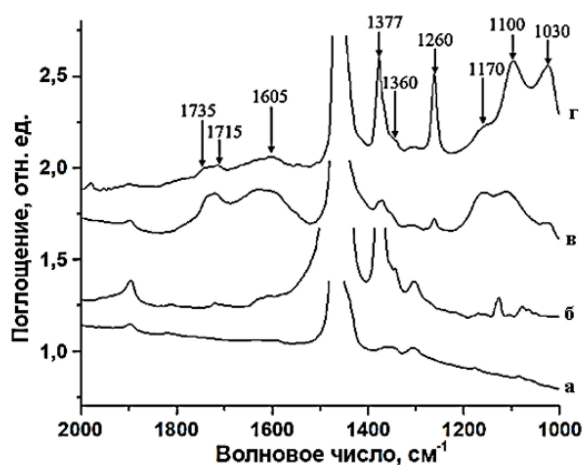


Рисунок 4.16 – ИК-спектры реакторного порошка СВМПЭ (а); твёрдого парафина (б); ПД СВМПЭ (в); ВМ после многократного использования (г) [193]. Спектры смещены относительно вертикальной оси.

Макромолекулы реакторного порошка СВМПЭ обладают линейным строением с минимальным количеством боковых ответвлений и двойных связей [45]. Содержание (CH₃)-групп и (C=C)-связей на 1000 атомов углерода не превышает в СВМПЭ 1.0 и 0.05, соответственно. ИК полоса поглощения на частоте 1377 см⁻¹ отвечает деформационным колебаниям концевых метильных группировок δ_s(CH₃). Из рис. 4.16 (а) видно, что, действительно, в реакторном порошке СВМПЭ эта ИК полоса поглощения отсутствует, в то же время в короткоцепочечных образцах алканов (рис 4.16 б-г) она хорошо проявляется, особенно для твердого (C₁₈H₃₈–C₃₅H₇₂) и жидкого (C₁₀H₂₂–C₁₅H₃₂) парафинов. В продуктах деструкции СВМПЭ указанная полоса также наблюдается (рис. 4.16 в), но ее интенсивность мала. Значительные изменения в ИК спектре ПД наблюдаются в области валентных колебаний ν(C=O) концевых альдегидных –СОН и кислотных –СООН групп 1735 и 1715 см⁻¹. Следовательно, разрывы молекулярных цепей полимера сопровождаются в основном с 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 ν(C=C) на частоте 1605 см⁻¹, а также образованием сложноэфирных и кетонных группировок: ν_s(C-O-C) – 1030 и ν_{as}(C-O-C) – 1260 см⁻¹, ν и δ(C-CO-C) – 1170 см⁻¹, (CO-CH₃) – 1360 см⁻¹ и ν_s(C-O) – 1100 см⁻¹ [191]. ИК спектр поглощения ПД СВМПЭ в исследуемой области имеет исключительное сходство со спектром ВМ, используемого в качестве растворителя в технологическом процессе. Интенсивность полос поглощений всех указанных полос за исключением ν_s(C-O-C) – 1030 см⁻¹ и ν_{as}(C-O-C) – 1260 см⁻¹ весьма значительная, что указывает на существенное изменению химического состава СВМПЭ в результате ТОД.

В работе [206] исследовалась адгезия покрытий ПЭ, окисляющихся на каталитически неактивной (алюминий) и каталитически активной подложке (сталь). На основе проведенных исследований был сделан вывод о том, что увеличению адгезии ПЭ к металлической поверхности, характеризуемой

снижением значения удельного сопротивления отслаиванию покрытий, способствует увеличению степени окисления граничащего с металлом слоя полимера. Таким образом, высокая степень разрушения СВМПЭ может также способствовать увеличению адгезии или прилипанию ПД к металлическим поверхностям транспортирующих галет с образованием подмотов и обрывов волокон СВМПЭ. В связи с этим, необходимой технологической операцией является очистка ВМ от ПД СВМПЭ с целью снижения вероятности образования нежелательных подмотов и разрывов волокон в технологическом процессе.

4.2.2. Очистка растворителя от продуктов разрушения СВМПЭ

Одним из наиболее распространённых способов очистки жидкостей от примесей является фильтрация, эффективность которой зависит от материалов фильтрующей перегородки (ФП) и выбора условий фильтрации.

Целью настоящего этапа работы является подбор материалов ФП и выбор таких условий фильтрации, которые обеспечивают не только высокую пропускную способность фильтра, но и, по возможности, полную очистку отработанного ВМ от присутствующих в нём ПД СВМПЭ и других загрязнителей.

Объектом исследования служил отработанный растворитель с установки гель-формования – отжатое из деформируемого гель-волокна ВМ, загрязнённое твёрдыми эластичными частицами ПД. Концентрация примесей в отработанном ВМ составляла около 0.3% (масс.). В качестве эталонной жидкости применяли свежее ВМ (ГОСТ 3164-78). При подборе ФП использовали (отдельно или совместно) следующие материалы:

- нетканый материал из штапельного стекловолокна «URSA» (ГОСТ 11499-95);
- фильтровальная бумага средней скорости фильтрации (ГОСТ 12026-76).

Было показано, что обладающие эластичностью ПД могут деформироваться и проходить при повышенных перепадах давления через поры ФП, загрязняя фильтрат. Во избежание этого отрицательного явления использовали вакуумное фильтрование отработанного растворителя, при котором перепад давления на ФП не превышал 1 атм.

Очистку отработанного ВМ с установки гель-формования от ПД СВМПЭ предложено осуществлять в две последовательные стадии: под давлением с помощью фильтр-пресса и ФП 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).



Рисунок 4.17 – Образец ВМ после стадии грубой очистки и образец, прошедший стадию тонкой очистки.

Образец ВМ после стадии грубой очистки имеет видимую мутность. Образец ВМ после стадии тонкой очистки прозрачен. Прозрачность ВМ ухудшается с увеличением количества циклов формования (рис. 4.17).

Стадии «тонкой очистки» подвергались образцы ВМ, прошедшие стадию «грубой очистки». Рис 4.18 а,б демонстрирует ход фильтрации на стадии тонкой очистки ВМ от ПД СВМПЭ. Из рисунка видно, что в первые 60 минут эксперимента производительность фильтрования сохраняется неизменной – 8.2 мл/(мин·см²).

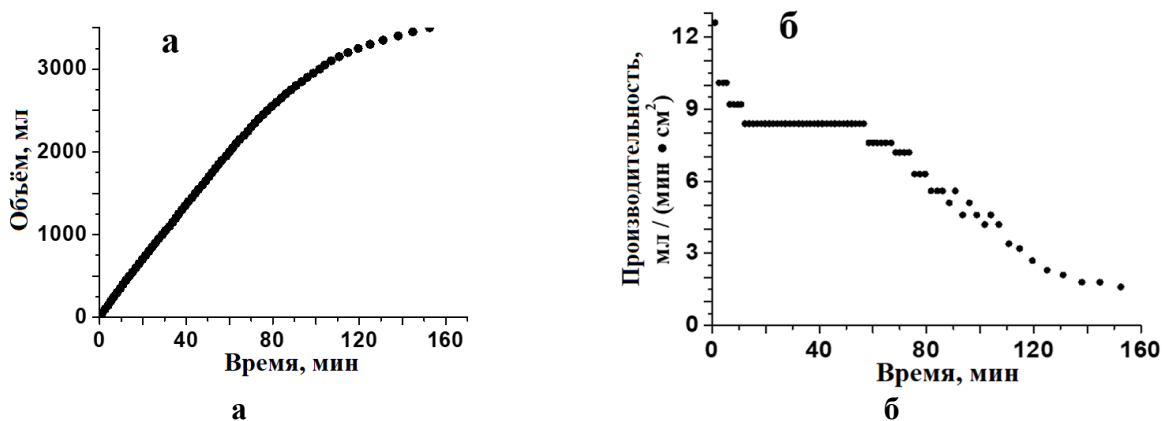


Рисунок 4.18 – Изменение объема нарабатываемого фильтрата (а) и скорости фильтрации от времени (б) при тонкой очистке растворителя от продуктов деструкции СВМПЭ методом вакуумной фильтрации с использованием комбинированной фильтрующей перегородки [207].

Следовательно, слои фильтровальной бумаги, лимитирующие гидродинамическое сопротивление ФП, 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 вазелинового масла.

Исследованные способы очистки ВМ внедрены в практику работы экспериментальной установки АО «ВНИИСВ».

4.2.3. Исследование механических загрязнений растворителя

Одной из основных характеристик ФП является степень очистки фильтруемой жидкости от ПД, поскольку она непосредственно влияет на стабильность процесса получения высокопрочных волокон СВМПЭ.

Целью данного этапа работы является разработка методики оценки степени удаления ПД из отработанного ВМ. Поскольку фильтрованные растворы характеризуются разной степенью мутности, были проведены исследования по возможности количественного определения этого показателя. Для анализа мутности отработанного растворителя в данном исследовании использовался оптический метод турбидиметрии, который широко применяется для количественной оценки мутности водных сред [195].

Анализ показателя мутности ВМ методом турбидиметрии. Образцы ВМ тонкой очистки получали двумя способами:

- фильтрацией через комбинированный фильтр из материала «URSA» и двух слоёв фильтровальной бумаги;
- центрифугированием на угловой центрифуге с фактором разделения 3500 в течение 1 ч, обеспечивающей полное удаление ПД из растворителя. Данный образец использовали в качестве эталона.

Образцы с различной концентрацией ПД готовили путем разбавления отработанного ВМ после стадии грубой фильтрации очищенным с помощью центрифугирования в объемных соотношениях: 1:1; 1:3; 1:7; 1:15. Таким образом, если считать максимальную концентрацию ПД (C , %) в неразбавленном отработанном масле относительно принимая за 100 %, то концентрация разбавленных образцов будет иметь значения 50; 25; 12.5 и 6.3 %, а очищенного после центрифугирования – 0% (эталон).

Суспензия ПД в ВМ представляет собой систему, которая ослабляет проходящее через нее излучение $\alpha(\lambda)$ из-за растворённых в масле веществ. Вместе с тем, ослабляется и падающее излучение $s(\lambda)$ за счет присутствия в системе нерастворённых веществ – ПД, которые рассеивают излучение. Таким образом, общий коэффициент спектрального ослабления $\mu(\lambda)$, который регистрируется прибором, представляет собой сумму коэффициента спектрального рассеивания $s(\lambda)$ и коэффициента спектрального поглощения $\alpha(\lambda)$ [208]:

$$\mu(\lambda) = s(\lambda) + \alpha(\lambda) \quad (4.4)$$

Показателем мутности является прямое рассеяние излучения частицами $s(\lambda)$, которое рассчитывается по формуле:

$$s(\lambda) = \mu(\lambda) - \alpha(\lambda) \quad (4.5).$$

Показатель мутности эталона, ввиду отсутствия рассеивающих частиц:

$$s(\lambda) = \mu(\lambda) - \alpha(\lambda) = 0 \quad (4.6).$$

Результаты измерения и полученные результаты расчета показателя мутности образцов представлены в табл. 4.8. Погрешность измерения составляет $\pm 4\%$.

Таблица 4.8 – Показатель мутности ВМ в зависимости от концентрации в нем ПД [190].

| Образец | C, % | $\mu(\lambda)$, FNU (мг/л) | $s(\lambda)$, FNU (мг/л) |
|---------------|-------|-----------------------------|---------------------------|
| исходный | 100.0 | 6.42 | 3.50 |
| 1:1 | 50.0 | 4.86 | 1.94 |
| 1:3 | 25.0 | 4.03 | 1.11 |
| 1:7 | 12.5 | 3.46 | 0.54 |
| 1:15 | 6.3 | 3.28 | 0.36 |
| фильтрованный | – | 2.95 | 0.03 |
| эталон | 0 | 2.92 | 0 |

Оценку полученных результатов проверяли по критерию линейности градуировочной зависимости. Для подтверждения фактора линейности строили график зависимости показателя мутности $s(\lambda)$, FNU (формазиновая единица мутности, мг/л) от концентрации C (%) ПД в исследуемых образцах, которая далее была аппроксимирована линейным уравнением с помощью метода наименьших квадратов (рис. 4.19).

Из рис. 4.19 видно, что зависимость действительно имеет линейный характер, т.е. существует чёткая линейная связь между значениями показателя мутности и концентрацией ПД в растворителе. Такой экспериментальный факт указывает на возможность оценки содержания ПД в отработанном растворителе в данном концентрационном диапазоне с помощью метода турбидиметрии.

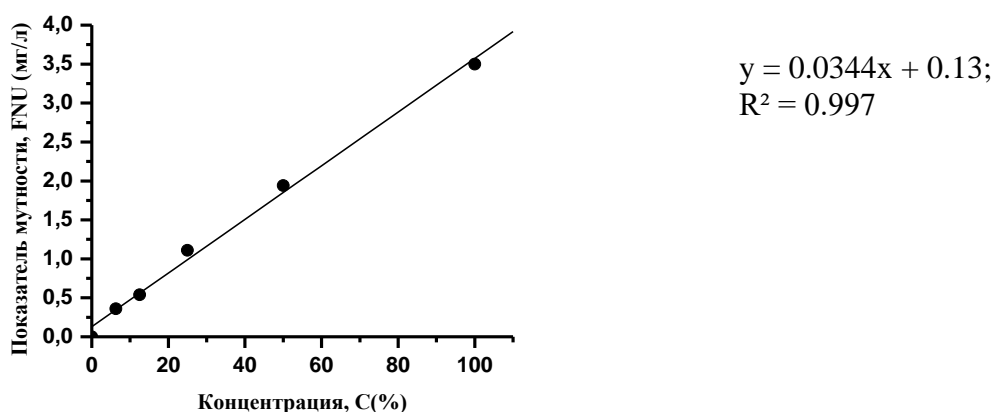


Рисунок 4.19 – График градуировочной зависимости показателя мутности $s(\lambda)$, FNU (мг/л) от концентрации С (%) ПД в исследуемых образцах [189].

В производственных целях прямая оценка показателя мутности отработанного растворителя, – количества ПД в ВМ (мг/л), возможна, если обеспечить корреляцию показателя мутности $s(\lambda)$, FNU (мг/л) по точкам калибровки градуировочного графика, например, с результатами гравиметрического метода анализа [209].

Анализ загрязнителей ВМ методами оптической микроскопии, ИК и УФ спектроскопии. Для исследований были выбраны три образца ВМ: один исходный и два с установки гель-формования, прошедших стадию грубой фильтрации (рис. 4.20).



Рисунок 4.20 – 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 [210].

Изменение окраски ВМ обусловлено его термоокислительной деструкцией. В результате этого в молекулах (преимущественно жидкие алканы) образуются хромофорные $C=C$ и $C=O$ группировки. Помутнение образцов обусловлено рассеивающими частицами ПД, которые не были отфильтрованы при грубой очистке ВМ.

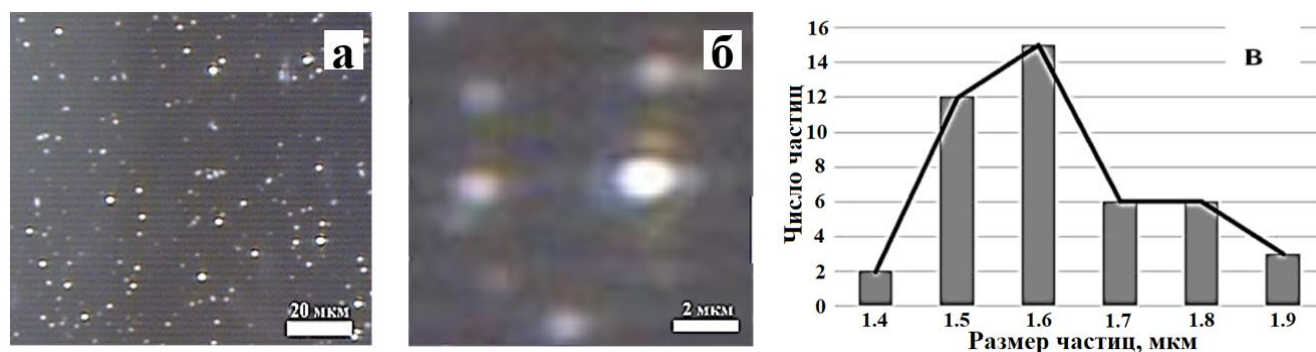


Рисунок 4.21 – Микроснимки ВМ №3, использованного в технологии получения волокна 5 раз, при различном увеличении (а) и (б), гистограмма распределения частиц ПД СВМПЭ в растворителе по размерам (в) [210].

Рис. 4.21 (а, б) характеризует микроснимки коричневого образца ВМ (рис. 4.20 в), полученные методом оптической микроскопии при различном увеличении. На микроснимках наблюдаются светлые сферические пятна различного размера, которые могут представлять жидкие капли или твердые частицы ПД. Путем математической обработки микроснимков была получена гистограмма (рис. 4.21 в), характеризующая распределение рассеивающих частиц по размерам. Из этой гистограммы легко определить средний размер рассеивающих частиц по размерам, который составляет $\sim 1,6$ мкм.

Оптические спектры в УФ, видимом и ИК диапазоне, записанные для трех образцов (рис. 4.20), представлены на рис. 4.22.

Видно, что для ВМ, загрязненного ПД (рис. 4.22 а, б), наблюдается заметное снижение светопропускания за счет упругого рассеяния на частицах загрязнителя. При этом, чем больше ПД в масле, тем значительней это снижение. Это снижение светопропускания за счет упругого рассеяния света в методах нефелометрии и турбидиметрии характеризует степень мутности ВМ. Путем обработки объединенных оптических спектров по методике, представленной в работе [188],

было получено распределение рассеивающих частиц загрязнителя по размерам (рис. 4.22 в).

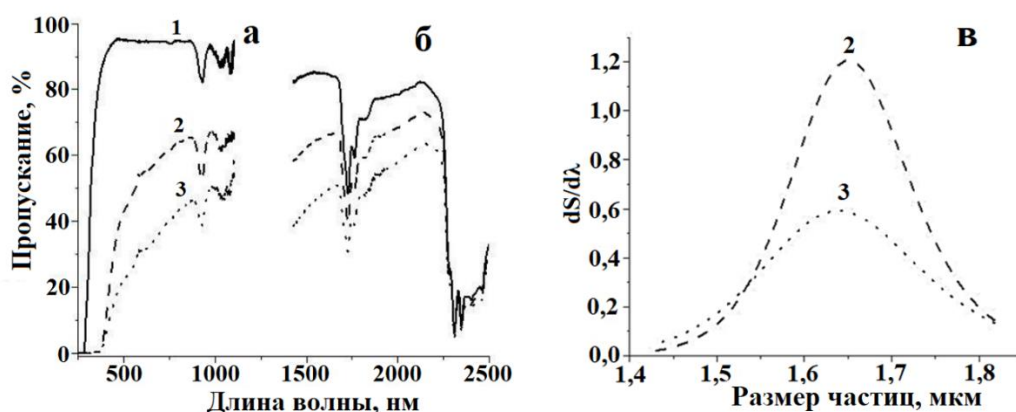


Рисунок 22 – УФ (а), ИК (б) спектры 1, 2 и 3-го образцов ВМ и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам (в), полученные на основе данных оптической спектроскопии: кривая 2 (рис.22в) соответствует спектру 2 (рис.22 а,б), а кривая 3 (рис.22 в) – спектру 3 (рис.22 а,б) [210].

Сравнение распределения частиц загрязнителя по размерам, полученное тремя независимыми методами (оптическая микроскопия, ИК и УФ спектроскопия), демонстрирует хорошее согласие.

Предлагаемый спектроскопический подход также нами использован для оценки среднего размера пор в полимерных мембранах, используемых в аккумуляторах [211].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных результатов можно сделать следующие 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 гель-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 гель-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 гель-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 гель-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 На-карбоксиметилцеллюлозы 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.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. П.М. Пахомов, В.П. Галицын, С.Д. Хижняк, А.Е. Чмель, Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь: ТвГУ. 2012. 327 с.
2. Антипов Е.М., Лебедев Ю.А., Ребров А.В., Купцов С.А., Пахомов П.М., Галицын В.П. Влияние степени деформации на фазовый состав и склонность к мезоморфизму сверхвысокомолекулярного полиэтилена в ориентированных волокнах, полученных методом гель-формования // Высокомолек. соедин. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1003.
3. 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.
4. Патент Канады № CA2348518С, D01F6 /04. Highly oriented polyolefin fibre / Joseph Arnold Paul Maria Simmelink, Jacobus Johannes Mencke. Заявитель и обладатель DSM IP Assets BV; опубл. 03.07.2007
5. Заявка США № US 201168967, D01F6 / 04. production of high-strength UHMWPE fibers and products the same / Tam Thomas Y., Young John A., Zhou Qiang, Twomey Conor J., Arnett Charles R. Заявитель и обладатель Honeywell int inc; опубл. 03.11.2011.
6. Церезин: Химическая энциклопедия. [Электронный ресурс] — URL: www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5143.html (дата обращения: 31.08.2020 г.)
7. Gooch J.W., Encyclopedic Dictionary of Polymers. – New York: Springer, 2007. Pg.756.История полиэтилена. [Электронный ресурс] — URL: <https://article.unipack.ru/21914/> (дата обращения: 31.08.2020 г.)
8. История полиэтилена. [Электронный ресурс] — URL: <https://article.unipack.ru/21914/> (дата обращения: 31.08.2020 г.)
9. Дж. Уайт, Д. Чой. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. Пер. с англ. под ред. д.т.н, проф Е.С. Цобкалло – СПб.: Профессия. 2007. 251 с.
10. German Patent 973626 Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen Process for Preparing High-Molecular Polyethylenes Karl Ziegler, Heinz Breil, Erhard Holzkamp, Heinz Martin Filed 18 November 1953, Published 14 April 1960.
11. Vasile C., Pascu M. Practical Guide to Polyethylene. – Shawbury: Smithers Rapra Press, 2008.

12. Кулезнев В. Н. (ред.), Гусев В. К. (ред.) // Основы технологии переработки пластмасс. — М.: Химия, 2004.
13. Описание и марки полимеров. Полиэтилен. [Электронный ресурс] — URL: <http://www.polymerbranch.com/catalogp/view/4.html> (дата обращения: 31.08.2020 г.)
14. Марки полиэтилена. [Электронный ресурс] — URL: <https://poliamid.ru/marki-polietilena.html> (дата обращения: 31.08.2020 г.)
15. Smook J., Pennings A.J. // Suspension spinning of ultra-high molecular weight polyethylene Polymer Bulletin. 1983. V 10. P. 291-297.
16. Pennings A.J., Smook J. // Process of preparation and properties of ultra-high strength polyethylene fibers. Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. № 5. P. 777-798.
17. Smith P., Lemstra P.I. // Ultrahigh-strength polyethylene filaments by solution spinning and hot drawing. Polymer Bulletin. 1979. V. 1. № 11. P. 733-736.
18. Lemstra P.I., Smith P. // High-Strength/High-Modulus Structures Based on Flexible Macromolecules: Gel-Spinning and Related Processes Brit. Polym. J. 1980. V. 12. № 4. P. 212.
19. Савицкий А.В., Горшкова И.А., Шмикк Г.Н., Фролова И.Н. // Экспериментальное достижение прочности полимера, близкой к теоретической. Высокомолек. соед. Сер. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 352.
20. Патент РФ № 2361021С2, D01F6/04. Способ получения комплексной нити из высококачественного полиэтилена / Симмелинк Й.А.П.М, Менке Я.Й., Мариссен Р., Якобс М.Й.Н. Заявитель и обладатель ДСМ АйПи ЭССЕТС Б.В. (NL); опубл. 10.07.2009 Бюл. № 19.
21. И. А. Гришанова, О. С. Мигачева. Состояние мирового и отечественного рынков синтетических волокон, нитей, нетканых материалов и его перспективы // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №9. С 191-195.
22. Тенденции мирового рынка сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Электронный ресурс] — <http://vestkhimprom.ru/posts/author/14557-kudryashovadr>, свободный. (Дата обращения: 17.06.2020 г.)
23. С.И. Шкуренко, В.П. Галицын, А.В. Соколов и др. / XVI Всероссийская научно-практическая конференция «Новейшие тенденции в области разработки бронезащитных и конструкционных композитных материалов». Ялта, Республика Крым 23-27 сентября 2019 г.

24. Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 года. Утверждена приказом Минпромторга России и Минэнерго России от 8 апреля 2014 г. № 651/172. 81 с.
25. Газета Красная звезда. 2021 г., № 2 (27627)
26. Н. С. Зефирова (гл. ред.), Химическая энциклопедия, т.5, Большая Российская энциклопедия, 1998, статья «Циглера-Натты катализаторы»
27. Fang Y., Ziu B., Hasebe K., Terano M. // Ethylene and 1-hexene copolymerization with CO-prereduced phillips CrOx/SiO2 catalyst in the presence of Al-alkyl cocatalyst. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 19. P. 4632-4641.
28. Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. // Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts Catalysis Today. 1999. V. 51. I. 2. P. 215-222.
29. Hogan J.P. // Ethylene polymerization catalysis over chromium oxide. J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 9. P. 2637-2652.
30. U.S. Patent №US9540457, C08F4/64. Ziegler-Natta-metallocene dual catalyst systems with activator-supports / Errun Ding, Qing Yang., заявитель и обладатель Chevron Phillips Chemical Company LP. 2017.
31. Патент РФ RU 2180340 C1, C08F4/24. Оксидно-хромовый катализатор (со)полимеризации этилена и способ его получения / Заявитель и обладатель Казанское открытое акционерное общество «Органический синтез» (РФ); опубл. 10.03. 2002.
32. А.А. Баулин, В.Н. Кудряшов, Б.Н. Бобров. Высокоэффективный нанесённый оксидно-хромовый катализатор для получения полиэтилена низкого давления в газофазной сополимеризации этилена с бутеном-1 / Высокомолекулярные соединения, Серия А, 2008, том 50, № 12, с. 2082-2089.
33. V.C. Gibson and S.K. Spitzmesser // Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis. Chem. Rev. 2003. 103. P 283-316.
34. M. Mitani, J. Saito, S.J. Jshii. Highly active ethylene polymerization catalysts based on titanium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands // Molecular Catalysis 2002. 179(1): 11-16.
35. G.J. Domski, J.M. Rose, G.W. Coates and etc. Living alkene polymerization: new methods for the precision synthesis of polyolefins // Progress Polymer Sci. 2007. V.32. P.30-92.
36. С.С. Иванчев. Успехи в создании новых катализаторов полимеризации этилена и α -олефинов // Успехи химии. 2007. Т.76. № 7. С.669-690.

37. H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, and T. Fujita. Chem. Rev. 2011. 111. 2363.
38. Микенас Т.Б. Новое поколение высокоэффективных нанесенных катализаторов циглеровского типа для производства полиэтилена с регулируемой морфологией и молекулярной структурой: дис... д-ра хим. наук. Новосибирск. 2013.
39. Патент РФ №2471552С1, С08F4/614. Катализатор для получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Микенас Т. Б Заявитель и обладатель Минпромторг РФ; опубл. 2013.01.10.
40. Анионно-координационная полимеризация [Электронный ресурс] — URL: <https://onlearning.ru/vms/anionno-koordinatsionnaya-polimerizatsiya> (дата обращения: 31.08.2020 г.)
41. Андреева, И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности / И. Н. Андреев [и др.] — под ред. И. Н. Андреева. — Л.: Химия. 1982. 80 с.
42. Корнеев, Н.Н. Химия и технология алюминийорганических соединений / Н.Н. Корнеев — М.: Химия, 1979. — 255 с.
43. Арест-Якубович, А.А. Координационно-ионная полимеризация / А.А. Арест-Якубович // Энциклопедия полимеров — М.: Химия, 1990. — Т.2. — 920 с.
44. Тюдзе, Р. Физическая химия полимеров / Р. Тюдзе, Т. Каваи; пер. с японск. В.П. Привалко. — М.: Химия, 1977. — 296 с.
45. Полиэтилен [Электронный ресурс] — URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D1%8D%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%BD> (дата обращения: 04.09.2020 г.)
46. Förster G, Meister A, Blume A. Van der Waals energy contour map describing the orthorhombic hydrocarbon chain packing of symmetry Pbnm. Phys Chem Chem Phys 2000;2.4503–4508.
47. Мясникова Л. П., Егоров В. М., Марихин В. А. и др. Особенности аморфно-кристаллической структуры реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Высокомолек. соед. Сер. С. 2011. Т. 53. № 7. с. 1246-1260.
48. Цванкин Д.Я. Кристаллическое состояние: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1186.
49. Romeu A. Pereira, Marcos L. Dias, Eloisa B. Mano. Orthorhombic-hexagonal Phase Transition in High Density Polyethylene Crystals. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 2000. V. 45. I. 1-2. P. 69-78.

50. Mark R. O'Masta. Mechanisms of Dynamic Deformation and Failure in Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber-Polymer Matrix Composites: A Dissertation Doctor of Philosophy Material Science and Engineering. University of Virginia. May 2014.
51. Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Бакеев Н.Ф., Павлов Ю.С. Моноклинная фаза в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена и её изменение при компактировании и монолитизации // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1005.
52. Wunderlich B., Grebowich J. Thermotropic mesophases and mesophase transitions of linear, flexible macromolecules // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 1.
53. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. – Л.: Химия. 1977. 240 с.
54. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А. и др. Строение неупорядоченных областей в ламелях линейного полиэтилена. Высокомолек соед. Сер. А. 1983. Т. 25. С. 693-701.
55. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Особенности молекулярного движения в ламеллярном полиэтилене в температурной области 100-400 К. Высокомолек. Соед. Сер. А. 1985. Т. 27. С. 771-779.
56. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. – Л.: Химия. 1968. 552 с.
57. Munoz-Escalona A., Villamizar C., Frias P. // Polymer Science and Technology / Ed. By A. Hiltner. 1981. V. 22. P. 95
58. Л.П. Мясникова, Е.А. Егоров, В.В. Жиженков, Н.Г. Квачадзе, Ю.М. Бойко, Е.М. Иванькова. В.А. Марихин, А.Я. Валендо, Е.И. Воронова, G. Michler. Нанопористая структура реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 989-997.
59. Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н. и др. Моноклинная фаза в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ее изменение при компактировании и монолитизации // Высокомолек. соед. Сер. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1005-1013.
60. Галицын В.П. Физико-химические свойства и строение реакторных порошков, гелей и ориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: дис... д-ра хим. наук. Тверь. 2012.

61. K. Tsobkallo, V. Galitsyn, P. Pakhomov e.a. Effect of the morphology of reactor powders on the structure and mechanical behavior of drawn ultra-high molecular weight polyethylene // *Polymer*. 2003. V. 44. P. 1613-1618.
62. Ситникова, В.Е., Котова, А.А., Галицын, В.П., Хижняк, С.Д., Пахомов, П.М. Влияние морфологии реакторных порошков СВМПЭ на способность к упрочнению волокон, получаемых методом гель-технологии // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение*. 2012 (18):28-36.
63. Galitsyn V., Griбанov S., Kakiage M. e.a. Straight chain segment length distributions in UHMWPE reactor powders of different morphological types // *Int. J. Polymer Anal. Charact.* 2007. V. 12. P. 221-230.
64. A. Yu. Vol'f, Physico-Chemical Aspects of the Production of High-Strength Fibers Based on Gels of Ultrahigh Molecular-Weight Polyethylene. Engineering Sciences Candidate Dissertation, Tver State University, Tver (2006).
65. Патент РФ № 2671120, C1, D01F 6/04. Способ приготовления прекурсоров для ориентационного вытягивания плёночных нитей из СВМПЭ / Межеумов И.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Заявитель и обладатель ФГБОУ ВО ТвГУ (RU); опубл. 29.10.2018 Бюл. № 31.
66. Озерин А.Н., Иванчев С.С., Чвалун С.Н. и др. Свойства ориентированных пленочных нитей, полученных методом прямого безрастворного формования насцентного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена, синтезированного с использованием постметаллоценового катализатора // *Высокомолекулярное соединение*. А. 2012. Т. 54. № 12. С. 1731-1736.
67. Патент РФ № 2502835, C2, D01F 6/04. Способ получения высокомолекулярных полиэтиленовых волокон / Де Вэйер А.П., Петерс М.В.М.Г., Еем Ван Дер Й., Ван Де Хее Х. Заявитель и обладатель Тейджин Арамид Б.В. (NL); опубл. 27.12.2013 Бюл. № 36.
68. Папков, С.П. Набухание и растворение полимеров при их переработке в волокна / С.П. Папков // V Междунар. симпоз. по хим. Волокнам. Калинин: Преп., 1990. – Т.1. – С.84.
69. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Тонкая структура полиэтилена, закристаллизованного при перемешивании раствора // *Высокомолекулярное соединение*. Сер. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2378-2384.
70. Папков, С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров / С.П. Папков. М.: Химия, 1971. С.52-54; 213-227.

71. Патент РФ № RU2007129805, D01F13 / 04. Способ формования нитей из раствора высокомолекулярного поли(альфа-олефина) / Шелдон КЭВЭШ. Заявитель и обладатель Хонейвелл Интернэшнл ИНК. (US); опубл. 02.10.2009.
72. Патент США №US9365953B2, D01F6 / 04. Ultra-high strength UHMWPE fibers and products / Thomas Y. Tam, John A. Young, Norman Aminuddin, John E. Hermes. Заявитель и обладатель Honeywell International Inc. (США); опубл. 14.06.2016.
73. Abdul Waqar Rajput, Anwar ul Aleem, Farooq Ahmed Arain, "An Environmentally Friendly Process for the Preparation of UHMWPE As-Spun Fibres", International Journal of Polymer Science, vol. 2014, Article ID 480149, 5 pages, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/480149>
74. А.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. – 10-е изд., стереотипное, доработанное. Перепеч. с. изд. 1973 г. – М.: ООО ТИД «Альянс». 2004. 753 с.
75. Савицкий А.В., Андреева Г.Н. и др. Влияние условий вытяжки на прочностные свойства волокон из высокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. Сер. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1865-1871.
76. Патент РФ № 1796689. Способ получения высокопрочной нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Владимир Петрович Галицын, Валентин Петрович Напастников, Анатолий Евгеньевич Микушев. Заявитель и обладатель Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических волокон; опубл. 23.02.1993.
77. Патент США № 5106563A, B29C55 / 005. Process for producing highly oriented molded article of ultra-high-molecular-weight polyethylene / Kazuo Yagi, Seikoh Naganuma. Заявитель и обладатель MITSUI CHEMICALS INC; опубл. 04.21.1992.
78. Yufeng Z., Changfa X. E.a. Study on gel-spinning process of ultra-high molecular weight polyethylene// J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 3. P. 670.
79. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Галицын В.П. и др. Оптимизация синтеза СВМПЭ для получения высокопрочных волокон из прядильного раствора // Высокомолек. соед. Сер. А. 2012. Т. 54. № 6. С. 835-841.
80. Куличихин В.Г., Мирджанов М.Х., Антипов Е.М., Митченко Ю.И., Попова Е.В., Кузуб В.И., Купцов С.А. Структурно-реологические процессы при получении волокон из растворов высокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 77.

81. Litvinov VM, Xu J, Melian C and etc. Morphology, Chain Dynamics, and Domain Sizes in Highly Drawn Gel-Spun Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fibers at the Final Stages of Drawing by SAXS, WAXS, and ¹H Solid-State NMR. *Macromolecules* 2011. 44. P. 9254–9266.
82. Uehara H., Komoto T., Ohtsu O. Lamellar characteristics controlled by prior polymer concentration for solution-crystallized ultra-high molecular weight polyethylene // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5893-5899.
83. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Tshmel A.E. Gel-to-solid transition in polyethylene from the viewpoint of the crystallization process // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 24. P. 4868-4873.
84. Keller, A. Introductory lecture. Aspects of polymer gels / A. Keller // *Faraday Discussions: Chem. Soc.* 1995. V. 101. P. 1-49.
85. Fu Y, Chen W, Pyda M, Londono D, Annis B, Boller A, et al. Structure-property analysis for gel-spun, ultrahigh molecular mass polyethylene fibers. *J Macromol Sci Part B* 1996;35:37-87.
86. Pak J, Wunderlich B. Reversible melting of gel-spun fibers of polyethylene. *Thermochim Acta* 2004. 421:203–209.
87. Hoogsteen W., Pennings A.J., Ten Brinke G. SAXS experiments on gel-spun polyethylene fibers// *Colloid and Polym. Sci.* 1990. V. 268. № 3. P. 245.
88. Ю.И. Митченко, В.И. Кузуб. А.Н. Дьячков и др. Получение сверхвысокопрочных Сверхвысокомодульных полиэтиленовых волокон методом гель-технологии. М.: НИИТЭХИМ. 1988. 34с.
89. Пеннингс А.Дж., Мейхьюизен К.Е. Сверхвысокомодульные волокна из полиэтилена с прочностью, обусловленной ориентационной кристаллизацией: Сверхвысокомодульные полимеры, под. Ред. Чиферри А., Уорда И. Ленинград: Химия. 1983. С. 94.
90. Хижняк С.Д., Nierling W., Lechner M.D. и др. // *Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 1999. Вып. 5. С. 27.*
91. Галицын В.П., Кузьмин Н.И., Чмель А.Е., Пахомов П.М. О строении неупорядоченной фазы физических гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Физико-химия полимеров: Сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2011. Вып. 17. С. 28-37.*
92. Сидорович Е.А. Связь параметров сетки зацеплений линейных эластомеров различных классов с их молекулярным строением // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 12. С. 2020.

93. Галицын В.П., Кузьмин Н.И., Шкуренко С.И. и др. Эволюция межкристаллитных «мостиков» при многоступенчатом вытягивании полиэтиленовых волокон, полученных методом гель-формования // Хим. волокна. 2013. № 6. С. 15-21.
94. Graessley W.W., Edwards S.F. Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration. // Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1329-1334.
95. Савицкий А.В., Горшкова И.А., Демичева В.П. и др. Модель ориентационного упрочнения полимеров и получение высокопрочных полиэтиленовых волокон // Высокомолек. соед. Сер. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801-1808.
96. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Успенский М.Д. Особенности ориентационной вытяжки гель-закристаллизованного полиэтилена // Высокомолек. соед. Сер. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 686-692.
97. Pakhomov P., Khizhnyak S., Galitsyn V. e.a. Remote structural correlation in the sequence reactor powder-gel-fiber in polyethylenes // J. Macromol. Sci. - Phys. 2008. V. 47B. № 6. P. 1096-1107.
98. А. Зябицкий. Теоретические основы формирования волокон.: Химия. 1979. С. 469-474.
99. Kacvinsky V. // Chemicke vlakna. 1992. N/ 37/ № 3. С. 207.
100. Заявка Китая № CN102224282B, D01F6/04. Gel spun polyethylene fiber / Joseph Arnold Paul Maria Smelink. Заявитель и обладатель DSM NV; опубл. 19.10.2009.
101. ГОСТ 3164-78. Масло вазелиновое медицинское
102. China patent № CN108950714, C2, D01F6/04. Preparation method of fiber with ultra-high strength, high modulus and fine denier / Xu Shi'an; Wang Huahai; Chen Peng; Zhao Yo; Xie Qiongdan; Liu Huichao; Sun Tongbing. Заявитель и обладатель Ningbo Dacheng Advanced Mat Co LTD (CN). 2018.
103. Патент США № 5342567A, D01F1 / 10. Process for producing high tenacity and high modulus polyethylene fibers / Wei-Liang Chen, Dah-Ming Lee, Dah-Ming Lee, Ming-Tao Yeh. Заявитель и обладатель Industrial Technology Research Institute ITRI; опубл. 30.08.1994.
104. Yo, Jun-rong; Zhang, Yan-jing and etc. Mathematical analysis of extracting process and the selection of extracting agent for UHMWPE gel fibers // Donghua University, Shanghai, China. Huadong Ligong Daxue Xuebao. 2004. 30(3). P. 261-265.
105. Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. Экстракция. М.: «Советская Энциклопедия» (Энциклопедия. Словари. Справочники). Т. 5. 1967. 915 с.

106. Заявка Мексики № MX2014007130, D01F6 / 04. Ultra -high molecular weight polyethylene multifilament yarn / Johannes Mencke Jacobus, Hendrikus Marie Heijnen Johannes, Van Der Werff Harm. Заявитель и обладатель Dsm Ip Assets Bv; опубл. 04.09.2014.
107. Заявка Китая № CN1995496. Super high molecular weight polyethylene gel method for continuous producing direct spinning fine denier filament / Feng Xiangyang, Shen Wendong, Liu Qinghua, Xiang Chaoyang, Liu Jinbo. Заявитель и обладатель China Textile investment and Development Co., Ltd; опубл. 22.12.2006.
108. Патент США № 4551296, D01F6 / 06. Producing high tenacity, high modulus crystalline article such as fiber or film / Sheldon Kavesh, Dusan C. Prevorsek. Заявитель и обладатель Allied Corp; опубл. 05.11.1985.
109. Максимкин А.В., Чуков Д.И., Степашкин А.А., Чердынцев В.В. Исследование гелей на основе СВМПЭ методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5.; URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=10756> (дата обращения: 21.09.2020).
110. Заявка Японии № 62257414. Highly orientated molded article of ultra-high-molecular-weight polyethylene and production thereof. / Киехиро НаганумаКадзуо Яги. Заявитель и обладатель Mitsui Petrochem Ind Ltd; опубл. 19.11.1987.
111. China patent № CN 1912198B. Drawing extraction method in preparation of ultrahigh molecular weight polyethylene fiber / Shi-in; Yoon Ye-Dong. Заявитель и обладатель Beijing Teston New Material Technology Development Co., Ltd (CN). 2010.
112. Yu, Junrong; Zhang, Yanjing; Liu Zhaofeng. Extracting and drying processes for manufacture of UHMWPE gel fibers. Donghua University, China. 2002. 25(6). P. 32-33.
113. Заявка Китая №CN101525778. High-strength and high-modulus polyethylene fibre and method for manufacturing same / Xin Zhirong, Dong Jiandong, Xin Chunrong. Заявитель и обладатель Shanghai si Rui Polymer Technology Co., Ltd; опубл.09.09.2009.
114. Заявка Китая № №CN201711248819. Способ экстракции в процессе получения полиэтиленового волокна / Zhang Yuanjun, Gao Bo, Lin Mingqing, Wu Chuanqing. Заявитель и обладатель Hunan Zhongtai Special Equip; опубл. 01.12.2017.
115. А.И. Слущкер. Ориентированное состояние: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1974. Т. 2. С. 515.

116. Zhang Y. Study on gel-spinning process of ultra-high molecular weight polyethylene // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 670.
117. Галицын В.П., Пахомов П.М., Чмель А.Е. и др. Структурная обусловленность свойств нитей из полиэтилена, полученных методом гель-технологии // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2002. Вып. 8. С. 3-9.
118. Шейко С.С., Кунц М., Меллер М. Изучение процесса шейкообразования вытянутого из геля сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом микроскопии атомных сил // Высокомолек. соед. А-Б. 1993. Т. 35. № 11. С. 1903.
119. Pakhomov P.M., Galitsyn V., Tshmel A. and etc. Effect of intercrystallite straight-chain segments on young's modulus of gel-spun polyethylene fibers // Polymer. 2003. № 44. P. 4651-4654.
120. Пахомов П.М., Галицын В.П., Антипов Е.М. и др. О структурных и фазовых переходах в ориентированной гель-нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физико-химия полимеров. Сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2007. Вып. 11. С. 17-30.
121. Галицын В.П., Ро Е.А., Коваль Ю.С. и др. Изменение строения полиэтиленового волокна, полученного методом гель-формования, в процессе ориентационного вытягивания // Хим. волокна. 2011. № 1. С. 30-36.
122. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопия полимеров: Учеб. Пособие. – 2-е изд. перераб. – Тверь: Твер. гос. ун-т., 2010. – 188 с.
123. Инфракрасная спектроскопия [Электронный ресурс], — URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Инфракрасная_спектроскопия#CITEREF.D0.91.D1.91.D0.BA.D0.BA.D0.B5.D1.802009, свободный. (Дата обращения: 14.02.2017 г.)
124. Пахомов П.М. Основы физики и химии полимеров: Учеб. пособие. – Тверь: Твер. гос. ун-т., 2010. 164 с.
125. И.Я. Слоним, А.Н. Любимов. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия. 1966. С.340.
126. Handbook of Biological Confocal Microscopy / J.B. Pawley. – 3rd ed. – Berlin: Springer, 2006. 985 p.
127. Абдуллин, И.Ш., Сунгатуллин И.А., Гришанова И.А. и др. Исследование пористости сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного в среде сверхкритического диоксида углерода. Вестник Казанского технологического университета. 2013 16(4):154-157.

128. Электронная микроскопия [Электронный ресурс], — URL: <http://www.studfiles.ru/preview/3536009/page:36/#53>, свободный. (Дата обращения: 14.02.2017 г.)
129. Методы определения пористости [Электронный ресурс], — URL: https://studopedia.ru/13_155141_metodi-opredeleniya-poristosti-gornih-porod.html, свободный. (Дата обращения: 01.02.2021 г.)
130. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. — 4-е изд. — М.: Дрофа, 2004. 368 с.
131. Иванов М.К., Калмыков Г.А., Хамидуллин Р.А. и др. Петрофизические методы исследования кернового материала. Учебное пособие в 2-х книгах. Кн. 2: Лабораторные методы петрофизических исследований кернового материала. — М.: Изд-во Моск. Ун-та, 2008. 113 стр. илл., рис. и табл.
132. ГОСТ 6611. Нити текстильные.
133. Brown R. Handbook of polymer testing: physical methods / R. Brown. — New York, Basel: Marsel Dekker, 1999. 845 p
134. Плисс, Евгений Моисеевич. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: учебное пособие / Е. М. Плисс, Е. Т. Денисов; Яросл. гос. ун-т им. П. Г. Демидова. Ярославль: ЯрГУ, 2015. 312 с.
135. Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. — М.:Химия. 1979. 272 с.
136. Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. — Кинетика и катализ.1973. Т. 14. № 4. 823 с.
137. L. O. Oyekunle & A. A. Susu. High Temperature Thermal Stability Investigation of Paraffinic Oil. Petroleum Science and Technology, 2005. 23:2. P. 199-207.
138. Р.Б. Гун. Нефтяные битумы. М. Химия. 1973. 428 с.
139. Агровиченко Д.В., Шандр А.И. Изучение окислительной стабильности дизельной фракции нефти Юрубчено–Тохомского месторождения (литературный обзор) // Молодёжь и наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2012.
140. Влияние условий жидкофазного высокотемпературного окисления гексадекана на механизм процесса НЕФТЕХИМИЯ, 2004, том 44, № 2, с. 119-126.

141. П. И. Шашкин, И. В. Брай. Регенерация отработанных нефтяных масел. М: Химия. 1970. 302 с.
142. Берко А. В. Метод контроля моторных масел по параметрам термоокислительной стабильности и триботехническим характеристикам: дис... к-та тех. наук. Томск. 2015.
143. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости.
144. ГОСТ 25371-2018. Нефтепродукты. Расчет индекса вязкости по кинематической вязкости.
145. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
146. ГОСТ 28582-90. Нефтепродукты. Метод определения цвета.
147. ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа.
148. ГОСТ 2070-82. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов.
149. ГОСТ 1756-2000. Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров.
150. ГОСТ 4333-2014. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.
151. Ковальский Б.И. Фотометрический метод оценки термоокислительной стабильности смазочных материалов / Б.И. Ковальский, Г.Г. Назаров // Зав. лаборатория. 1997, № 12. С. 65.
152. Патент РФ № 2547263. Способ повышения термоокислительной стабильности смазочных масел / Болеслав Иванович Ковальский, Вячеслав Геннадьевич Шрам, Олег Николаевич Петров. Заявитель и обладатель Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение Высшего Профессионального Образования "Сибирский Федеральный Университет"; опубл. 10.04.2015.
153. Патент РФ № 2722119. Способ определения температуры начала изменения показателей термоокислительной стабильности и предельной температуры работоспособности смазочных материалов / Болеслав Иванович Ковальский, Наталья Николаевна Лысянникова. Заявитель и обладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Сибирский федеральный университет"; опубл. 26.05.2020.

154. Вигант Г.Т., Крылова Г.И., Крейн С.Э. и др. ИК-спектрометрический метод оценки окисляемости масел // Химия и технология топлив и масел. 1978. № 4. С. 55-57.
155. Егорова К.А., Зусева Б.С., Филимонцева В.А., Зейцева А.Н. Исследование устойчивости к окислению некоторых минеральных масел методом ИК -спектроскопии // Химия и технология топлив и масел. 1976. №10. С. 42 -44.
156. Заявка Китая №CN107841796, D01F6 / 46. A kind of preparation method of superhigh molecular weight polyethylene fibers and its superhigh molecular weight polyethylene fibers of preparation / Wang Yanzhu, Wang Yimin, Ji Junxiang, Xia Yu-min. Заявитель и обладатель Jiuli Rope Co., Ltd; опубл. 31.12.2019.
157. Заявка Китая № CN 106757405. Способ получения высокопрочного высокомолекулярного полиэтиленового волокна / ZhouXinji, Niu Yanfeng, Li Xunxun, Ren Daxian, Guo Jinhuang. Заявитель и обладатель Jiangsu Bicon Pharmaceutical Co LTD; опубл. 31.05.2017.
158. Заявка Китая №CN109306061, C08J3 / 00. The preparation method and ultra-high molecular weight polyethylene fiber of ultra-high molecular weight polyethylene spinning solution / Zhu Caizhen, Liu Huichao, Yang Jinglong, Zhang Shuo, Yu Jiali, Xu Huan, Xu Jian. Заявитель и обладатель Shenzhen University; опубл. 05.02.2019.
159. Патент РФ № 2334027, C1, D01F 6/04. Способ получения высокопрочной нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Галицын В.П., Соболева М.В., Белоусов О.А., Фетисов Д.О., Слипенчук М.В. Заявитель и обладатель ОАО «МВС-Синтез» (RU); опубл. 20.09.2008 Бюл. № 26.
160. Технологии переработки и утилизации мусора. Особенности, способы и оборудование для регенерации использованного масла. [Электронный ресурс] — URL: <https://stop-othod.ru/recycling/regeneratsiya-masla.html> (дата обращения: 21.01.2021 г.)
161. Рогова, Е.А. Фильтрование вязких растворов и расплавов полимеров / Е.А. Рогова, И.Н. Жмыхов // Учебно - методическое пособие. Могилев: Могилёвский государственный университет продовольствия. 2003. 79 с.
162. И.Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. Дистилляция. М.: «Советская Энциклопедия» 1967 (Энциклопедия. Словари. Справочники). Т.1. с. 1154.
163. И.Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. Центрифугирование. М.: «Советская Энциклопедия» 1967 (Энциклопедия. Словари. Справочники). Т.5. с. 808.

164. И.Л. Кнуныц (отв. ред.) и др. Фильтрация. М.: «Советская Энциклопедия» 1967 (Энциклопедия. Словари. Справочники). Т. 5. с. 434.
165. Казакова Л.П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 320 с., ил.
166. Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. – М.: Химия, 1980.
167. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; Под ред. С.А. Ахметова. СПб.: Недра. 2006. 868с.
168. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. В двух книгах. 812с.
169. Патент РФ 2081149С1. Способ очистки масляных фракций нефти. Авторы: Рябов В.Г., Шуверов В.М., Пепеляев С.Н., Кузьмин В.И., Юнусов Ш.М., Старкова Н.Н. Заявитель и обладатель: «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез». Опубликовано 10.06.1997.
170. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Редкол.: Москвин А. В. и др. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. 1142с.
171. Селективная очистка масел. [Электронный ресурс] — URL: https://vuzlit.ru/730135/selektivnaya_ochistka_masel (дата обращения: 21.01.2021 г.)
172. Зрелов В. Н., Кичкин Г. И. Хроматография в нефтяной и нефтехимической промышленности. М.: Государственное научно-техническое изд-во нефтяной и горно-топливной литературы. 1963. 287 с.
173. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во Моск. унта, 1983. 344 с.
174. Бондаренко Б.И., Никулин Д.Д., Суханов В.П. Каталитический крекинг. М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. 1956. 209 с.
175. Патент РФ 2620679 С1. Способ утилизации отходов алюмохромового катализатора. Егорова Светлана Робертовна (RU), Хузин Айрат Фаритович (RU), Габидуллин Булат Махмудович (RU), Ламберов Александр Адольфович (RU). Владелец патента: Публичное Акционерное Общество "Нижнекамскнефтехим" (RU) Публикация: 2017.05.29.
176. Патент СССР 233919. Способ утилизации отработанных катализаторов на основе окиси алюминия. В.Н. Гусаров, Б.В. Воскресенский, М. А. Рысс, В.Ф. Серый, Н.К. Отуй.

Челябинский электрометаллургический комбинат. Опубликовано 24.12.1968. Бюллетень № 3 за 1969 г.

177. Гурвич Л.Г. Научные основы переработки нефти. Изд. 3-е. М., Гостоптехиздат, 1940. 544 с.

178. Патент РФ 2206606С1. Способ регенерации отработанных нефтяных масел и их смесей. Автор: Михеева Э.А., Владелец патента Михеева Элеонора Александровна. Публикация: 2003.06.20.

179. С.И. Шкуренко, В.П. Галицын А.В. Соколов и др. / Сборник трудов XVII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки и применения бронезащитных, конструкционных и огнестойких композитных материалов». Ялта, Республика Крым, 7-11 сентября 2020 г. 112 с.

180. О.П. Петрова, Т.И. Самсонова, А.В. Соколов и др. К вопросу оценки качества вазелинового масла по цветовой шкале. // Тверь, Вестник ТвГУ, Серия: Химия. № 2. 2019. С. 127-135.

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

182. Ельяшевич Г.К., Курьиндин И.С. и др. Пористая структура, проницаемость и механические свойства микропористых пленок из полиолефинов // Физика твердого тела. 2012. Т.54. Вып. 9. С. 1787-1796.

183. Иванов М.К., Калмыков Г.А., Белохин В.С. и др. Петрофизические методы исследования кернового материала. Учебное пособие в 2-х книгах. Кн. 2: Лабораторные методы петрофизических исследований кернового материала. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. 113 стр., илл., рис. и табл.

184. Pakhomov P.M., Golikova A.Yu., Galitsin V.P and etc. The structure of high-strength ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibres fabricated by the gel-spinning method // Fibre Chem. 2006. V. 38. № 3. P. 200-206.

185. А.В. Соколов, В.П. Галицын, П.М. Пахомов и др. Влияние остаточного растворителя на механические свойства волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом гель-формования. // Химические волокна. № 5. 2019. С. 53-55.

186. Пахомов П.М., Соколов А.В., Жиженков В.В и др. Остаточный растворитель в высокоориентированных волокнах из сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. Серия А. 2020. Т. 62. № 2. – С. 156-160.
187. В. Wunderlich, *Macromolecular Physics. Crystal melting*, New York: Academic Press, (1980).
188. Khizhnyak S.D., Malanin M.N., Pakhomov P.M. IR spectroscopic study of polymer blends and composites: A new approach // *Polymer Science. Series B*. 2008. V. 50. № 5-6. P. 158-164.
189. А.В. Соколов, В.П. Галицын, П.М. Пахомов и др. Определение показателя мутности отработанного вазелинового масла турбидиметрическим методом // Тверь, Вестник ТвГУ. Серия: Химия. № 2 (40). 2020. С. 107-112.
190. А.В. Соколов, В.П. Галицын, П.М. Пахомов и др. О термоокислительной деструкции растворителя при получении высокопрочных волокон СВМПЭ методом гелеформования. *Химические волокна*. № 4. 2018. С. 18-21.
191. Silverstein R., Bassler G. e.a. *Spectrometric identification of organic compounds*. N.Y., Wiley, 1991. 590 p.
192. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики: учебник для химических факультетов университетов / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – 4-е изд., перераб. И доп. – М.: Высшая школа. 1984. 463 с.
193. А.В. Соколов, В.П. Галицын, П.М. Пахомов и др. О продуктах деструкции при получении волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом гелеформования. // *Химические волокна*. № 6. 2019. С. 3-5.
194. ГОСТ 14871-76 Реактивы. Метод определения цветности жидких химических реактивов и растворов реактивов.
195. ГОСТ ISO 7027-1. Качество воды. Определение мутности.
196. Пахомов П.М., Ройтер Т., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. // Доклады РАН. 2003. Т. 391, №2. С. 215.
197. Peterlin A. // *J. Macromol. Sci.* 1973. Part B. V.7. N4. P.705-714.
198. Пахомов П.М., Голикова А.Ю., Галицын В.П. и др. Строение сверхориентированных волокон полиэтилена, полученных методом гелеформования // *Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. - Тверь, 2006. Вып.12. С.23-29.*

199. Марихин В.А., Мясникова Л.П. и др. Тонкая структура полиэтилена, закристаллизованного при перемешивании раствора // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32, № 11. С. 2378
200. Егоров Е.А., Жиженьков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Молекулярная подвижность и процессы разрушения в предельно вытянутом полиэтилене высокой плотности // Высокомолек. соед. А. 1987. V. 29. № 3. Р. 603.
201. Патент РФ № 1796689. Способ получения высокопрочной нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Владимир Петрович Галицын, Валентин Петрович Напасников, Анатолий Евгеньевич Микушев. Заявитель и обладатель Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических волокон; опубл. 23.02.1993.
202. И.Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. Пластификаторы. М.: «Советская Энциклопедия» 1965 (Энциклопедия. Словари. Справочники). Т. 4. 591 с.
203. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопия полимеров – Тверь, ТвГУ, 2010. – 187 с.
204. А.В. Соколов, В.П. Галицын, П.М. Пахомов и др. Изучение кинетики термоокислительной деструкции вазелинового масла методом ИК-спектроскопии. // Тверь, Вестник ТвГУ, Серия: Химия. № 1. 2019. С. 99-105.
205. Плисс Е. М., Денисов Е.Т. // Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: учебное пособие. Ярославль: ЯрГУ, 2015. 312 с.
206. Егоренков Н.И., Кузавков А.И. и др. Контактное окисление и адгезия к стали полиэтиленовых покрытий. Высокомолек.соед., 1982, А 24. Я 12, С.2475-2481.
207. А.В. Соколов, В.П. Галицын, С.И. Шкурченко, П.М. Пахомов. Очистка растворителя в технологии получения СВМПЭ волокон методом гель-формования. // Химические волокна. №1. 2021. С. 3-7.
208. Теория и практика измерения мутности. Турбидиметрия и нефелометрия [Электронный ресурс] — <http://www.ecoinstrument.com.ua/teoriya-praktika-izmereniya-mutnosti-turbidimetriya-nefelometriya/>, свободный. (Дата обращения: 21.05.2020 г.)
209. Елфимов В.И., Хасад Хамид // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования. 2014 № 1. С. 75 – 82.
210. А.И. Маркова, А.В. Соколов, П.М. Пахомов и др. Анализ качества растворителя, используемого при гель-формовании СВМПЭ, методами оптической спектроскопии. // Тверь, Вестник ТвГУ, Серия: Химия. № 1(43). 2021. С. 87-93.

211. Г.Г. Аракелов, К.С. Смирнова, А.Г. Ничволодин и др. Композиционные пленки на основе поливинилового спирта и Na-карбоксиметилцеллюлозы для сепарационных целей // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 6. С. 111-116.