

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 661.716+543.435:54.06

DOI 10.26456/vtchem2022.3.17

О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ВОЛОКОН ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ТЕХНОЛОГИИ

П.М. Пахомов¹, А.В. Соколов², С.Д. Хижняк¹, В.П. Галицын²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», г. Тверь

²НИИ синтетического волокна, г. Тверь

В настоящей статье представлены основные результаты научных исследований о влиянии растворителя на строение и механические свойства волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в процессе их гель-формования и ориентационного вытягивания, выполненные в рамках подготовки кандидатской диссертации А.В. Соколовым по указанной теме. Основное внимание уделено влиянию остаточного растворителя в волокнах СВМПЭ на их строение и свойства, а также влиянию термоокислительной деструкции растворителя и самого СВМПЭ на стабильность формования волокон и их свойства. Предложены методы фильтрации и регенерации растворителя, внедренные на технологической установке ВНИИСВ. Весь комплекс проведенных исследований позволил стабильно получать волокна СВМПЭ с прочностью 3.9 ± 0.3 ГПа и модулем упругости 150 ± 10 ГПа, что выше мирового уровня.

Ключевые слова: *сверхвысокомолекулярный полиэтилен, метод гель-технологии, остаточный растворитель, термоокислительная деструкция растворителя и полимера, фильтрация и регенерация растворителя, высокопрочные волокна.*

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 способом получения высокопрочных (ВП) волокон СВМПЭ является метод гель-технологии, основанный на растворении полимера в углеводородных растворителях, последующем формовании гель-волокон и их ориентационном вытягивании [1]. В отечественном методе гель-технологии [2], разработанном на базе НИИ синтетического волокна

(ВНИИСВ) г. Тверь, растворителем СВМПЭ служит медицинское вазелиновое масло (ВМ), в состав которого входят жидкие парафины. Как правило, волокно получают из низкоконцентрированных (1-5%) растворов, поэтому роль растворителя в создании ВП волокон СВМПЭ существенна. Однако изучению влияния растворителя на механические 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 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 необходимо изучить достаточно детально, поскольку в литературных источниках эти сведения практически отсутствуют. 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.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение влияния остаточного растворителя в волокне и качества растворителя (химический состав и степень чистоты) на строение и механические свойства волокон СВМПЭ.

Экспериментальная часть. Объектами исследования служили: полифиламентная нить (240 филаментов) из СВМПЭ (мол. масса = $3.3 \cdot 10^6$ г/моль) и их промежуточные продукты, полученные из 3% раствора полимера в ВМ на экспериментальной установке гель-формования и ориентационного вытягивания (рис. 1), расположенной во ВНИИСВ. Схема получения ВП волокон СВМПЭ методом гель-технологии (рис. 1) включает: 1. Узел растворения и перемешивания; 2. Узел формования; 3. Узел образования гель-волокна; 4. Ориентационное вытягивание «мокрого» гель-волокна в среде растворителя; 5. Узел экстракции растворителя и сушки волокна;

6. Узел ориентационного вытягивания «сухого» волокна. В работе исследовались гели СВМПЭ, свежесформованные изотропные гелеволокна, образцы «мокрых» (содержащих растворитель) волокон с возрастающими кратностями вытяжки $\lambda=1.7-42.0$; образцы «сухих» волокон, полученные методом экстракции растворителя с помощью н-гексана с $\lambda=64-84$, дополнительно вытянутые в среде горячего воздуха. Полифиламентные нити с различным остаточным содержанием растворителя. Отработанный растворитель с установки гелеформования, в котором присутствует загрязнитель (продукты деструкции растворителя и СВМПЭ). Образцы растворителя с различной степенью деструкции, полученные в модельном эксперименте.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки по производству ВП волокон СВМПЭ методом гелеформования

Для выполнения поставленной цели использовали комплекс физико-химических методов анализа. Изучение морфологии поверхности образцов волокон СВМПЭ осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «JEOL JSM-6610LV». Анализ надмолекулярной структуры волокон СВМПЭ проводили методом рентгеновской дифракции при больших и малых углах рассеяния на установке «Rigaku Rotaflex R-200». Анализ остаточного содержания растворителя и мест его локализации в волокнах СВМПЭ определяли с помощью методов НПВО ИК-спектроскопии и ЯМР широких линий. Тепловые свойства волокон с различным остаточным содержанием растворителя изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра «DSC-2». Механические свойства волокон оценивали на разрывной машине INSTRON 3365. ИК спектры образцов записывали на ИК спектрометре «VERTEX 70», а УФ спектры на спектрометре «Evolution Array».

Оценку цветовых изменений растворителя проводили с помощью спектрофотометра «UNICO». Анализ размера частиц загрязнителя в растворителе осуществляли на ИК микроскопе «Nuregon-1000». Вязкость растворителя исследовали на ротационном вискозиметре «Haake RheoStress 1». Величину абсолютной пористости волокон и их промежуточных продуктов определяли методом насыщения Мельтчера.

Изменение строения и свойств волокон СВМПЭ в процессе ориентационного вытягивания [2-4]. В табл. 1 и на рис. 2 представлены результаты механических испытаний волокон СВМПЭ на различных стадиях ориентационного вытягивания в среде растворителя (масло) и горячего воздуха.

Таблица 1

Уруго-прочностные характеристики волокон СВМПЭ, полученных методом гель-формования на различных этапах ориентационного вытягивания после удаления ВМ

Номер образца, N	Кратность вытягивания, λ	Среда	T, °C	Прочность σ _p , сН/текс	Модуль упр. E _{1%} , сН/текс	Пористость П _{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

Величину абсолютной пористости П_{Абс.} рассчитывали по формуле:

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

где ρ_{тв.} – плотность твёрдой части образца, ρ_{насыщ.} – общая плотность образца насыщенного ВМ.

Вытягивание в среде растворителя позволяет постепенно увеличивать температуру и кратность вытягивания «мокрых» гель-нитей (115-135°C), вследствие чего происходит снижение их поперечного сечения, пористости, концентрации растворителя внутри гель-нити и увеличение прочностных показателей. Практически полное удаление ВМ из гель-нити н-гексаном дает возможность осуществлять дополнительное вытягивание «сухих» волокон при более высокой температуре в среде горячего воздуха (140-150°C), что обеспечивает резкий прирост прочности и модуля упругости.

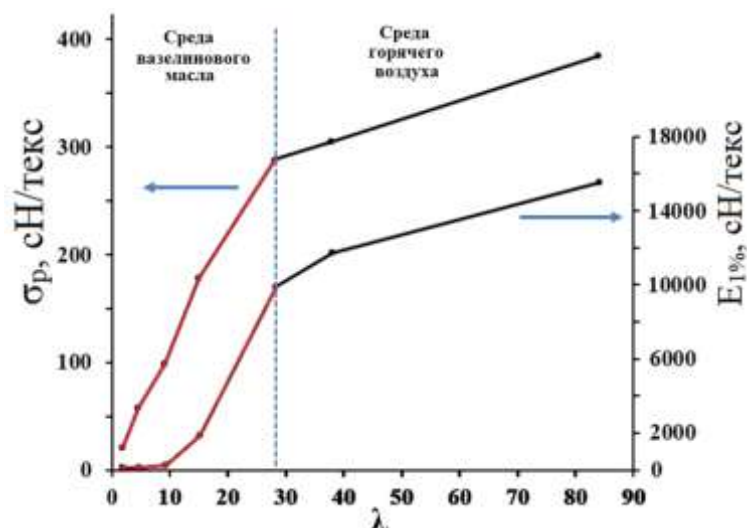


Рис. 2. Изменение упруго-прочностных свойств волокон СВМПЭ в зависимости от кратности ориентационного вытягивания

Механические испытания на разрывной машине показали, что при максимальной кратности вытягивания $\lambda = 84$ $\sigma_p = (390 \pm 30)$ сН/текс или (3.9 ± 0.3) ГПа, $E_{1\%} = (15000 \pm 1000)$ сН/текс или (150 ± 10) ГПа, что является одним из наилучших показателей на сегодняшний день для волокон подобного класса. В то же время пористость волокна при этой кратности снижается практически до нуля (табл. 1).

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

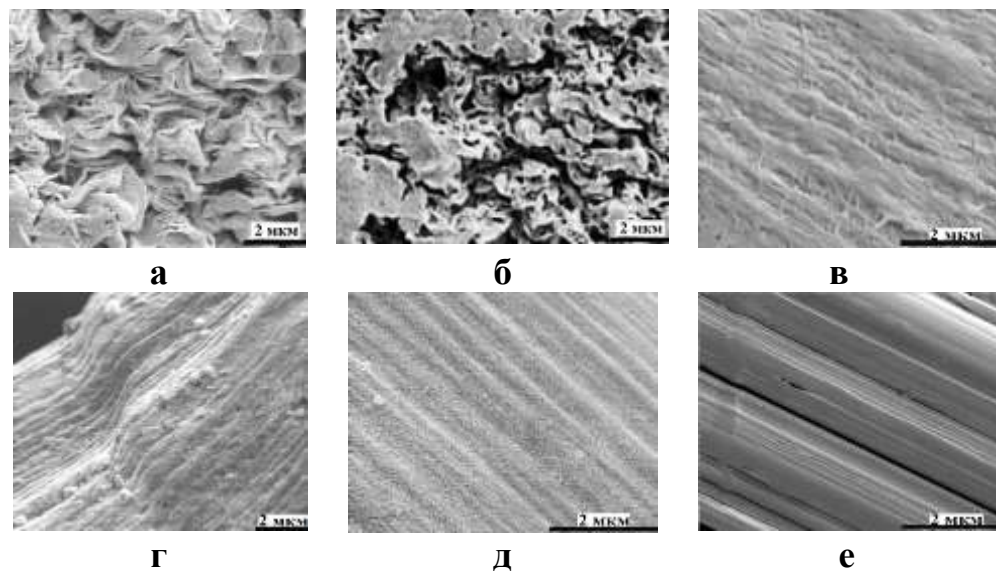


Рис. 2. Микрофотографии пленки ксерогеля (а) и волокон СВМПЭ с разной кратностью вытягивания: $\lambda=1.7$ (б), 4.4 (в), 9.0 (г), 15.0 (д) и 84.0 (е)

увеличения кратности ориентационного вытягивания. Из рисунка видно, что волокно с $\lambda=1.7$ (б) имеет высокопористую ячеистую структуру, сходную со строением неориентированной пленки ксерогеля СВМПЭ (а). Кристаллическая фаза такого ксерогеля образована кристаллитами на складчатых цепях. При кратности вытягивания $\lambda=4-9$ кристаллиты на складчатых цепях перестраиваются в ориентированные вдоль оси растяжения микрофибриллы. На микрофотографиях волокон с $\lambda=4.4$ и 9.0 (рис. 2в, г) уже отчетливо проявляется фибриллярное строение, однако сами микрофибриллы, хотя и ориентированы вдоль оси волокна, но имеют «извилистость». При кратностях $\lambda=15$ (рис. 2 д) «извилистость» исчезает, и микрофибриллы практически полностью распрямляются. Дальнейшая вытяжка «сухой» нити в среде горячего воздуха до $\lambda=84$ приводит к практически идеальной ориентации микрофибрилл вдоль оси растяжения (рис. 2 е).

Исследование образцов волокон методом рентгеновской дифракции в больших и малых углах продемонстрировано на рис. 3. Из

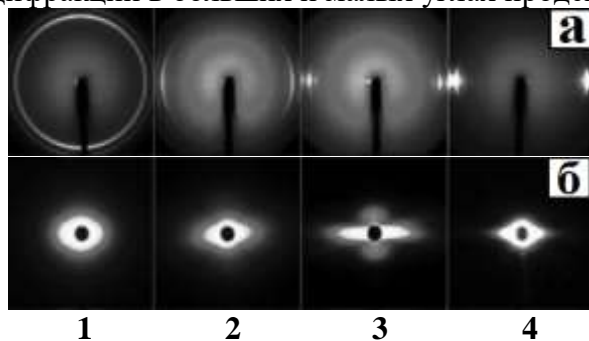


Рис. 3. Фоторентгенограммы в больших (а) и малых углах рассеяния (б) вертикально расположенных волокон СВМПЭ с кратностями вытягивания: $\lambda=1.7$ (1); 9.0 (2); 15.0 (3) и 75.0 (4)

фоторентгенограмм, зарегистрированных в больших углах дифракции (рис. 3 а, 1) видно, что до начала образования «шейки» ($\lambda = 1.7$) при высоких концентрациях ВМ наблюдается равномерное распределение интенсивности вдоль колец Дебая, свидетельствующее об изо-

тропности материала (рис. 3.2 а, 1). Рентгенограммы образцов с кратностью $9 < \lambda < 15$ (рис. 3 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 рефлекссы, свидетельствует о наличии относительно 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 а, 4).

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

образца с $\lambda=15$ (рис. 3 б, 3) наблюдается мощное меридиональное рассеяние, свидетельствующее о чередовании аморфных и кристаллических областей. При этом поры удлиняются и имеют, как было установлено ранее, резко выраженную анизотропию объема с продольной осью, ориентированной вдоль оси волокна и очень малыми поперечными размерами (1-10 нм). Продольные размеры пор составляют доли микрона. При высоких кратностях вытягивания в среде воздуха ($\lambda=75$) поры практически исчезают. Меридиональное рассеяние практически отсутствует (рис. 3 б, 4), что указывает на выравнивание электронных плотностей в кристаллических и аморфных областях микрофибрилл. Структура микрофибрилл приобретает кристаллическую непрерывность.

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

Исследование процесса распределения растворителя в волокнах СВМПЭ, определение мест его локализации и влияния концентрации растворителя на свойства получаемых нитей [5]. Незначительные количества ВМ могут находиться в узких закрытых анизотропных порах высокоориентированных волокон СВМПЭ. На это указывает наличие в ИК спектрах волокон полосы поглощения при 1377 см^{-1} , которая отвечает концевым CH_3 -группам парафинов и в реакторном порошке СВМПЭ не прослеживается (рис. 4). Незначительный сдвиг максимума ИК полосы может являться следствием растягивающих деформаций, возникающих в результате взаимодействия молекул ВМ со стенками продольных каналов анизотропных пор.

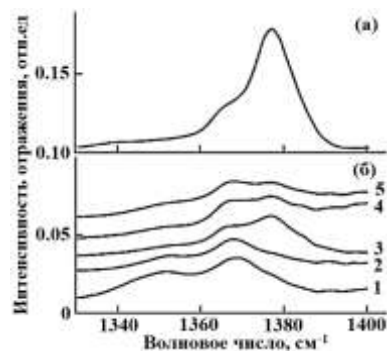


Рис. 4. ИК спектры НПВО вазелинового масла в области $1340\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ (а) и волокон СВМПЭ с кратностью вытягивания $\lambda = 4.4$ (1); 15.0 (2); 28.0 (3); 38.0 (4) и 84.0 (5) (б). Для улучшения визуализации спектры смещены

Наличие ВМ в высокоориенти-рованном волокне СВМПЭ подтверждают данные ЯМР спектроскопии. На рис. 5 показан спектр ЯМР широких линий образца с кратностью $\lambda=84$ (табл. 1). Спектр ЯМР состоит из широкой компоненты, соответствующей кристаллическим областям, промежуточной компоненты, связанной с «подвижными

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

Для подтверждения этого факта был проведен эксперимент по удалению ВМ из нити при низкой степени ориентации волокна, то есть до образования закрытых пор. С этой целью, сформованные из геля волокна вытягивали в среде растворителя до кратности $\lambda=4.4$, после чего ВМ тщательно удаляли 5-кратной экстракцией в н-гексане. Затем «сухое» волокно вытягивали на воздухе при $\lambda=9.0-84.0$. Спектры ЯМР (рис. 6) показывают почти полное отсутствие сверхузкой компоненты (ВМ) в волокне, вытянутом до высоких значений кратности λ .

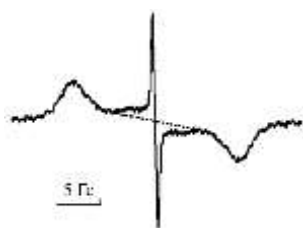


Рис. 5. Спектр ЯМР ориентированного волокна СВМПЭ ($\lambda=84$). Ось ориентации вдоль магнитного поля; $T=20^\circ\text{C}$

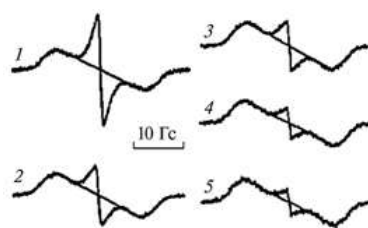


Рис. 6. Спектры ЯМР волокон СВМПЭ, из которых ВМ удалено после вытяжки до кратности $\lambda=4.4$; дальнейшие кратности вытяжки составляли $\lambda = 9.0$ (1), 15.0 (2), 28.0 (3), 38.0 (4) и 84.0 (5). Ось ориентации перпендикулярна магнитному полю; $T=20^\circ\text{C}$

Влияние остаточного растворителя на степень кристалличности и упруго-прочностные показатели волокон [3]. В табл. 2 представлены результаты механических испытаний образцов нитей с различным остаточным содержанием растворителя, вытянутых вначале в среде ВМ до кратности $\lambda=32$ при температуре $115-135^\circ\text{C}$, а затем на воздухе до $\lambda=64$ при температуре $145-150^\circ\text{C}$. Степень кристалличности нити рассчитывали по формуле,

$$\chi = (\Delta H_m / \Delta H^0) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ΔH_m – энтальпия плавления образца нити, ΔH^0 – энтальпия плавления идеального равновесного монокристалла ПЭ ($\Delta H^0 = 293 \text{ Дж/г}$ [6]).

Таблица 2

Изменение степени кристалличности и упруго-прочностных характеристик нити СВМПЭ в зависимости от содержания в ней вазелинового масла при разных режимах ориентационного вытягивания

№ образца	$C_{\text{ВМ}}$, %	M, текс	P, кг	$\sigma_{\text{р.}}$, сН/текс	$\epsilon_{\text{р.}}$, %	$E_{1\%}$, сН/текс	$\chi_{\text{н.}}$, %	$\chi_{\text{ПК}}$, %
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 нити 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

Из табл. 2 следует, что концентрация остаточного растворителя ($C_{\text{ВМ}}$) влияет как на степень кристалличности, так и на упруго-прочностные свойства нитей СВМПЭ. С повышением содержания ВМ $C_{\text{ВМ}}$ степень кристалличности нитей $\chi_{\text{н}}$ снижается из-за увеличения в их составе доли ВМ. При этом изменение степени кристалличности полимерного каркаса нити [$\chi_{\text{ПК}} = \chi_{\text{н}} / (1 - C_{\text{ВМ}} / 100)$] обнаруживает по мере увеличения $C_{\text{ВМ}}$ в нитях с $\lambda=32$ и $\lambda=64$ большое различие.

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

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

Концентрация остаточного растворителя оказывает влияние на изменение прочностных свойств нитей. Так, для нити, вытянутой в среде вазелинового масла, влияние остаточного ВМ на фактическую разрывную нагрузку (P) нити до кратности $\lambda=32$ незначительное. В то же время, рост концентрации остаточного растворителя ($C_{\text{ВМ}}$) ведёт к

увеличению линейной плотности нити (m , текс), что способствует снижению её прочности $\sigma_p = P/m$ и начального модуля упругости ($E_{1\%}$). В образцах нитей, вытянутых в среде горячего воздуха до кратности $\lambda=64$, увеличение C_{BM} приводит к заметному снижению кристалличности и быстрому снижению P нити. Одновременно с P по мере роста C_{BM} происходит более интенсивное, чем в нити с кратностью $\lambda=32$, уменьшение σ_p и $E_{1\%}$, а также снижение разрывного удлинения (ϵ_p). Примечательно, что в случае высокой $C_{BM} = 18.6\%$ кристалличность и прочность у нити с кратностью $\lambda=64$ становится такой же, как у нити с кратностью $\lambda=32$. Эффект дополнительного вытягивания нивелируется. Очевидно, остаточный растворитель, находящийся внутри вытягиваемой нити, уменьшает величину межмолекулярного взаимодействия между сегментами СВМПЭ и препятствует формированию ориентированной кристаллической структуры, ответственной за высокий уровень упруго-прочностных показателей. При $C_{BM} > 6\%$ получить готовую нить с прочностью $\sigma_p > 300$ сН/текс становится невозможным.

Удаление ВМ из волокон СВМПЭ [7]. Исследования по влиянию остаточного содержания ВМ на свойства нити показали, что достижение высоких прочностных свойств возможно только при практически полном удалении растворителя из нити. В настоящем разделе приведены экспериментальные данные, полученные при исследовании процесса удаления ВМ из нити.

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

Масса полимера в объеме гель-нити остается при вытягивании неизменной, а масса ВМ снижается прямо пропорционально кратности вытягивания гель-нити. Установлено, что относительная концентрация СВМПЭ в объеме гель-нити повышается по мере роста кратности вытяжки в пределах $\lambda=1.7-42.0$ от 3.0 до 53%, а концентрация ВМ снижается при этом в 2 раза: от исходных 97 до 47% у вытянутой гель-нити. При этом обнаружено, что часть ВМ, отжимаемого из объема гель-нити, сохраняется на поверхности вытянутой нити в виде оболочки – «шубы».

Окончательное удаление растворителя из внутреннего объема и с поверхности гель-нити осуществляется методом экстракции n -гексаном. Исследования проводили на волокнах с кратностью вытягивания $\lambda=42$. Оптимальный режим экстракции ВМ определяли на лабораторной

установке в ходе 5-ти последовательных циклов (этапов) «отмывка-сушка». После каждого 2-часового этапа осуществляли отбор проб нитей для анализа остаточного содержания ВМ. Результаты исследования показали, что уже после 3 цикла экстракции концентрация ВМ в нити составляет 0.14%, что практически не влияет на структурные и упруго-прочностные характеристики нити.

Итак, на основании проведенных исследований установлено, что для получения ВП нитей из СВМПЭ процесс структурообразования волокна должен осуществляться в режиме, обеспечивающем, по возможности, полное удаление растворителя. Такой режим может достигаться при ориентационном вытягивании «мокрой» гель-нити в среде растворителя до $\lambda=42.0$, не менее трехкратной экстракцией на стадии глубокой отмывки нити и последующем ориентационном вытягивании «сухой» нити в среде горячего воздуха до высоких кратностей, приводящих к образованию высококристаллической микрофибриллярной структуры.

Термоокислительная деструкция ВМ и СВМПЭ [8-9]. При получении волокон СВМПЭ методом гель-формования из-за термоокислительной деструкции ВМ и СВМПЭ образуются продукты деструкции (ПД), которые снижают растворяющую способность ВМ. Образцы ВМ для исследования получали на лабораторной установке при температурах близких к технологическим (табл. 3).

Таблица 3

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

Изучение ВМ, подвергнутого деструкции, методом УФ спектроскопии показало, что в его химическом составе появляются хромофорные C=C и C=O группировки, о чем свидетельствует наличие полос поглощения при длинах волн ~ 270 и 500 нм (рис. 7).

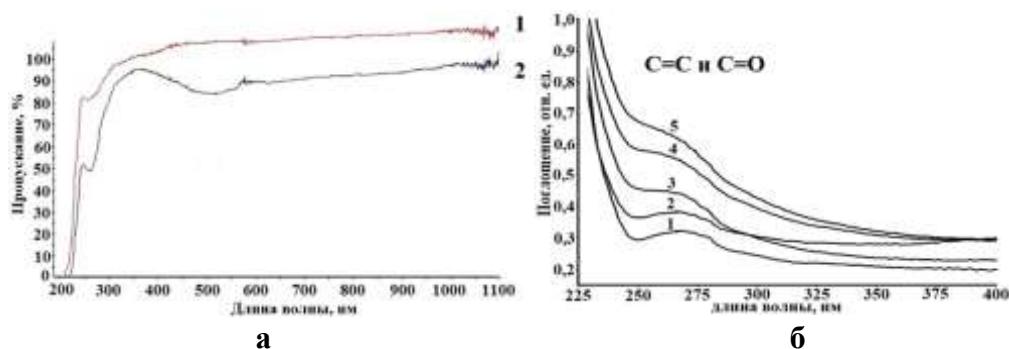


Рис. 7. УФ спектры пропускания исходного (1) и окисленного VM (2) при $T=140^{\circ}\text{C}$ и $t = 6$ ч (а); УФ спектры поглощения образцов VM, окисленных при $T=140^{\circ}\text{C}$ в зависимости от времени нагрева: 1 – 0; 2 – 2.0; 3 – 3.0; 4 – 4.0; 5 – 6.0 ч (б)

Особенно наглядно наличие указанных групп наблюдается в ИК спектре (рис. 8). В окисленном VM появляются полосы поглощения на частотах 1030, 1100, 1215, 1720 и 1740 см^{-1} , которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям C–O, C=O и C=C групп.

В результате глубокого окисления и образования полярных кислородсодержащих групп, а также реакций уплотнения происходит увеличение вязкости VM. Сдвиговая вязкость тёмного масла, определенная методом ротационной вискозиметрии, в 1.5 раза выше, чем у исходного, что осложняет его использование в качестве растворителя СВМПЭ (рис. 9).

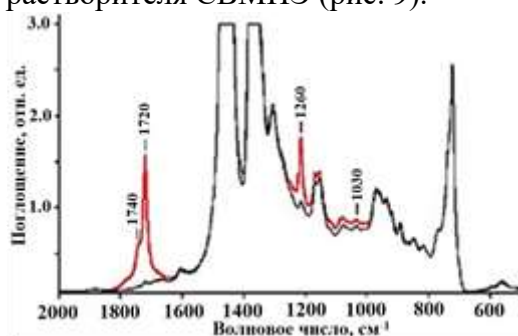


Рис. 8. ИК спектры поглощения образцов VM с разной степенью ТОД: 1 – масло до термообработки; 2 – $T=140^{\circ}\text{C}$ и $t = 6$ час.

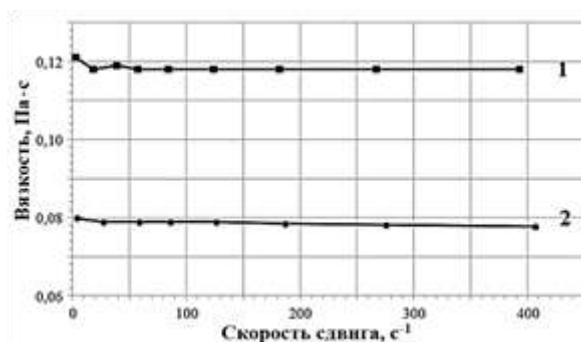


Рис. 9. Зависимость вязкости ВМ от скорости сдвига для образца, подвергнутого деструкции (1) и исходного образца (2)

Кроме того, при термо-окислительной деструкции существенно изменяется цвет ВМ: от прозрачного бесцветного до мутного темно-коричневого цвета (рис. 10).

Для удаления ПД ВМ был выбран алюмосиликатный сорбент [7] с высоким электростатическим зарядом ионов (Si^{4+} , Al^{3+}), которые способствуют быстрому и полному процессу адсорбции полярных кислородсодержащих молекул.

К загрязнению ВМ приводят также ПД самого СВМПЭ. Отработанный растворитель с установки гель-формования представляет собой низкоконцентрированную суспензию механических примесей размером до 25 мкм (остатков катализатора реакторного порошка, пыли из воздуха и ПД СВМПЭ) в ВМ (рис. 11 а).



Рис. 10. Показатели цветности ВМ с различной глубиной окисления [10]

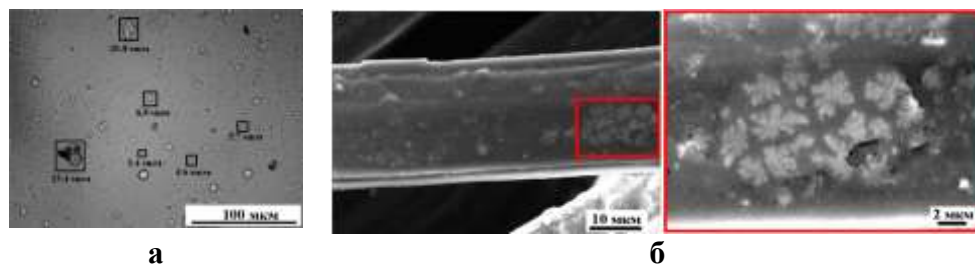


Рис. 11. Микрофотография ВМ после процесса формования (а); ПД СВМПЭ на поверхности волокна при различном увеличении (б)

ПД СВМПЭ являются основным загрязнителем и находятся в набухшем эластичном состоянии в виде твёрдых частиц. На этапе ориентационного вытягивания основная часть ПД отжимается из деформируемой гель-нити вместе с растворителем, а другая часть остаётся внутри нити или на ее поверхности (рис. 11 б).

На рис.12 представлены сравнительные ИК спектры поглощения порошка СВМПЭ (а), твёрдого парафина (б), ПД СВМПЭ (в) и ВМ после процесса формования (г).

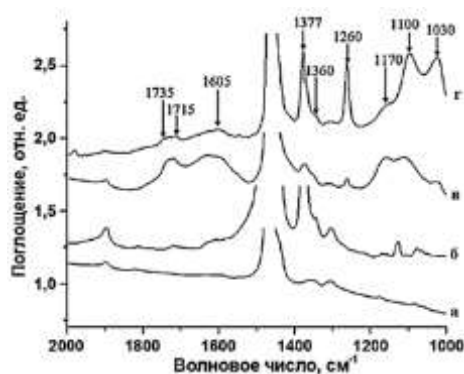


Рис. 12. ИК спектры поглощения реакторного порошка СВМПЭ (а); твёрдого парафина (б); ПД СВМПЭ (в); ВМ после процесса формования (г)

Известно [11], что содержание (CH₃)-групп и (C=C)-связей на 1000 атомов углерода не превышает в порошке СВМПЭ 1.00 и 0.05, соответственно. При этом ИК полоса поглощения на частоте 1377 см⁻¹, отвечающая деформационным колебаниям концевых метильных групп δ(CH₃), в реакторном порошке отсутствует (рис. 12 а). В то же время в короткоцепочечных алканах (рис. 12 б-г) она хорошо проявляется, особенно для твёрдого (C₁₈H₃₈-C₃₅H₇₂) парафина и ВМ. В продуктах деструкции СВМПЭ указанная полоса также наблюдается (рис. 12 в), но ее интенсивность незначительна. Существенные изменения в ИК спектре ПД СВМПЭ обусловлены проявлением валентных колебаний ν(C=O) концевых альдегидных -СОН и кислотных -СООН групп на частотах 1735 и 1715 см⁻¹. Следовательно, разрывы молекулярных цепей полимера сопровождаются в основном образованием кислородсодержащих групп и в меньшей степени метильных концевых групп. Процесс деструкции полимера также сопровождается образованием непредельных углеводородов, что подтверждается появлением ИК полосы поглощения валентных колебаний ν(C=C) на частоте 1605 см⁻¹. Одновременно происходит образование эфирных и кетонных групп: 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.

Оказалось [7], что высокая степень деструкции СВМПЭ способствует прилипанию ПД к металлическим поверхностям транспортирующих галет с образованием подмотов и обрывов нити. В связи с этим, необходимой технологической операцией становится очистка растворителя от продуктов деструкции СВМПЭ. Очистку отработанного ВМ с установки гель-формования от ПД СВМПЭ осуществляли в две стадии [12]: под давлением с помощью фильтрующей перегородки (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). Образец ВМ после стадии грубой очистки имеет видимую мутность, а после стадии тонкой очистки прозрачен (рис. 13).

Рассмотренные способы очистки ВМ внедрены в практику работы экспериментального завода АО «ВНИИСВ».



Рис. 13. Образцы ВМ после грубой очистки и прошедшие стадию тонкой очистки



Рис. 14. Образцы ВМ: №1 – исходное ВМ; №2 и 3 – использованное ВМ в процессе получения волокна 3 и 5 раз после стадии грубой очистки

Наличие ПД (механических загрязнителей) СВМПЭ в ВМ удобно анализировать спектроскопическими методами нефелометрии, турбидиметрии или оптической спектроскопии, основанными на упругом рассеянии света [13]. Эффект рассеяния проявляется тем сильнее, чем больше разность плотностей и показателей преломления ВМ и ПД. Объектами исследования служили три образца ВМ с различным содержанием ПД, отобранные после стадии грубой очистки (рис. 14). А на рис. 15 а, б представлены микроснимки образца ВМ №3 после 5-кратного использования, полученные при различном увеличении. На микроснимках наблюдаются светлые сферические пятна различного размера, которые представляют собой частицы загрязнителя.

В результате математической обработки микроснимков была получена гистограмма (рис. 15 в), характеризующая распределение рассеивающих частиц по размерам и позволяющая определить средний размер рассеивающих частиц, который составляет ~ 1.6 мкм.

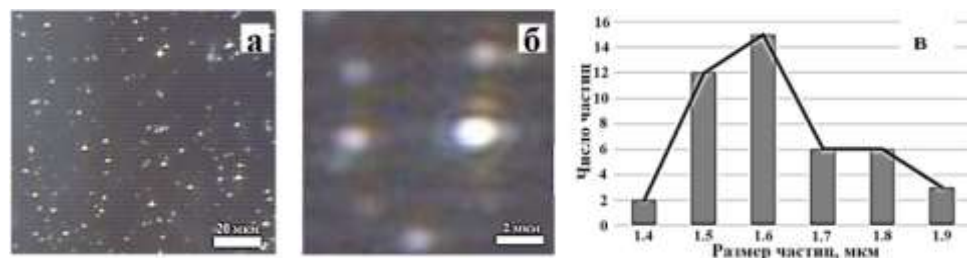


Рис. 15. Микроснимки ВМ №3, использованного в технологии получения волокна 5 раз, при различном увеличении (а) и (б), гистограмма распределения частиц ПД СВМПЭ в растворителе по размерам (в)

На рис. 16 приведены сравнительные данные методов оптической спектроскопии и оптической микроскопии. Спектры в видимом, УФ и ИК диапазонах, записанные для 1, 2 и 3-го образцов ВМ свидетельствуют о заметном снижении светопропускания ВМ за счет упругого рассеяния на частицах загрязнителя. Путем обработки объединенных оптических спектров было получено распределение рассеивающих частиц загрязнителя по размерам (рис. 16 в). Сравнение распределения частиц загрязнителя по размерам, полученное двумя независимыми методами (оптическая микроскопия и оптическая спектроскопия), демонстрирует хорошее согласие.

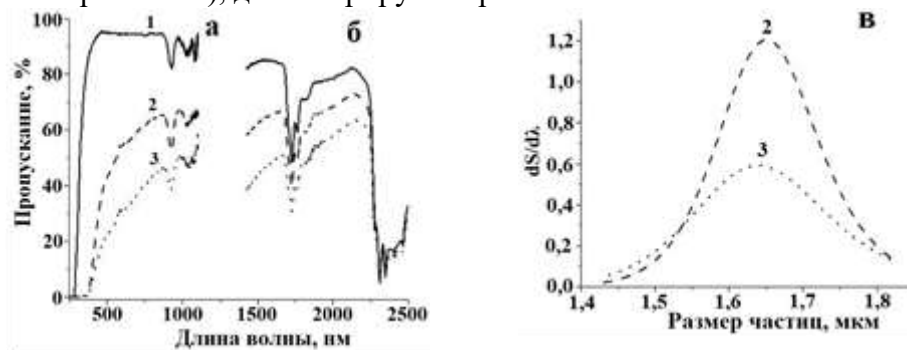


Рис. 16. УФ (а), ИК (б) спектры пропускания и кривые распределения частиц по размерам (в), полученные на основе данных оптической спектроскопии (рис. 16 а, б) для образцов ВМ №1-3

Выводы

1. Методами рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах дифракции и сканирующей электронной микроскопии показано, что ориентационное вытягивание «мокрой» гель-нити СВМПЭ в среде растворителя и «сухой» нити 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 упруго-прочностных показателей.

2. Изучена динамика изменения содержания ВМ в волокнах СВМПЭ в результате самопроизвольного отжима растворителя на стадии ориентационного вытягивания гель-нити 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.

3. Методами измерения механических свойств и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что при высоких кратностях вытягивания остаточный растворитель снижает межмолекулярное взаимодействие между цепями полимера и препятствует формированию ориентированной кристаллической фазы, ответственной за высокий уровень упруго-прочностных свойств. Для получения готовой нити с прочностью, соответствующей мировому уровню (360 сН/текс и выше), содержание ВМ в «сухом» волокне должно быть $\leq 0.5\%$.

4. Методами ИК, УФ спектроскопии и ротационной вискозиметрии изучен процесс термоокислительной деструкции растворителя и СВМПЭ. Установлено, что в результате термоокислительной деструкции в растворителе накапливаются продукты окисления ВМ, характеризующиеся наличием С–О и хромофорных С=О и С=C групп. Увеличение концентрации хромофорных групп приводит к потемнению, росту вязкости и снижению растворяющей способности ВМ. Предложен фотометрический метод оценки качества растворителя по окраске ВМ.

5. С использованием методов ИК спектроскопии и оптической микроскопии показано, что разрывы макромолекул СВМПЭ в результате деструкции приводят к образованию ПД, имеющих вид твёрдых, набухших в ВМ эластичных частиц размером до 25 мкм, в составе которых присутствуют С–О, С=О и С=C группы. Наличие ПД СВМПЭ в растворителе увеличивает вероятность прилипания гель-нити к транспортирующим галетам, что дестабилизирует процесс ориентационного вытягивания. Эффективное удаление ПД СВМПЭ из ВМ 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.

6. Разработанные физико-химические основы процессов удаления и регенерации растворителя, внедренные на экспериментальном заводе АО «ВНИИСВ», обеспечивают снижение себестоимости и повышение стабильности выпуска нити СВМПЭ с прочностью 3.9 ± 0.3 ГПа и модулем упругости 150 ± 10 ГПа, что выше мирового уровня.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета и аналитического отдела ВНИИСВ.

Список литературы

1. Smith P., Lemstra P.I. // Polymer. Bulletin. 1979. V. 1. № 11. P. 733.
2. Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е.. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна. Тверь: ТвГУ. 2012. 327 с.
3. Соколов А.В., Королев Р.В., Мурихин К.С., Хижняк С.Д., Галицын В.П., Пахомов П.М.. // Химические волокна. 2019. № 5. С. 53.
4. Пахомов П.М., Соколов А.В., Хижняк С.Д., Галицын В.П. // Химические волокна. 2020. №5. С. 37.
5. Пахомов П.М., Соколов А.В., Хижняк С.Д., Жиженков В.В., Квачадзе Н.Г., Галицын В.П., Чмель А.Е. // Высокомолек. соед. Серия А. 2020. Т. 62. № 2. С. 156.
6. Wunderlich В.. Macromolecular Physics. Crystal melting. New York: Academic Press. 1980.
7. Соколов А.В.. Влияние растворителя на строение и физико-химические свойства высокопрочных волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена, получаемых методом гель-формования. Дис. на соискание уч. степени к.х.н. Тверь: ТвГУ. 2022. 180 с.
8. Соколов А.В., Алексеев Е.Э., Хижняк С.Д., Галицын В.П., Пахомов П.М. // Химические волокна. 2018. № 4. С. 18.
9. Соколов А.В., Королев Р.В., Мурихин К.С., Хижняк С.Д., Галицын В.П., Пахомов П.М. // Химические волокна. 2019. № 6. С. 3.
10. Петрова О.П., Бровина Е.А., Ребецкая И.С., Самсонова Т.И., Соколов А.В., Пахомов П.М.. // Вестник ТвГУ, Серия: Химия. 2018. № 1. С. 7.
11. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О.. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986.
12. Соколов А.В., Галицын В.П., Шкуренко С.И., Пахомов П.М. // Химические волокна. 2021. №1. С. 3.
13. Markova A.I; Sokolov A.V., Galitsyn V.P, Khizhnyak S.D., Ruehl E., Pakhomov P.M. // Fibre Chemistry. 2022. V53. N5. P.296. DOI: 10.1007/s10692-022-10301-w.

Об авторах:

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

СОКОЛОВ Александр Викторович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией НИИ синтетического волокна (170032, Тверь, Московское шоссе, 157); e-mail: sokolav@mail.ru

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: sveta_khizhnyak@mail.ru

ГАЛИЦЫН Владимир Петрович – доктор химических наук, заведующий лабораторией гель-технологии НИИ синтетического волокна (170032, Тверь, Московское шоссе, 157); e-mail: gtn.tver@mail.ru

ON THE ROLE OF A SOLVENT IN PRODUCING HIGH-STRENGTH FIBERS FROM ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE BY THE GEL-TECHNOLOGY METHOD

P.M. Pakhomov¹, A.V. Sokolov², S.D. Khizhnyak¹, V.P. Galitsyn²

Tver State University, Tver

²Scientific Fiber Research Institute, Tver

This article presents the main results of scientific research on the effect of a solvent on the structure and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers in the process of their gel-spinning and orientational stretching, carried out as part of the preparation of A.V. Sokolov on this topic. The main attention is paid to the influence of the residual solvent in UHMWPE fibers on their structure and properties, as well as the influence of the thermal-oxidative degradation of the solvent and UHMWPE itself on the stability of fiber spinning and their properties. Solvent filtration and regeneration methods introduced at the VNIISV process plant are proposed. The whole complex of researches carried out made it possible to consistently obtain UHMWPE fibers with a strength of 3.9 ± 0.3 GPa and an elastic modulus of 150 ± 10 GPa, which is higher than the world level.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, gel technology method, residual solvent, thermal-oxidative degradation of the solvent and polymer, solvent filtration and regeneration, high-strength fibers.