

ВОЛОКНООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ МЕЖФАЗНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИАМИДОВ

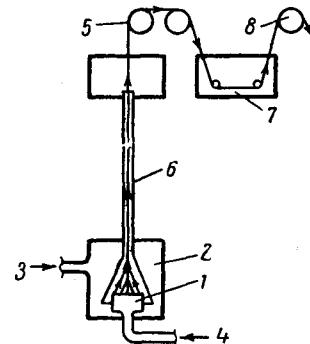
Н. В. Михайлов, В. И. Майборода, С. С. Николаева

Синтез полимеров при помощи реакции межфазной поликонденсации, протекающей при обычных температурах и давлениях, открывает перспективы коренной реконструкции существующих промышленных методов производства волокон и пластмасс и дает возможность переработать в волокна полимеры, которые обладают температурами плавления, близкими или превышающими температуры их разложения, и не обладают практически приемлемой растворимостью [1—4].

Получение полимеров на границе двух фаз должно проходить с одновременным получением изделий из них, иначе этот метод не позволит использовать всех преимуществ перед применяемым в промышленности методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве. Предварительные исследования показали, что

Рис. 1. Схема формования волокна в процессе межфазной поликонденсации:

1 — фильтра; 2 — прядильная головка; 3 — подача раствора гексаметилендиамина; 4 — подача раствора хлорангидрида дикарбоновой кислоты; 5 — направляющая галета; 6 — сформованная нить; 7 — промывная ванна; 8 — приемное приспособление



совмещение этих двух процессов является сложным и совсем не изученным вопросом. В нашем сообщении излагаются результаты исследований по осуществленным впервые нами [5] методам формования волокна в процессе поликонденсации. По одному из этих методов нитеобразование осуществлялось в восходящем потоке следующих систем мономеров: хлорангидрид себациновой кислоты и гексаметилендиамин, хлорангидрид адициновой кислоты и гексаметилендиамин, хлорангидрид терефталевой кислоты и гексаметилендиамин. На рис. 1 изображена схема формования нити в процессе межфазной поликонденсации.

Исследования показали, что каждая система мономеров имеет свои особенности в процессе нитеобразования. В данном сообщении результаты относятся к системе мономеров: хлорангидрид себациновой кислоты и гексаметилендиамин, так как на этой системе мономеров установленные закономерности проявляются наиболее характерно.

Схема формования основана на том, что раствор одного полимеробразующего компонента подается под давлением через фильтру, вставленную в расширенную часть вертикально расположенной трубы. Одновременно через эту трубу под давлением подается раствор другого полимеробразующего компонента. При выходе обеих струй растворов мономеров происходит образование полимера в виде нитей, которые выносятся вверх

по трубе и наматываются на приемочное приспособление. Было исследовано влияние изменения концентраций исходных мономеров и (связанной с ними вследствие явления диффузии) величины отверстия фильтры на удельную вязкость и выход образующегося полимера. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние изменения концентраций мономеров и величины отверстия фильтры на выход и удельную вязкость полимера в процессе нитеобразования

Концентрация, моль/л	Диаметр отверстия фильтры, мм				
	0,2		0,1		
хлорид себациновой кислоты	гексаметилендиамин	удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле	выход полимера, %	удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле	выход полимера, %
0,043	0,20	0,51	55	0,63	85
0,100	0,40	0,43	63	0,52	82
0,130	0,70	0,76	71	0,80	86
0,220	0,86	0,57	65	0,66	85

Увеличение удельной вязкости и выхода полимера при уменьшении величины отверстия фильтры может быть объяснено тем, что реакция поликонденсации на границе раздела фаз протекает с очень большими скоростями, значительно превышающими скорость диффузии мономеров. В случае более тонкого отверстия поверхность соприкосновения мономеров, приходящаяся на единицу объема, возрастает и реакция протекает более полно.

На рис. 2 приведены данные, характеризующие выход и удельную вязкость образуемого полимера в процессе нитеобразования в зависимости от изменения концентрации гексаметилендиамина.

Полученные данные убедительно доказывают, что для получения полимера с большим выходом и удельной вязкостью необходимо, чтобы моляр-

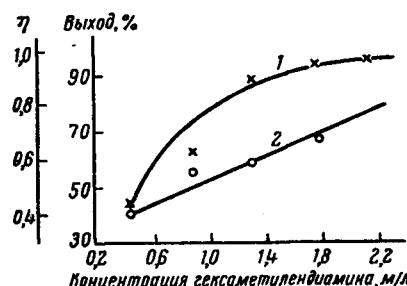


Рис. 2. Зависимость выхода и удельной вязкости образуемого полимера в процессе нитеобразования от концентрации гексаметилендиамина. Концентрация дихлорида себациновой кислоты 0,43 м/л:

1 — выход полимера, %; 2 — удельная вязкость полимера

ная концентрация гексаметилендиамина превосходила таковую же для хлорангидрида себациновой кислоты примерно в четыре раза.

Поскольку реакция межфазной поликонденсации является типично-ионной реакцией, т. е. зависящей от степени диссоциации активных групп, то следует предположить, что степень диссоциации гексаметилендиамина недостаточна, поэтому необходимо введение дополнительного количества гексаметилендиамина. Установлено, что повышение температуры реакции от 20 до 50° (темперирование производилось при помощи ультратермостата с точностью $\pm 0,1^\circ$) практически не сказывается на удельной вязкости образуемого полимера, но резко понижает выход его и ухудшает процесс нитеобразования. Результаты приведены на рис. 3.

Очевидно, повышение температуры реакции увеличивает скорость гидролиза хлорангидрида себациновой кислоты, за счет чего понижается выход образуемого полимера. Было показано (рис. 4), что удельная вязкость полимера и процесс нитеобразования в значительной степени зависят от чистоты хлорангидрида себациновой кислоты. При содержании хлорангидрида меньше 98 % нитеобразования не происходит.

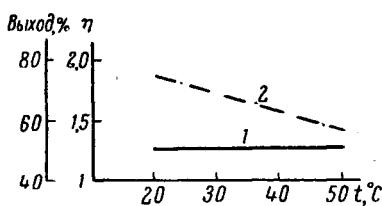


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры реакции на выход и удельную вязкость полимера, полученного в процессе нитеобразования:
1 — удельная вязкость полимера; 2 — выход полимера, %

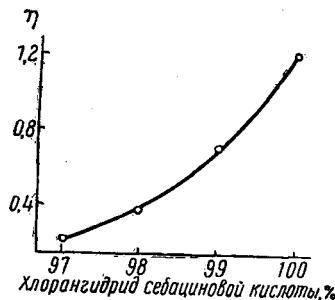


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость удельной вязкости образуемого полимера от чистоты исходного хлорангидрида себациновой кислоты

Изменение скорости истечения растворов мономеров в 2—3 раза не влияет на свойства образуемого полимера, что указывает на большую скорость реакции, которая перекрывает в изученных пределах влияние гидродинамического фактора. Исследования показали, что характер растворителя резко меняет макроскопическую структуру полимера: от пленки до суспензии, что очень важно для волокнообразования.

Поэтому для получения нити может быть применено ограниченное число растворителей, зависящих от взятых для реакции мономеров. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние характера растворителя на выход и удельную вязкость образуемого полимера

Наименование растворителя	Полигексасебацамид		Полигексаадипамид	
	удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле	выход полимера, %	удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле	выход полимера, %
Нить не образуется				
Ксиол				
Бензол	0,55	68	0,37	36
Хлорбензол	0,67	75	0,50	47
Метиленхлорид	0,95	83	0,65	64

Очевидно, в зависимости от характера растворителя меняется степень ассоциации молекул хлорангидрида дикарбоновой кислоты, что резко сказывается на их активности и приводит к получению полимера с различными характеристиками по выходу и удельной вязкости. Работы по выяснению причин этого явления продолжаются.

При изучении особенностей протекания реакции поликонденсации в процессе нитеобразования были получены сравнительные данные, характеризующие выход и удельную вязкость полимеров, полученных в условиях, близких к статистическим, т. е. путем вытягивания пленки с границы раздела фаз мономеров и в условиях движущихся потоков растворов мономеров, т. е. в процессе нитеобразования, при прочих равных условиях. Полученные данные приведены в табл. 3

Таблица 3

Влияние гидродинамических и статических условий проведения реакции на выход и удельную вязкость полимера

Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в трикрезоле		Выход полимера, %	
волокно	пленка	волокно	пленка
1,23	0,81	73,0	65,0
1,12	0,53	65,0	48,0
0,84	0,80	68,5	59,0
1,20	0,47	47,5	40,0
0,72	0,70	62,2	53,7

Приведенные данные показывают, что условия образования полимера на границе движущихся растворов мономеров способствуют получению полимера с большим выходом и удельной вязкостью. Очевидно, взаимодействие реагентов на поверхности раздела движущихся фаз приводит к созданию оптимальных и непрерывно воспроизводимых соотношений концентраций мономеров в поверхностных и внутренних слоях растворов. В случае формования нити на границе движущихся потоков мономеров реакция межфазной поликонденсации протекает наиболее полно, так как диффузионный слой постоянно обновляется и градиент концентраций на границе раздела фаз всегда выше, чем в случае естественного перемешивания, характеризуемого наличием больших «мертвых» пространств.

Предварительными опытами показано, что большую роль в процессе нитеобразования играет поверхностное натяжение, возникающее на границе раздела фаз, содержащих растворы мономеров, а также на границе раздела нить—жидкость, систематическое изучение которого нами начато.

Рентгенографическое и электронографическое исследования показали, что эти полимеры обладают кристаллическим строением¹ (рис. 5). Электронно-микроскопическая картина полигексасебацамида представлена на рис. 6.

Нити, полученные в восходящем потоке мономеров, способны вытягиваться в 3—4 раза и имеют характерный срез полой трубы (рис. 7).

Работы, проводящиеся во ВНИИВе по изучению процессов поликонденсации, обеспечивающих получение полимеров и волокнообразование в едином технологическом процессе, продолжаются и ставят своей задачей разработку практических способов получения текстильного штапельного волокна.

Выводы

1. Найден метод формования нитей в процессе межфазной поликонденсации полиамидов, основанный на образовании нити в восходящем потоке двух мономеров.

¹ Эти снимки нам любезно предоставлены В. О. Горбачевой и В. П. Ковалевой, за что приносим им благодарность. Более подробные сведения о структуре и свойствах данных полимеров, которые получены в совместной работе с другими авторами, будут опубликованы в отдельной статье.

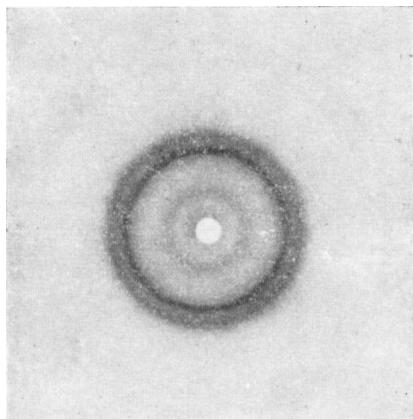


Рис. 5. Рентгенограмма полигексасебацамида, полученного в виде нитей на границе раздела фаз мономеров

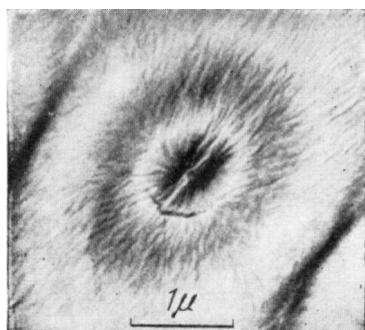


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок полигексасебацамида



Рис. 7. Поперечный срез нити, полученной в процессе межфазной поликоденсации полигексасебацамида

2. Изучены некоторые условия реакции взаимодействия хлорангидрида себациновой кислоты и гексаметилендиамина в процессе нитеобразования и показано значительное влияние гидродинамических и статических условий ее протекания на свойства и выход образующегося полимера.

3. Показана зависимость удельной вязкости и выхода полимера от величины отверстия фильеры.

4. Установлено, что для получения полимера с большим выходом и удельной вязкостью необходимо, чтобы молярная концентрация гексаметилендиамина превосходила таковую же для хлорангидрида себациновой кислоты примерно в четыре раза.

5. Установлено, что повышение температуры реакции межфазной поликонденсации полигексасебацамида от 20 до 50° практически не скаживается на удельной вязкости, но резко снижает выход полимера и ухудшает условия нитеобразования.

6. Показано, что выход, удельная вязкость образуемого полимера и процесс нитеобразования в значительной степени зависят от чистоты исходного хлорангидрида дикарбоновой кислоты и характера растворителя.

7. Высказано предположение, что зависимость выхода и молекулярного веса от условий протекания реакции обусловлена поверхностными явлениями на границе раздела фаз: мономер—мономер и нить—жидкость.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
17 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Schotten, Ber., 17, 2544; 21, 2238, 1884.
2. Chem. and Eng. News, 36, 37, 1958.
3. P. W. Morgan, T. S. P. E., 15, 485—495, 1959.
4. Пат. США 2708617, 1955.
5. Авт. заявка № 628401/23, 1959.

FIBER FORMATION IN THE PROCESS OF THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION OF POLYAMIDES

N. V. Mikhailov, V. I. Maiboroda, S. S. Nikolaeva

S u m m a r y

A method has been proposed for forming fibers in the process of the interfacial polycondensation of polyamides. The fibers are formed during the upward flow of solutions of the two monomers.

The formation of a polymer at the boundary of moving monomer solutions has been found to produce polymers in higher yields and with higher specific viscosities than under conditions approaching the statical, i. e. on drawing the fiber from the interfacial boundary.

A study has been made of the effect of concentrations, rates of flow of the monomers and reaction temperatures on the process of fiber-formation and the properties of the polymer.