

УДК 541.6:677.4

О МАКРОСТРУКТУРЕ И ПОРИСТОСТИ ВОЛОКОН

*Е. П. Краснов, Г. С. Круглова, А. Б. Пакшвер,
Э. А. Пакшвер, Ю. П. Семенов*

При формировании волокон из концентрированных растворов полимеров в большинстве случаев образуются волокна с неоднородной пористой структурой. Количество микро- и макродефектов, их размеры и геометрия зависят от множества факторов, важнейшими из которых являются термодинамические свойства системы полимер — растворитель — осадитель, гидродинамические параметры процесса, соотношение коэффициентов диффузии растворителя и осадителя, температура и т. д. Подробно эти вопросы рассмотрены в работах Папкова [1, 2] и Ребиндера [3].

Естественно, что пористая структура свежесформированных волокон будет оказывать большое влияние на характер процессов ориентационного упрочнения волокон, проводимых либо в среде пластификатора, либо при высоких температурах, а также и на свойства готовых волокон.

Для изучения структуры пористых волокон используется большое количество методов, среди которых наибольшее распространение получили методы оптической и электронной микроскопии [4—6], ртутной порометрии [7], сорбционные измерения [8, 9], а также измерения плотности [10, 11]. Следует, однако, отметить, что применение каждого из этих методов позволяет получить информацию качественного или одностороннего характера, а эффективное использование ряда методов затруднено отсутствием единых количественных критериев определения пористости.

В данной работе на примере полиакрилонитрильных волокон сделана попытка на основании результатов, полученных различными методами, количественно оценить пористость волокон на разных стадиях их получения, что позволило выявить не только особенности процесса формирования макроструктуры волокна, но и определить эффективность каждого из использованных методов для решения подобных задач.

Экспериментальная часть

Полиакрилонитрильные волокна получали формированием 20%-ного раствора полимера в диметилформамиде (ДМФ) в водно-диметилформамидные осадительные ванны различного состава. Условия формования и последующих обработок подробно изложены в работе [12]. Перед измерениями полученные волокна тщательно отмывали от ДМФ в дистиллированной воде и высушивали длительное время на вакуумной установке при давлении 10^{-4} мм при 25°.

Удельную поверхность ПАН-волокон определяли методом низкотемпературной сорбции азота [13, 14] на динамическом сорбтометре конструкции СКБ ИОХ АН СССР. Для проведения измерений использовали смесь гелия с азотом. Полученные изотермы сорбции азота на волокнах имеют типичный S-образный вид (рис. 1), что позволяло на основании калибровочных кривых и диаграмм сорбция — десорбция рассчитывать величину удельной поверхности по теории БЭТ [15]. Воспроизводимость параллельных измерений составляла $1-2 \text{ м}^2/\text{г}$ для пористых волокон ($s = 50-100 \text{ м}^2/\text{г}$) и $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ для относительно плотных волокон ($s \sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Удельный объем пор и распределение пор по размерам определяли методом ртутной порометрии высокого давления [7, 16]. Измерения проводили на ртутном поромере П-ЗМ в диапазоне давлений 20–2000 кг/см². Суммарный объем пор в волокне определяли по изменению уровня ртути в капилляре дилатометра, помещенного в камеру высокого давления. Графическим дифференцированием интегральных кривых изменения суммарного объема пор от приложенного внешнего давления получали дифференциальные распределения пор по эффективным радиусам, используя для пересчета соотношение [7], связывающее эффективный входной радиус капилляра с величиной внешнего давления p , достаточного для преодоления капиллярных сил

$$\bar{r}_{\text{эфф}} = \frac{2\sigma \cdot \cos \varphi}{p},$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения ртути, φ — угол смачивания ртутью полимерного материала. Точность определения суммарного объема пор составляла $+0,03 \text{ см}^3/\text{г}$.

Геометрическую плотность волокон определяли методом, предложенным ранее [17]. По этому методу измеряли по микрофотографиям поперечных срезов площадь сечения элементарного филамента, что при известной длине и весе волокна позволяло определить плотность чисто геометрическими измерениями. Для каждого определения использовали 100 фильтров. Точность определения геометрической плотности составляла 5%.

Флотационную плотность определяли обычным методом [18] в системе толуол — четыреххlorистый углерод.

Электронную и оптическую микроскопию использовали для качественного исследования макроструктуры ПАН-волокон. Электронные микрофотографии ультратонких поперечных срезов волокон получали с помощью электронного микроскопа JEM-6A, а оптические — МБИ-6.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены значения удельной поверхности s , суммарного объема пор V_{Hg} , геометрической и флотационной плотностей, $d_{\text{геом}}$ и $d_{\text{фл}}$, соответственно, а также вычисленные значения относительных объемных пористостей γ_{Hg} , $\gamma_{\text{геом}}$ и $\gamma_{\text{внут}}$ для поликарбонитрильных волокон, полученных при различных условиях и имевших различную пористость.

Таблица 1

Пористость поликарбонитрильных волокон *

Образец, №	Состав осадителя вес. %		$s, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{Hg}}, \text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{геом}}, \text{г}/\text{см}^3$	$d_{\text{фл}}, \text{г}/\text{см}^3$	Относительные объемные пористости			$D, \%$
	ДМФ	Н ₂ O					γ_{Hg}	$\gamma_{\text{геом}}$	$\gamma_{\text{внут}}$	
1	0	100	31	0,63	0,69	1,100	0,44	0,45	0,128	71,6
2	35	65	40	0,77	0,63	1,124	0,48	0,50	0,111	77,8
3	50	50	75	0,97	0,55	1,165	0,55	0,57	0,077	86,5
4	70	30	83	1,60	0,41	1,180	0,67	0,68	0,065	90,4
5	50	50	2,5	0,29	0,90	1,172	0,27	0,29	0,071	74,6
6	50	50	0,9	0,19	1,02	1,176	0,19	0,19	0,068	64,2
7	50	50	0,7	0,13	1,10	1,184	0,13	0,13	0,062	52,3

* Образцы 1—4 — после осадительной ванны, 5 — степень вытягивания 1,5 : 1, 6 — степень вытягивания 7 : 1, 7 — после вытягивания и термообработки.

Относительная объемная пористость γ выражает отношение удельного объема макро- и микронеоднородностей к суммарному удельному объему, занимаемому реальным полимерным материалом

$$\gamma = \frac{V - V_0}{V},$$

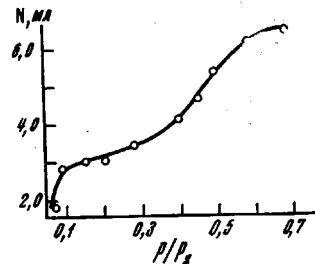


Рис. 1. Типичная изотерма сорбции азота ПАН-волокном

где V — реальный удельный объем волокна, определяемый экспериментально, V_0 — удельный объем, «идеально плотного полимера». В качестве модели «плотного» полиакрилонитрила с нулевой пористостью была использована модель идеального полимерного кристалла с четко определенными

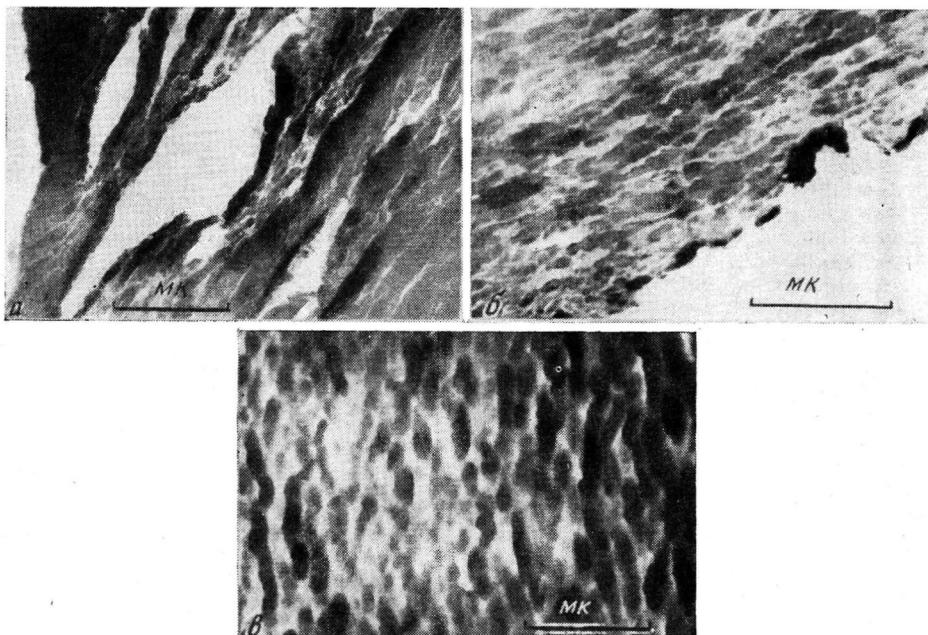


Рис. 2. Электронные микрофотографии ультратонких поперечных срезов ПАН-волокон:

a — после осадительной ванны, без ДМФ, *б* — то же с 50% ДМФ, *в* — после вытягивания

кристаллографическими параметрами. Согласно работе [19], для полиакрилонитрила характерна гексагональная кристаллическая решетка, что дает при расчете плотность идеального кристалла, равную $1,262 \text{ г}/\text{см}^3$ и соответственно $V_0 = 0,792 \text{ см}^3/\text{г}$. Несмотря на некоторую условность, выбор идеального кристалла в качестве модели «идеального плотного» полимера позволяет установить четкую границу, особенно в определении микронеоднородностей, и значительно облегчает расчет пористости полимерного материала.

Приняв такое допущение, нетрудно вычислить на основании данных метода ртутной порометрии, геометрической и флотационной плотности соответствующие относительные объемные пористости.

$$\gamma_{\text{Hg}} = \frac{V_{\text{Hg}}}{V_{\text{Hg}} + V_0}; \quad \gamma_{\text{геом}} = \frac{d_0 - d_{\text{геом}}}{d_0}; \quad \gamma_{\text{внут}} = \frac{d_0 - d_{\Phi\text{л}}}{d_0}$$

Полученные количественные результаты позволяют выявить характер процессов структурообразования полиакрилонитрильных волокон в осадительных ваннах различного состава. Высокая удельная поверхность ($30-80 \text{ м}^2/\text{г}$) и значения суммарного объема пор ($0,6-1,6 \text{ см}^3/\text{г}$) свидетельствуют о наличии большого количества пор капиллярного типа. Вычисленные значения γ_{Hg} и $\gamma_{\text{геом}}$ показывают, что микропоры занимают в свежесформованном волокне $0,4-0,7$ полного объема волокна.

При увеличении содержания ДМФ в осадительной ванне наблюдается резкое увеличение s и V_{Hg} , однако наряду с общим увеличением пористости происходят и качественные изменения в макроструктуре свежесформованных волокон. Микронеоднородности становятся меньше по размерам, а их количество резко возрастает, что подтверждается электронными мик-

рофотографиями поперечных срезов волокон (рис. 2) и распределением пор по размерам по данным ртутной порометрии (рис. 3 и 4). Оценка размеров микропор методом ртутной порометрии показывает, что наибольшее коли-

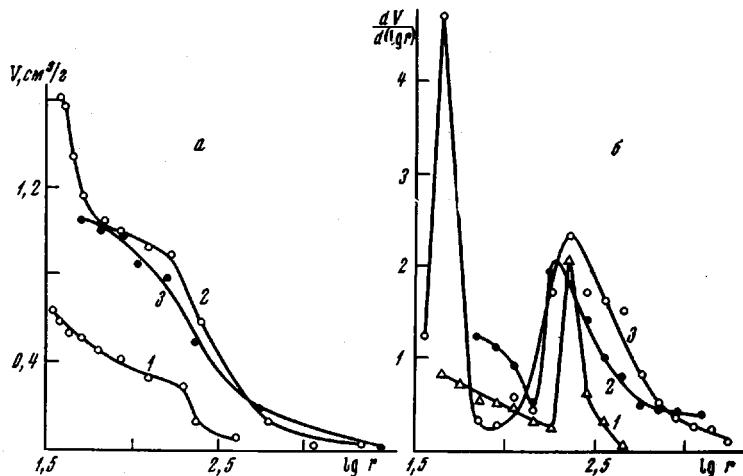


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) порограммы ПАН-волокна, сформованного в различные осадительные ванны:
1 — без ДМФ, 2 — 50% ДМФ, 3 — 70% ДМФ ($r_{\text{эфф}}$, Å)

чество пор имеют эффективные радиусы порядка 200—400 Å. При допущении, что все микропоры имеют одинаковую цилиндрическую геометрию, их эффективный радиус может быть вычислен из соотношения удельных поверхностей и суммарного объема пор

$$\bar{r}_{\text{эфф}} = 2 \frac{V_{\text{НГ}}}{s}$$

Проведенные расчеты показали, что для свежесформованных волокон $\bar{r}_{\text{эфф}} = 300—400$ Å, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом ртутной порометрии (рис. 3).

Из табл. 1 видно, что значения $\gamma_{\text{НГ}}$ и $\gamma_{\text{геом}}$ очень близки, что указывает на эффективность обоих методов определения суммарной объемной пористости. С другой стороны, внутренняя пористость $\gamma_{\text{внут}}$, определенная на основании измерений флотационной плотности, заметно отличается от $\gamma_{\text{НГ}}$ и $\gamma_{\text{геом}}$, что связано с проникновением флотационной жидкости в доступные (открытые) поры. Тогда $D = (1 - \gamma_{\text{внут}} / \gamma_{\text{геом}}) \cdot 100\%$ выражает объемную процентную долю доступных для флотационной жидкости пор (коэффициент доступности). Величина $1 - D$, следовательно, пропорциональна доле закрытых пор. Как видно из табл. 1, с увеличением содержания ДМФ в осадительной ванне наряду с возрастанием суммарной пористости происходит заметное увеличение доли открытых пор за счет резкого снижения доли закрытых пор (с 29 до 10%).

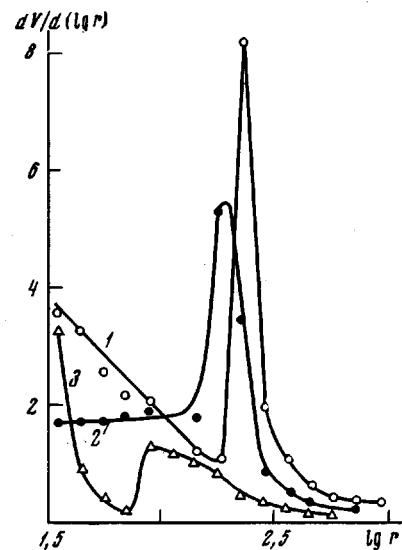


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам:
1 — после осадительной ванны; 2 — после вытягивания 1,5 : 1; 3 — после вытягивания 7 : 1

Анализ представленных результатов позволяет сделать ряд выводов о характере процессов структурообразования при вытягивании свежесформованных пористых гелей и последующей термической обработки волокон. На всех стадиях процесса наблюдается уплотнение структурных элементов за счет резкого уменьшения объема макропустот и структурных неоднородностей, в частности межфибриллярных пространств. Уплотнение происходит по всему объему волокна, что проявляется в синхронном уменьшении удельной поверхности, суммарного объема пор и относительных объемных пористостей γ_{Hg} , $\gamma_{\text{геом}}$ и $\gamma_{\text{внут}}$. Из дифференциальной программы вытянутых волокон, представленных на рис. 4, наглядно видно, что процесс уплотнения происходит постепенно, и снижение объемной пористости сопровождается уменьшением эффективного радиуса пор и резким сокращением числа макропор большого размера. В вытянутых волокнах преобладающими становятся поры с $r_{\text{эфф}} = 50-100 \text{ \AA}$.

Наряду с использованием полученных данных для объяснения процессов структурообразования ПАН-волокон в различных условиях они могут быть предметом и серьезного методического анализа. Это тем более необходимо, так как количественная оценка пористости волокон представляет сложную задачу. Безусловно, что наиболее ценная информация может быть получена при применении комплекса методов, в основе каждого из которых лежат измерения различных физических величин. Действительно, сорбционные явления (s), взаимодействие полимера со ртутью при высоких давлениях (V_{Hg} и γ_{Hg}), взаимодействие с жидкостями ($d_{\text{ФП}}$ и $\gamma_{\text{внут}}$) и чисто геометрический анализ без всяких взаимодействий ($d_{\text{геом}}$ и $\gamma_{\text{геом}}$) позволяют не только изучить проблему в целом, но и по специфическим особенностям каждого из методов сделать такое изучение многограничным.

Определение геометрической плотности волокон может служить эффективным методом изучения пористости. В этом убеждает очень хорошее совпадение в значениях γ_{Hg} и $\gamma_{\text{геом}}$ в широком интервале от 0,1 до 0,7 (табл. 1). Такое совпадение не является неожиданным, так как при полном заполнении пор капилляров либо ртутью (порометрия), либо воздухом (геометрия) результирующий эффект должен быть одинаковым. Хотя метод геометрической плотности из-за статистических определений несколько трудоемок, однако он не требует специальной аппаратуры, что является его преимуществом.

Определение плотности волокон флотационным методом также является перспективной возможностью изучения пористости. Выше уже отмечалось, что значения $\gamma_{\text{внут}}$ позволяют определить коэффициент доступности D , т. е. оценить долю доступных пор. Кроме того, по изменению $\gamma_{\text{внут}}$ можно судить об изменениях внутренней неоднородности, что очень важно при изучении структуры волокон. Однако необходимо отметить, что интерпретацию значений $\gamma_{\text{внут}}$ усложняет в большей мере, чем γ_{Hg} и $\gamma_{\text{геом}}$, условность выбора в качестве модели плотного полимера идеального кристалла с плотностью d_0 . Для аморфно-кристаллического полимера определенный вклад в значения $\gamma_{\text{внут}}$ вносит различие в плотностях кристаллической (d_0) и равновесной аморфной ($d_{\text{ам}}$) фазы. Нетрудно убедиться, что для аморфно-кристаллического полимера со степенью кристалличности κ

$$\gamma_{\text{внут}} = \frac{(1 - \kappa)(d_0 - d_{\text{ам}})}{d_0} + \gamma'_{\text{внут}},$$

где первый член учитывает вклад разности плотностей кристаллической и равновесной аморфной фаз, а второй ($\gamma'_{\text{внут}}$) относительную долю недоступных и закрытых пор, микронеоднородности по плотности в аморфной фазе и дефекты в кристаллах.

Анализ литературных данных [19-25] показал, что эти поправки составляют величины порядка 0,04-0,1 (для $\kappa = 0$). Однако для определе-

ния $d_{\text{ам}}$ используются, как правило, методы, основанные на взаимодействии полимера с жидкостью (пикнометрия, флотация, градиентная колонка), что безусловно вносит неопределенность в полученные значения.

Анализ вклада различных составляющих в значения $\gamma_{\text{внут}}$ представляется крайне перспективным, хотя сложным направлением исследования пористости волокон. Одним из подходов к решению этой задачи является использование различных флотационных жидкостей, в частности инертных,

Таблица 2

Пористость ПВХ-волокон

Образец	s , $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{геом}}$, $\text{г}/\text{см}^3$	$d_{\text{фл}}, \text{г}/\text{см}^3$		$\alpha^{**}, \%$		$\gamma_{\text{геом}}$	$\gamma_{\text{внут}}$	
			$\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{бензин} +$ $+\text{CCl}_4$	$\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{бензин} +$ $+\text{CCl}_4$		$\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{бензин} +$ $+\text{CCl}_4$
ПВХ	15,8	0,72	1,23	1,413	0	5,0	0,50	0,146	0,020
ПВХ * модифици- рованный	16,8	0,78	1,22	1,436	0	40,0	0,46	0,153	0,003

* ПВХ с добавкой 5% каучука СКН-26, определенная по методике [26].

** α — степень набухания.

т. е. не взаимодействующих с полимером, и активных, вызывающих частичное набухание полимера. На примере чистого и модифицированного поливинилхлоридного волокна было установлено, что плотности волокон в инертной и активной флотационной жидкости сильно различаются. В табл. 2 представлены результаты, полученные при исследовании пористости ПВХ-волокон. Для расчетов была использована модель идеального ПВХ кристалла с ромбической решеткой [23], для которой $d_0 = 1,44 \text{ г}/\text{см}^3$.

Для определения $d_{\text{фл}}$ были использованы две флотационные системы: водный раствор иодистого калия и смесь бензина с CCl_4 . Первая система была инертной по отношению к ПВХ-волокнам, во второй — эти волокна частично набухали. Как видно из табл. 2, $\gamma_{\text{внут}}$, определенная в инертной системе, относительно велика (0,146), однако при использовании активной жидкости внутренняя пористость резко снижается. Это снижение пропорционально активности флотационной среды (степени набухания) при $\alpha = 5\% \quad \gamma_{\text{внут}} = 0,020$, а при $\alpha = 40\% \quad \gamma_{\text{внут}} = 0,003$ и связано с проникновением жидкости не только в поры капиллярного характера, но и в области микронеоднородностей.

Авторы выражают искреннюю признательность В. В. Дронникову, В. Н. Сорокиной и Л. Д. Рудневой за проведение части эксперимента.

Выходы

1. На основании методов ртутной порометрии и измерений геометрической и флотационных плотностей разработаны количественные критерии определения пористости поликарбонитрильных (ПАН) волокон.

2. Обсуждены специфические особенности и эффективность методов низкотемпературной сорбции азота, ртутной порометрии и плотности для исследования макроструктуры и пористости полимерных волокон.

3. С помощью предложенных количественных методов определения пористости изучены процессы структурообразования ПАН-волокон в различных условиях и показано, что в осадительной ванне образуются волокна с высокопористой структурой, которая при вытягивании и обработках резко уплотняется.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
8 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Диссертация, 1965.
2. С. П. Папков, Химич. волокна, 1969, № 5, 17.
3. П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, изд-во «Зинатне», Рига, 1967, стр. 5.
4. V. Gröbe, G. Mann, Faserforsch. und Textiltechn., 3, 142, 1966.
5. L. P. Graig, L. P. Knudsen, V. E. Holland, Text. Res. J., 32, 435, 1962.
6. L. P. Knudsen, Text. Res. J., 33, 13, 1963.
7. R. G. Quynn, Text. Res. J., 33, 21, 1963.
8. F. Forzati, R. Brownell, J. Res. Nat. Bur. Standards, 50, 139, 1953.
9. A. C. Zettlmayer, A. Chand, E. Gamble, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1554 1945.
10. R. B. Hurley, L. S. Tzentis, J. Polymer Sci., B1, 423, 1963.
11. O. Ripa, W. C. Schneider, J. Polymer Sci., B2, 471, 1964.
12. Ю. П. Семенов, Э. А. Пакшвер, А. А. Стрельцов, Сб. Синтетические волокна, изд-во «Химия», 1969, стр. 103.
13. С. Д. Ногаре, Р. С. Джувет, Газо-жидкостная хроматография, Изд-во иностр лите., 1966.
14. В. И. Богомолов, Х. М. Миначев, Н. В. Романова, Молекулярная хроматография, изд-во «Наука», 1964.
15. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938
16. E. F. Wagner, Chemiefasern, 8, 601, 1967.
17. Г. С. Круглова, В. Э. Згаевский, Химич. волокна, 1967, № 3, 62.
18. F. Winkler, G. Hofmann, W. Gotze, Faserforsch. und Textiltechn., 20 80, 1969; 18, 529, 1967.
19. G. W. Urbanczyk, Zeszyty Naukowe, 45, 79, 1962.
20. R. L. Miller, J. Polymer Sci., 49, 391, 1960.
21. C. S. Fuller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1905, 1940.
22. G. Natta, P. Corradini, J. Polymer Sci., 38, 270, 1959.
23. C. V. Bunn, Nature, 161, 929, 1948.
24. L. S. Roldan, H. S. Kaufman, J. Polymer Sci., B1, 603, 1963.
25. C. V. Bunn, E. V. Garner, Proc. Roy. Soc., A189, 39, 1947.
26. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.

ABOUT MACROSTRUCTURE AND POROSITY OF THE FIBERS

*E. P. Krasnov, G. S. Kruglova, A. B. Pakshver,
E. A. Pakshver, Yu. P. Semenov*

Summary

On the examples of polyacrylonitrile and polyvinylchloride fibers porosity of the fibers on different stages of manufacturing has been estimated by means of varies techniques. The results unable to follow the process of the manufacturing and to compare the efficiency of the different techniques.
