

УДК 541.64:539.3:677.46

**К ИЗУЧЕНИЮ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКОН
ИЗ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ**

*С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, А. И. Корецкая,
М. М. Иовлева, Т. С. Соколова, С. П. Панков*

В последние годы проявляется большой интерес к волокнам из термостойких полимеров. Переработка этих полимеров в волокна осложняется тем, что их температура плавления лежит выше температуры интенсивного термического распада и они не могут быть сформованы в виде нитей по наиболее экономичному методу — из расплава. Вследствие этого приходится прибегать к менее эффективному способу — формированию из растворов. Однако и здесь возникают значительные сложности, обусловленные тем, что большинство термостойких полимеров, имеющих, как правило, в молекулярной цепи циклические звенья, растворяется в очень ограниченном круге растворителей. Так, например, многие полиамиды с циклическими группировками в макромолекуле растворимы лишь в концентрированной серной кислоте.

Задача данной работы заключалась в исследовании некоторых особенностей формования ароматических полиамидов из растворов в серной кислоте и главным образом в изучении начальной стадии формования — «осаждение» полимера.

При формировании волокна раствор полимера в серной кислоте попадает после выхода из фильеры в виде струи в осадительную ванну, представляющую собой разбавленный раствор серной кислоты. При этом протекает взаимная диффузия серной кислоты в осадительную ванну и осадителя (воды) в волокно, благодаря чему происходит осаждение полимера и отверждение нити. Последующие операции заключаются в отмытке образовавшейся нити от избытка серной кислоты и сушке. В ходе этих операций волокно подвергается ориентационной вытяжке, которая может проводиться дополнительно при повышенной температуре и после сушки волокна.

Процесс, протекающий на начальной стадии формования — в осадительной ванне, играет очень важную роль, поскольку он в значительной степени обуславливает структурные особенности волокна и соответственно его физические и механические свойства.

В литературе вопрос о формировании термостойких полимеров из растворов в серной кислоте освещен очень мало [1].

Принципиальным подходом к изучению процесса осаждения полимера из раствора является рассмотрение его как процесса фазового преобразования в системе полимер — растворитель — осадитель [2]. В данном случае речь идет о системе полиамид — серная кислота — вода, в которой протекают сложные процессы установления фазового равновесия, заключающиеся в последовательном или одновременном разделении на аморфную и кристаллическую фазы. Чтобы рассмотреть возможные варианты этих превращений, были выбраны три полиамида с различной скоростью кристаллизации в условиях формования, а именно, поли-*n*-фенилентере-

фталамид (ПФТФА), полигексаметилентерефталамид (ПГМТФА) и поли- ϵ -капроамид (ПКА). Последний полимер, не относящийся к термостойким, был взят как модельное соединение.

В данном сообщении описываются фазовые диаграммы тройных систем с участием указанных компонентов, кинетика фазовых превращений и структурные особенности образующихся при этом осадков полимера.

Экспериментальная часть

ПФТФА был получен низкотемпературной растворной поликонденсацией по методике [3]. Удельная вязкость 2,0. ПГМТФА получали двухстадийной твердофазной поликонденсацией соли гексаметилендамина и терефталевой кислоты при 300° (10 мин.) и 260° (5 час.) в атмосфере аргона. Удельная вязкость 0,70—0,80. ПКА имел удельную вязкость 1,40.

Удельную вязкость измеряли для 0,5%-ных растворов полимеров в концентрированной серной кислоте.

Методом определений точек помутнения при титровании смесью растворителя и осадителя были сняты фазовые диаграммы для систем полiamид — серная кислота — вода, которые приведены на рис. 1. Экспериментально определены лишь начальные ветви бинодальных кривых (сплошные линии), так как при высоких концентрациях полимера в серной кислоте не удается достичь равномерного распределения осадителя. Дальнейший ход кривых до точки равновесного поглощения воды чистым полимером отмечен пунктирными линиями.

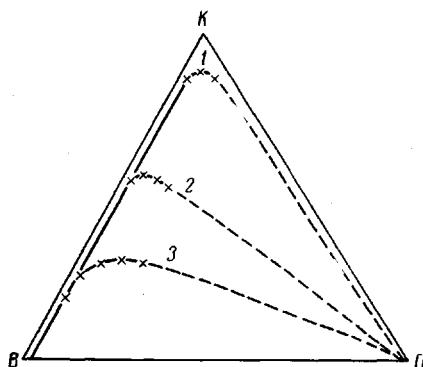


Рис. 1. Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем: полимер (II) — серная кислота (К) — вода (В) для ПФТФА (1), ПГМТФА (2) и ПКА (3)

расслоением при добавлении воды. Критическая точка расслоения лежит в области концентраций серной кислоты для ПКА около 25 и для ПГМТФА — 60%. В области относительно невысоких концентраций полимера в системе кристаллизация ПКА и ПГМТФА не наблюдается в течение очень продолжительного времени. По-видимому, для протекания кристаллизации в этих системах необходим переход в такую область, где вторая (концентрированная по полимеру) фаза сильно пересыщена по отношению к кривой кристаллизации. Это может быть достигнуто только при большом содержании воды в системе, что не имеет места при первичном образовании волокна, а реализуется только на стадии отмыки избытка серной кислоты из сформованной нити.

Система ПФТМА — серная кислота — вода ведет себя иначе. При добавлении уже небольших количеств воды (критическая концентрация серной кислоты составляет 88%) образуется студнеобразная масса с отчетливо выраженным выделением кристаллитов. Процесс кристаллизации, проявляющийся в превращении студня в пастообразную систему, проходит достаточно быстро. На основании ранее описанных представлений [2] можно предположить, что аморфное расслоение предшествует кристаллизации и что кристаллизация протекает преимущественно в аморфной фазе, пересыщенной относительно кривой кристаллического равновесия. Косвенная констатация такой последовательности процессов может быть

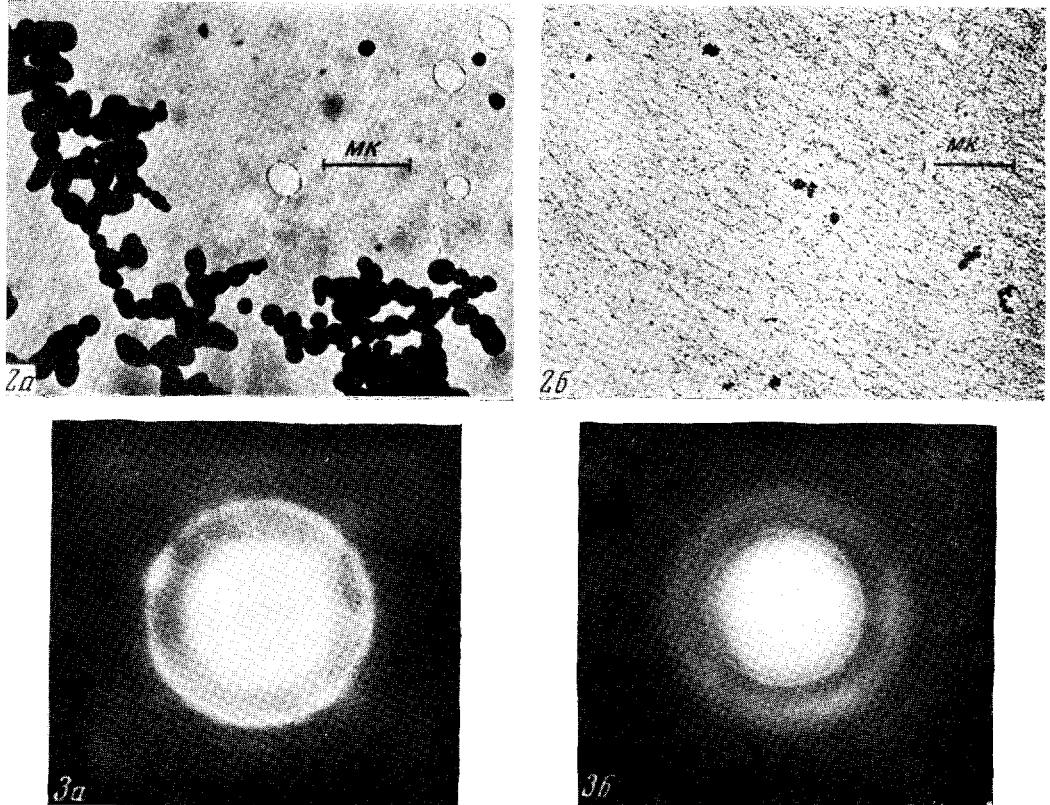


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии осажденных ПГМТФА (а) и ПФТФА (б)

Рис. 3. Электропограммы осажденного ПФТФА без прогрева (а) и после прогрева при 350° (б)

сделана из анализа кривых изменения мутности системы, о чем будет сказано далее.

Для формования волокон это обстоятельство имеет очень важное значение, поскольку преждевременная кристаллизация полимера (до завершения первичной стадии формования) может привести к образованию неблагоприятной структуры, препятствующей последующей ориентационной вытяжке и упрочнению волокна. Попытки затормозить процессы кристаллизации могут заключаться или в изменении температуры системы, или в изменении типа осадителя и его концентрации в осадительной ванне. К сожалению, по технологическим соображениям существенное изменение температуры процесса оказывается неприемлемым. Влияние концентрации осадителя следует рассмотреть подробнее.

Предварительно необходимо привести некоторые данные о тонкой структуре осажденного полимера. На рис. 2 и 3 изображены электронно-микроскопические снимки осадка, полученные по ранее описанной методике [6]. В системе с участием ПГМТФА (рис. 2, а) при осаждении образуются глобулы, что характерно для всех расслаивающихся систем с подвижными (жидкими) равновесными фазами. Аналогично ведет себя и ПКА. Пленка, образованная при взаимодействии ПФТФА с осадителем (рис. 2, б), имеет структуру сплошной тонкой сетки, что типично для застудневающихся систем. Электронограммы осадка в первом случае характеризуются одним аморфным гало, а во втором случае имеют несколько дифракционных колец (рис. 3, а), количество и резкость которых увеличиваются при последующем прогреве благодаря завершению кристаллизационных процессов (рис. 3, б).

Глобулярная структура полимерной фазы менее благоприятна для получения прочных волокон, поскольку коалесценция этих глобул на последующих стадиях формования волокна не исключает образования большого количества дефектов, которые не могут быть полностью ликвидированы даже после проведения высокотемпературной вытяжки сформованного волокна. Более благоприятной является сетчатая структура, состоящая из тонких анизодиаметрических элементов, как это имеет место в случае ПФТФА. Это подтверждается практическими данными, полученными при формировании волокон из растворов других полимеров. Однако, как уже указывалось, для ПФТФА и подобных ему кристаллизующихся полимеров преобразование структуры при ориентационной вытяжке сформованных волокон затрудняется в случае очень быстрой кристаллизации. Именно поэтому представляет интерес проследить хотя бы косвенными методами кинетику первичных процессов осаждения полимеров в различных условиях.

С этой целью было проведено измерение оптической плотности тонких слоев раствора полимера при контакте с различными осадительными ваннами. Для этого в углубление стеклянной пластинки, вытравленное плавиковой кислотой, вливали раствор, избыток которого снимали ребром полированной пластинки. Пластинку с раствором помещали в кювету фотоколориметра ФЭК-М, содержащую растворы серной кислоты различной концентрации, и производили измерение мутности во времени. Исходные концентрации составляли для ПГМТФА и ПКА — 10, а для ПФТФА — 5%.

Изменение мутности во времени для системы ПКА — серная кислота — вода приведено на рис. 4, а. При осаждении раствора полимера водой и разбавленной серной кислотой (до 14% H_2SO_4) мутность быстро (в течение ~ 5 сек.) достигает максимального значения и далее остается постоянной. При более высоком содержании кислоты кривая мутности проходит через максимум в результате протекания процесса коалесценции выделившихся в начальный момент микроскопических капель полимерной фазы. Интересно отметить, что расслоение с образованием жидкой способной к коалесценции полимерной фазы наступает для ПКА уже при

концентрации серной кислоты в осадительной ванне в пределах 14--17%. Для ПГМТФА коалесценция наблюдается при концентрации серной кислоты выше 50%. Это соответствует различию сравниваемых полимеров по диаграммам равновесия фаз.

Иной характер имеет кривая нарастания мутности для системы ПФТФА — серная кислота — вода (рис. 4, б). В то время как аморфное расслоение с выделением капельно-жидкой полимерной фазы протекает с очень малыми индукционными периодами, и светорассеяние быстро

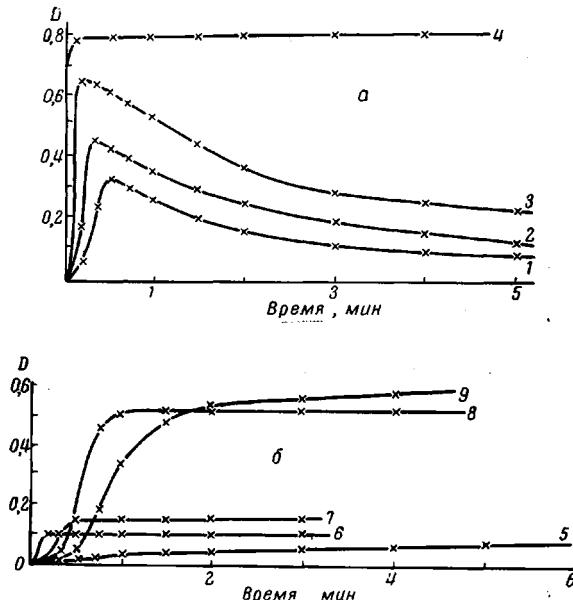


Рис. 4. Изменение оптической плотности D ПКА (а) и ПФТФА (б) от времени контакта с осадительной ванной при концентрациях кислоты в осадительной ванне 25 (1); 20 (2); 17 (3); 9-14 (4); 85 (5); 60 (6); 70 (7); 75 (8) и 80% (9)

нарастает, для застудневающих систем типично малое приращение мутности. Если же вслед за застудневанием начинается процесс кристаллизации, то мутность системы становится высокой и обычно наблюдается индукционный период, величина которого зависит от условий возникновения кристаллических зародышей. Чем ближе система к «порогу осаждения» (в случае ПФТФА этот порог отвечает концентрации серной кислоты 88%), тем менее благоприятны условия возникновения зародышей кристаллизации и тем больше индукционный период. Абсолютные значения мутности зависят от числа и размеров кристаллитов, что в свою очередь обусловлено составом осадительной ванны. Для рассматриваемой системы индукционный период возрастает следующим образом.

Концентрация H_2SO_4 , %	0	60	65	70	75	80	85
Индукционный период, сек.	<5	~5	10	15	25	40	3600

Таким образом, исследование кинетики нарастания мутности системы при осаждении полимера может служить вспомогательным средством для установления состава осадительной ванны при формировании волокон из кристаллизующихся полимеров с целью получения оптимальной структуры.

На основании приведенных выше данных можно сделать вывод, что использование представлений о фазовых превращениях в системе полимер — растворитель — осадитель облегчает рассмотрение механизма формирования волокон из кристаллизующихся полимеров (в частности, из термостойких полимеров). Опыт формования этих волокон подтверждает целесообразность выбора таких систем, в которых при взаимодействии раствора полимера с осадительной ванной наблюдается застуднение и последующая кристаллизация, причем изменение состава осадительной ванны позволяет регулировать процесс кристаллизации с целью получения оптимальной структуры волокна.

Выводы

- Получены фазовые диаграммы для трехкомпонентных систем термостойкий полиамид — серная кислота — вода.
- Изучены морфологические особенности осажденных полимеров методом световой и электронной микроскопии.
- Исследована кинетика процесса выделения полимера в зависимости от состава осадителя путем определения оптической плотности раствора и отмечена целесообразность применения этого метода для определения оптимальных составов осадительных ванн при формировании волокон.
- Рассмотрен механизм выделения кристаллизующихся термостойких полиамидов из их растворов в серной кислоте.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
19 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- M. E. Epstein, A. J. Rosenthal, Text. Res. J., **36**, 813, 1966.
- C. P. Papkov, S. G. Efimova, Высокомолек. соед., **8**, 1984, 1966.
- A. A. Fedorov, Диссертация, 1969.
- C. P. Papkov, Высокомолек. соед., **1**, 84, 1959.
- C. P. Papkov, S. G. Efimova, N. B. Mikhaylov, L. F. Byrkova, Высокомолек. соед., **8**, 69, 1966.
- M. M. Iovleva, S. I. Banduryan, C. P. Papkov, Высокомолек. соед., **B10**, 166, 1968.

ON THE INVESTIGATION OF THE FORMATION OF FIBERS FROM HEAT-RESISTANT POLYMERS

*S. G. Efimova, A. V. Volokhina, A. I. Koretskaya,
M. M. Iovleva, T. S. Sokolova, S. P. Papkov*

Summary

A study has been made of the process of separation of poly-(paraphenyleneterephthalamide), poly-(hexamethyleneterephthalamide) and poly- ϵ -caproamide from sulfuric acid solutions with reference to the conditions of spinning of the fibers. The phase diagrams of the ternary systems polymer — sulfuric acid — water have been obtained. The kinetics of phase transitions and the structural peculiarities of the precipitates formed have been studied.
