

А. А. К О Н К И Н
М. П. З В Е Р Е В

Полиолефиновые

волокна



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА 1966

В книге излагаются основные принципы синтеза полиолефинов (полипропилен, полиэтилен) и наиболее важные их свойства, оказывающие влияние на процесс получения полиолефиновых волокон.

Описываются реологические характеристики расплавов полимеров, процессы формования волокна, вытягивания и термофиксаци нити. Рассматриваются свойства, пути модификации и возможные области применения полиолефиновых волокон.

Книга рассчитана на научных и инженерно-технических работников промышленности химических волокон и смежных отраслей промышленности, связанных с применением химических волокон. Она может также служить пособием для студентов химико-технологических и текстильных вузов.

Предисловие	5
Введение	7
Глава I. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ	12
Получение полиолефинов	12
Исходное сырье и способы его получения	12
Синтез полиолефинов методом радикальной полимеризации	16
Синтез полиолефинов методом ионной полимеризации на комплексных катализаторах	20
Синтез полиолефинов методом ионной полимеризации на окисных катализаторах	33
Структура и свойства полиолефинов	37
Структура макромолекул и полимеров	37
Физические и физико-механические свойства полиолефинов	48
Литература	59
Глава II. ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ	63
Термическая деструкция и стабилизация	63
Термоокислительная деструкция и стабилизация	67
Фотохимическая деструкция и стабилизация	77
Действие излучений высокой частоты	84
Литература	86
Глава III. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ТЕЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКНА ИЗ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ	88
Основные закономерности течения расплавов полимеров	89
Псевдопластическое течение расплавов полимеров	93
Вязко-эластические свойства расплавов полиолефинов	114
Формование волокон из расплавов полимеров (основные реологические закономерности)	120
Течение расплавов в каналах отверстий фильеры	120
Расширение потока расплава после выхода из канала фильеры	127
Зона вытягивания и образования волокна	131
Движение затвердевшего волокна	142
Литература	143
Глава IV. ФОРМОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН	146
Требования к полиолефинам	146
Формование волокон из расплавов полиолефинов	151
Формование моноволокна	163
Изменение физико-химических свойств полиолефинов при формовании волокон	165
Формование волокон из растворов полиолефинов	169
Литература	172

<i>Глава V. ВЫТЯГИВАНИЕ И ОТДЕЛКА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН</i>	174
Физико-химические основы деформации волокон из кристаллических полиолефинов	174
Термофиксация полиолефиновых волокон	186
Вытягивание филаментной нити	189
Вытягивание нитей для получения штапельного полипропиленового волокна	192
Вытягивание моноволокна	194
<i>Литература</i>	194
<i>Глава VI. СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН</i>	196
Свойства полиолефиновых волокон	196
Физические свойства полиолефиновых волокон	199
Механические свойства полиолефиновых волокон	202
Термо-механические свойства полиолефиновых волокон (теплостойкость и термостойкость)	211
Физико-химические свойства полиолефиновых волокон	215
Крашение полиолефиновых волокон	218
Области применения полиолефиновых волокон	220
<i>Литература</i>	223
<i>Глава VII. МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН</i>	225
Модификация методом привитой полимеризации	225
Радикационная привитая полимеризация	227
Привитая полимеризация, основанная на предварительном окислении полиолефинов	239
Привитая полимеризация, основанная на реакции передачи цепи	245
Получение привитых полиолефиновых волокон без предварительной активации полимеров	247
Свойства полиолефиновых волокон, модифицированных методом привитой полимеризации	249
Структурирование полиолефинов	258
Получение волокон из смесей полимеров	263
<i>Литература</i>	267

Среди полимерных материалов большого внимания заслуживает стереорегулярный полипропилен и линейный полиэтилен. Широкая сырьевая база (этилен, пропилен), разработка новых методов синтеза регулярных полимеров, ценный комплекс физико-механических свойств полиолефинов определяют благоприятные технико-экономические предпосылки для развития их производства и применения полученных на их основе разнообразных изделий в различных отраслях народного хозяйства.

Полиолефины, особенно полипропилен, относятся к потенциально возможным источникам сырья для производства синтетических волокон. В течение последних лет ведущие фирмы Европы, США и Японии, производящие химические волокна, проявляют большой интерес к полипропиленовому волокну. Многие фирмы организовали опытное производство полипропиленового волокна и полиэтиленового моноволокна.

Возможность широкого развития производства полиолефиновых волокон определяется изысканием путей их рационального использования для технических целей и для производства товаров народного потребления.

В связи с большим интересом к полиолефиновым волокнам вполне целесообразно и своевременно издание книги, посвященной этим волокнам.

В предлагаемой вниманию читателей книге рассмотрены способы синтеза и некоторые свойства полиолефинов, принципы получения волокна, а также физико-механические свойства и модификация полиолефиновых волокон.

По физико-химическим свойствам полиолефинов, особенно полиэтилена, имеется обширная научно-техническая литература. В данной книге авторы считали целесообразным уделить основное внимание рассмотрению только тех свойств, которые тесно связаны с процессом получения и свойствами волокна. К ним относятся деструкция и стабилизация полиолефинов, закономерности течения расплавов полимеров и физическая структура полиолефинов. Полиолефиновым волокнам присущи

существенные недостатки, поэтому в книге излагаются намеченные пути модификации свойств волокон этой группы.

В главах, посвященных получению волокон, рассматриваются некоторые теоретические предпосылки процесса формирования волокна, методы формирования, вытягивания, текстильной подготовки и термофиксации волокон.

Книга не лишена недостатков, и авторы заранее выражают благодарность читателям, которые выскажут свои критические замечания.

Главы I, II, IV и V написаны М. П. Зверевым; введение, главы III, VI и VII — А. А. Конкиным.

Авторы выражают благодарность докт. техн. наук К. Е. Перепелкину, канд. техн. наук Т. В. Дружининой, канд. хим. наук А. Я. Малкину и А. Р. Гантмахер за ряд полезных советов, учтенных авторами при работе над книгой.

Авторы

Производство химических волокон развивается в течение последних лет чрезвычайно бурными темпами. За пять лет (1958—1963 гг.) мировое производство химических волокон увеличилось на 63,5% и в 1963 г. составило 4404 тыс. т. В балансе текстильного сырья эти волокна занимают второе место (после хлопка). Объем производства химических волокон в 1964 г. составил 5576 тыс. т, а в 1965 г. предполагалось выработать 6341 тыс. т, в том числе синтетических волокон 2343 тыс. т.

Среди химических волокон по-прежнему преобладающее положение занимают искусственные волокна, на долю которых приходится 70% продукции. Однако темпы роста производства синтетических волокон значительно опережают темпы роста производства искусственных волокон. Так, за период 1958—1965 гг. производство искусственных волокон возросло в 1,35 раза, а синтетических в 3,2 раза. В отдельных странах в течение последних лет ежегодное увеличение производства синтетических волокон составляло 20—25%. Особенно бурно эта отрасль промышленности развивается в США, Японии, Англии и ФРГ. Уже в 1964 г. производство синтетических волокон в США составляло 49,5% от общей выработки химических волокон, в Японии — 38%, в Англии — 34,8%, в ФРГ — 32%. Объем производства химических волокон в ведущих капиталистических странах за 1964 г. показан в табл. 1.

В СССР производство химических волокон особенно быстрыми темпами начало развиваться после майского Пленума ЦК КПСС (1958 г.). За семь лет (1958—1965 гг.) объем производства химических волокон возрос в 2,5 раза, в том числе синтетических волокон в 6 раз, и в 1965 г. составил 407,8 тыс. т. За этот период введены в строй новые крупные заводы: Балаковский, Энгельский, Саратовский, Курский, Светлогорский, Кировоградский, Даугавпилский и др. Значительно расширены мощности действующих предприятий. Среднегодовые темпы прироста химических волокон составляют 13,6%, а синтетических — 29,5%.

ТАБЛИЦА 1

Производство химических волокон в ведущих капиталистических странах за 1964 г. (в тыс. т)

Страны	Производство химических волокон	
	общее	в том числе синтетических
США	1287,6	638,1
Япония	858	341,8
ФРГ	432,2	138,8
Англия	367,3	126,4
Италия	313,7	100,2
Франция	239,2	92,6

XXIII съезд КПСС наметил на пятилетие (1965—1970 гг.) широкую программу создания материально-технической базы коммунизма в нашей стране. В текущей пятилетке предусматривается увеличение объема производства химических волокон в 2 раза с доведением в 1970 г. выпуска волокон до 780—830 тыс. т. Как и в предыдущем семилетии, намечено преимущественное развитие производства синтетических волокон. За 5 лет предполагается увеличить производство синтетических волокон в 3 раза, при этом удельный вес их в общем объеме производства химических волокон возрастет с 19% в 1965 г. до 33% в 1970 г. Применение химических волокон для производства товаров народного потребления увеличится в 1,9 раза.

Следует отметить все возрастающее использование химических волокон для технических целей. Основным потребителем технического волокна (примерно 85%) является шинная промышленность. Синтетические волокна с успехом применяются для производства рыболовных сетей, разнообразных резино-технических изделий, в качестве фильтровальных и электроизоляционных материалов, для изготовления спецодежды, технических сукон, крученых изделий и др. За последнее время значительно расширяется применение в различных отраслях техники волокон, обладающих специфическими свойствами. Большое внимание уделяется получению армированных пластиков с применением химических волокон, ионообменных тканей и волокон, обладающих бактерицидными свойствами, негорючих и термостойких волокон и др.

Дальнейшие исследования в области волокнообразующих полимерных материалов развиваются преимущественно в направлении модификации свойств и синтеза новых полимеров.

Наиболее перспективными являются физические, химические и термо-механические методы модификации полимеров и волокон, дающие возможность на основе доступного сырья (мономеров и полимеров) получать по существу новые типы волокон. Регулирование тонкой физической структуры в процессе переработки полимера привело к созданию высокопрочного вискозного корда, полинозного волокна, высокопрочного медноаммиачного и ацетатного волокон. Структура, создаваемая в процессе формования, оказывает большое влияние также на свойства синтетических волокон (полипропиленовое, капроновое и др.). Получение волокон из смесей или «сплавов» полимеров относится к одному из перспективных физических методов модификации свойств волокон.

К химическим методам модификации полимеров и волокон относятся методы привитой полимеризации, блокполимеризации, а также сополимеризации. Сополимеры уже давно применяются в технологической практике. Синтезу блок- и особенно привитых сополимеров начали уделять большое внимание в последние годы. Этот метод используется для получения волокон, обладающих специальными свойствами (негорючими, ионообменными, бактерицидными и др.).

Термо-механические методы модификации основаны на тепловой и механической обработке волокон, полученных из термопластичных полимеров. Изготовленные таким образом высокоэластические (типа эластик) и высокообъемные нити являются новым видом сырья, используемого в текстильной промышленности для получения разнообразных товаров широкого потребления.

Интенсивные исследования проводятся по синтезу новых волокнообразующих полимеров и получению волокон. Особенно большая потребность испытывается в термостойких и теплоустойчивых волокнах.

Из огромного числа новых волокнообразующих полимеров только немногие находят практическое применение для производства синтетических волокон. К перспективным типам синтетических волокон, появившимся за последние годы, относятся термостойкое и теплоустойчивое полиамидное волокно НТ-1, высокоэластические каучукоподобные волокна, известные под названием спандекс-волокон, и полипропиленовое волокно. Эти волокна производятся в опытно и полупромышленном масштабах.

Производство полиолефиновых волокон имеет благоприятные технико-экономические предпосылки. Сырьевая база (этилен, пропилен) для производства этих волокон по существу является неограниченной, процесс получения волокна крайне

ТАБЛИЦА 2

Объем производства полиолефинов
в ведущих капиталистических странах в 1964 г.
(в тыс. т)

Страны	Полиолефины		Полипропилен
	всего	полиэтилен низкого давлени- я	
США	1308	887	122
Япония	329	—	39
ФРГ	242	—	—
Англия	237	—	—
Италия	—	140	—

прост; волокна характеризуются достаточно высокими физико-химическими показателями. Среди синтетических волокон полипропиленовое волокно должно быть одним из самых дешевых.

Для изготовления полиолефиновых волокон могут быть применены полиэтилен высокого, среднего и низкого давления, изотактический полипропилен, сополимеры этилена и пропилена, поли-4-метил-пентил-1, изотактический полистирол. Однако в полупромышленном масштабе вырабатывается только полиэтиленовое и полипропиленовое волокно. Для других полиолефинов показана принципиальная возможность получения волокна, но целесообразность практического использования этих полимеров пока не ясна, так как в одних случаях исходные мономеры имеют относительно высокую стоимость, а полученные из соответствующих полимеров волокна не обладают заметным преимуществом перед пропиленовым волокном, в других случаях получают волокна недостаточно высокого качества.

Исходным сырьем для получения полиолефиновых волокон служит полиэтилен низкого и высокого давления и изотактический полипропилен. За короткий срок во многих странах освоено производство изотактического полипропилена и линейного полиэтилена (табл. 2).

В нашей стране полиэтилен высокого и низкого давления производится в больших количествах, а полипропилен в опытно-промышленном масштабе, но в ближайшее время намечен пуск промышленного производства полипропилена.

Волокно из разветвленного полиэтилена (полученного при высоком давлении) начали вырабатывать около 20 лет тому

назад. Вследствие наличия разветвлений в цепи, снижающих степень кристалличности полимера, волокно из этого полимера обладает сравнительно невысокими механическими показателями, поэтому объемы его производства невелики. В связи с разработкой Циглером и Натта новых каталитических систем цепной полимеризации стало возможным получение линейного полиэтилена, используемого для получения волокон. Волокно из линейного полиэтилена (полученного при низком давлении) в отличие от волокна из разветвленного полимера имеет большую прочность и не уступает по этому показателю большинству синтетических волокон.

Полиэтиленовое волокно вырабатывается во многих странах. Его получают исключительно в виде моноволокна (жилки) диаметром 0,2—0,8 мм. В последнее время показана также возможность получения филаментного и штапельного полиэтиленового волокна.

С момента разработки метода синтеза изотактического полипропилена и организации его производства большинство ведущих фирм начало проводить исследования по получению волокна на его основе. В настоящее время полипропиленовое волокно во многих странах вырабатывается в полупромышленном масштабе. Так, например, в Италии за первое полугодие 1963 г. было выпущено 1982 т, а во втором полугодии 1964 г.—2912 т полипропиленового волокна. В США за 1963 г. выработано 11,6 тыс. т, в Японии 11,7 тыс. т (в том числе около 5 тыс. т полиэтиленового) полиолефиновых волокон.

Полипропиленовое волокно вырабатывается в широком ассортименте: моноволокно, филаментные нити и штапельное волокно. Моноволокно обычно имеет диаметр 0,2—0,8 мм, филаментные нити выпускают с метрическим номером, изменяющимся в пределах от 0,6 до 150, и штапельное волокно с метрическим номером от 600 до 6000. В 1962 г. в США полипропиленовое волокно в основном потреблялось в виде моноволокна; в Италии, видимо, в сравнительно больших количествах выпускается штапельное волокно.

В настоящее время в СССР и за рубежом проводятся научно-исследовательские работы по дальнейшему усовершенствованию технологического процесса получения полиолефиновых волокон, выявляются рациональные пути использования нового вида волокна для технических целей и для изготовления изделий широкого потребления. Это является необходимой предпосылкой для создания крупного промышленного производства полиолефиновых волокон.

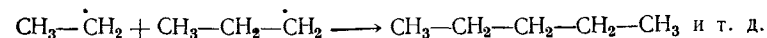
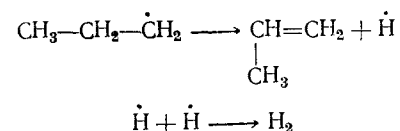
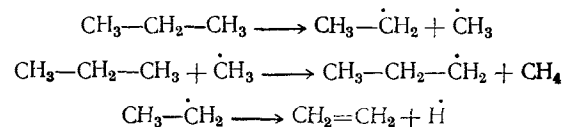
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ

На основе разработанных в последние годы новых каталитических систем цепной полимеризации получены кристаллические волокнообразующие полимеры, использование которых расширяет ассортимент синтетических волокон. Из синтезированных полиолефинов промышленное применение находят полиэтилен и изотактический полипропилен. Это объясняется не только широкими возможностями использования волокон из этих полимеров, но также доступностью исходного сырья.

Получение полиолефинов

ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ И СПОСОБЫ
ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Исходным сырьем для синтеза полиолефинов служат непредельные углеводороды — этилен, пропилен, бутилен и другие высшие олефины, получающиеся при термической переработке нефти, а также переработке природного газа. Выход олефинов существенно зависит от условий проведения процесса. Максимальное количество олефинов образуется при термическом крекинге нефти, сущность которого заключается в расщеплении высших углеводородов на углеводороды с меньшим молекулярным весом. Процесс проводится при температуре 450—550 °C и давлении 5—50 ат. Он сопровождается разложением высших углеводородов с образованием свободных радикалов. Поэтому наряду с деструкцией происходит рекомбинация свободных радикалов и получают продукты более сложного строения. Например, при крекинге пропана получается пропилен, этилен, метан и высшие углеводороды¹:



В табл. 3 приведен состав газов, получающихся при парофазном и жидкофазном крекинге, а также при пиролизе нефти, который осуществляется при 600—700 °C.

ТАБЛИЦА 3

Состав газов крекинга и пиролиза нефтепродуктов
(в объемн. %)

Вещества	Крекинг		Пиролиз
	жидкофазный	парофазный	
Водород	6,0	8,0	15,0
Метан	30,5	31,0	45,0
Этилен	4,5	12,5	17,0
Этан	18,0	14,0	7,0
Пропилен	7,5	15,0	8,0
Пропан	15,0	6,5	1,0
Бутилены	6,0	6,0	2,8
n-Бутан	6,0	2,0	0,7
Бутадиен	—	—	1,5
Высшие углеводороды	6,5	5,0	2,0

В условиях жидкофазного крекинга (450—480 °C) образуется 5—6 вес. % газов. При парофазном крекинге (500—550 °C) выход газообразных продуктов составляет около 25 вес. %.

Таким образом, из 1 т продуктов переработки нефти при жидкофазном крекинге получается около 2,5 кг этилена, 4 кг пропилена; при парофазном крекинге выход этих продуктов соответственно составит около 30 кг и 37 кг.

Олефины широко применяются не только для получения полимеров, но также для синтеза производных олефинов: дихлорэтана, этиленгликоля, изопропилового спирта, ацетона, нитрила акриловой кислоты и многих других соединений, которые имеют большое значение. В связи с этим намечается расширение производства этих мономеров путем крекинга природного газа и парафинов, получающихся при крекинге нефтяных продуктов. Особенно перспективным направлением является каталитический крекинг (дегидрогенизация) этана, пропана, бутана. В качестве катализатора при этом используют платину или

палладий, нанесенные на окись алюминия. Реакцию проводят при 500—600 °С. Выход олефинов составляет 90—95%.

Процессу выделения олефинов из газов крекинга или пиролиза предшествует удаление влаги, серусодержащих веществ, соединений ацетилена и кислорода, содержание которых может быть до 5—6%. Кроме того, в присутствии влаги затрудняется разделение газов при низких температурах вследствие образования твердых гидратов ($\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др.), которые закупоривают трубопроводы.

Сушка газов обычно осуществляется пропусканием их через NaOH или KOH . Для очистки газов от серусодержащих соединений существуют разнообразные методы. Наибольшее распространение в нефтехимической промышленности получили способы очистки газов моноэтаноламином или фенолятом натрия².

Для очистки от соединений ацетилена и кислорода используют метод неполного каталитического гидрирования водородом, который сопутствует газам крекинга. При этом происходит образование этилена и воды. В качестве катализатора применяют окись хрома и никель (около 95% Cr_2O_3 и 5% Ni) или окись никеля, нанесенную на окись алюминия. Температура реакции и продолжительность контакта газа с катализатором зависят от состава исходного газа (содержания в нем соединений ацетилена, кислорода и водорода). Оптимальная температура реакции 250—300 °С.

На разделение поступает только очищенный от вредных примесей газ. Наиболее распространенным является метод низкотемпературной ректификации. Образовавшиеся при разделении газовой смеси фракции: метан-водородная, этан-этиленовая, пропан-пропиленовая, бутан-бутиленовая — затем снова разделяют на олефины и парафины. Ректификация осуществляется при низкой температуре и под давлением. Если температуры кипения разделяемых парафинов и олефинов близки (например, для бутан-бутиленовой фракции), вместо ректификации применяют другие методы, например метод селективной абсорбции.

Важнейшие физические константы некоторых газов крекинга и пиролиза нефти приведены в табл. 4.

Принципиальная схема разделения газов крекинга или пиролиза показана на рис. 1. Газы, освобожденные от влаги, кислорода, соединений ацетилена и серы, под давлением 40 ат и температуре около -18°C , поступают в метановую колонну 1. В этой колонне получают флегму жидкого метана, используя в качестве охладителя жидкий этилен, поступающий из колонны 3, после его дросселирования с 27 до 1 ат. В колоннах 2 и 3 флегма этана и этилена образуется при охлаждении, создаваемом испарением пропилена или жидкого аммиака. Отделение

ТАБЛИЦА 4

Важнейшие константы некоторых газов

Вещества	Молекулярный вес	Температура кипения °С	Критические точки	
			температура °С	давление атм
Метан	16,04	-161,58	-82,1	45,8
Этилен	28,05	-103,7	+9,9	50,5
Этан	30,0	-88,63	+32,3	48,2
Пропилен	42,08	-47,75	+91,8	45,6
Пропан	44,09	-42,06	+96,8	42,0
Бутилен-1	56,10	-6,25	+146,40	39,7
n-Бутан	58,12	-0,50	+152,0	37,5

пропилена от пропана проводится обычно на двух колоннах³, так как для получения пропилена с чистотой 99% и выше требуется колонна высотой не менее 43 м.

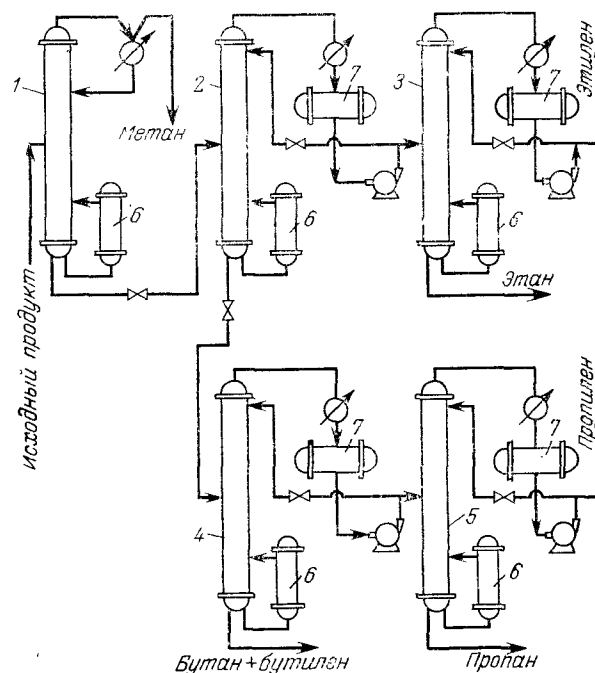


Рис. 1. Схема разделения нефтяного газа:

1—метановая колонна; 2—колонна выделения этан-этиленовой фракции; 3—колонна выделения этилена; 4—колонна выделения пропан-пропиленовой фракции; 5—колонна выделения пропилена; 6—куб колонны; 7—дефлегматор.

ний предел температуры ограничен температурой плавления кристаллов полиэтилена 105—110 °С. Кроме того, по мере снижения температуры уменьшается скорость реакции.

Влияние давления на величину молекулярного веса при постоянной температуре можно иллюстрировать следующими данными⁶:

Давление, ат	520	1100	1500	2000
Молекулярный вес полиэтилена	2000	3000	15 000	20 000

Для получения полимера с высоким молекулярным весом необходимо, чтобы содержание кислорода по возможности было низким (нижний предел его обуславливается скоростью реакции). Полимер, пригодный для формования волокна, получается при содержании в этилене от 0,02 до 0,1% кислорода. При более высоком содержании кислорода в мономере понижается молекулярный вес полимера и ухудшаются его диэлектрические свойства⁷; содержание альдегида и ацетилена должно быть не выше 0,05 и 0,001% соответственно.

Процесс полимеризации этилена сопровождается значительным тепловым эффектом, который составляет, по данным Хопфа и Керна⁸, около 860 кал/г полимера. При плохом отводе тепла возможны местные перегревы, приводящие к взрыву.

Полипропилен также можно синтезировать по методу радикальной полимеризации при высоком давлении и 130—200 °С, используя в качестве инициатора гидроперекись ди-трет-бутила⁹. Однако полимер имеет небольшой молекулярный вес и вследствие этого не может быть использован для получения пластмасс и волокон. Повышение давления, так же как и в случае полиэтилена, способствует увеличению скорости полимеризации и молекулярного веса полипропилена:

Давление, ат	700	1400	2100	2800
Скорость полимеризации, %/ч	1,5	1,4	4,2	5,0
Молекулярный вес (среднечисловой)	668	737	888	1070

Н. С. Епиколопан с сотр.¹⁰ синтезировал изотактический полипропилен радикальным методом при давлении 7000 ат и 100—200 °С, используя в качестве инициатора динитрил азоизомаляной кислоты или перекись бензоила. Полимер содержал около 50% изотактического полипропилена; молекулярный вес полимера составлял 900.

Технологическая схема получения полиэтилена высокого давления (ПВД). На рис. 2 представлена схема процесса. Этилен, содержащий 0,02—0,1% кислорода, из газгольдера 1 всасывается компрессором 2, в котором сжимается до 300 ат. Из ком-

прессора 2 газовая смесь через маслоотделитель 3 направляется на вторую ступень сжатия 4, где она компримируется до 2000 ат. Под этим давлением, пройдя через маслоотделитель 5, этиленкислородная смесь поступает на полимеризацию в реактор 6, который представляет собой змеевик с внутренним диаметром 10—16 мм и длиной 80—100 м. Для лучшего стекания

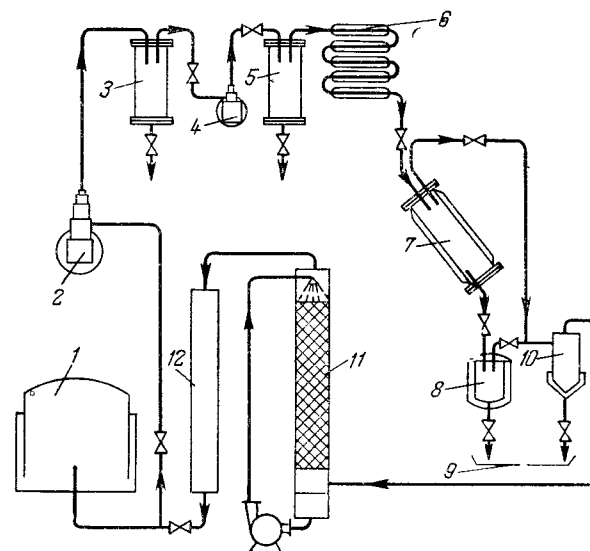


Рис. 2. Схема получения полиэтилена высокого давления: 1—газгольдер; 2—компрессор низкого давления; 3, 5—маслоотделители; 4—компрессор высокого давления; 6—реактор; 7—сепаратор высокого давления; 8—сепаратор низкого давления; 9—ванна; 10—центробежный отделитель; 11—скруббер; 12—осушительная колонна.

полимера нижняя часть змеевика расширена до 20 мм. Обогрев реактора осуществляется по зонам при температуре от 200 до 130 °С. После реактора полиэтилен направляется в сепаратор высокого давления 7, в котором поддерживается температура 130 °С. В сепараторе 7 давление снижается до 200 ат.

Из сепаратора 7 полиэтилен поступает в сепаратор 8, в котором давление снижается с 200 до 2 ат. Из сепаратора 8 полиэтилен, находящийся в вязко-текучем состоянии, поступает в ванну 9, в которой застывает в виде пластин. Газы из сепаратора 7 и 8 совместно направляются в центробежный отделитель 10, из которого этилен поступает на щелочную промывку в скруббер 11 и осушительную колонну 12, после чего он смешивается со свежим этиленом. В скруббере удаляется формальдегид, образующийся вследствие окисления этилена. Продол-

жительность пребывания компонентов в реакционном пространстве составляет около 4 мин. За это время примерно 10% этилена превращается в полимер.

Обычно полиэтилен получается белого цвета. Если увеличить степень полимеризации, то полиэтилен вследствие его деструкции получается окрашенным.

Для получения 1000 кг ПВД расходуется следующее количество продуктов: 1050 кг (или 840 м³) этилена; 5—10 кг (или 3,5—7 м³) кислорода. Полиэтилен высокого давления имеет молекулярный вес от 40 000 до 60 000 и температуру плавления⁴ 105—110 °С.

ПВД обладает высокими диэлектрическими свойствами, но недостаточно хорошими физико-механическими свойствами (вследствие сравнительно невысокого молекулярного веса полимера и небольшой степени кристалличности), поэтому он используется в основном как электроизоляционный материал.

Для получения полиолефинов с высоким молекулярным весом и кристаллической структурой полимеризацию олефинов необходимо проводить, применяя специальные катализаторы.

СИНТЕЗ ПОЛИОЛЕФИНОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В результате работ Циглера¹¹ и Натта¹² появилась возможность синтезировать линейный полиэтилен, изотактический полипропилен и другие стереорегулярные поли- α -олефины при нормальном давлении и температуре.

Поли- α -олефины, в которых все боковые заместители расположены по одну сторону от плоскости цепи, Натта назвал изотактическими; полимеры, в которых боковые группы, регулярно чередуясь, располагаются попеременно по обеим сторонам макромолекул — синдиотактическими и, наконец, полимеры с беспорядочным расположением боковых групп — атактическими (рис. 3). При полимеризации α -олефинов образуются также стереоблокполимеры, макромолекулы которых построены из атактических и изотактических или атактических и синдиотактических участков.

Состав и структура комплексных катализаторов. Получение линейного полиэтилена и стереорегулярных поли- α -олефинов возможно только при применении специальных катализаторов, состоящих из соединений металлов I—III групп периодической системы элементов, имеющих связь металл—углерод или металл—водород, и соединений металлов переменной валентности IV—VIII групп или окислов металлов.

К числу наиболее важных металлорганических соединений, используемых для этой цели, относятся алкилалюминий, алкилалюминийгалогенид, алкилбериллий и различные галогенидметалл-

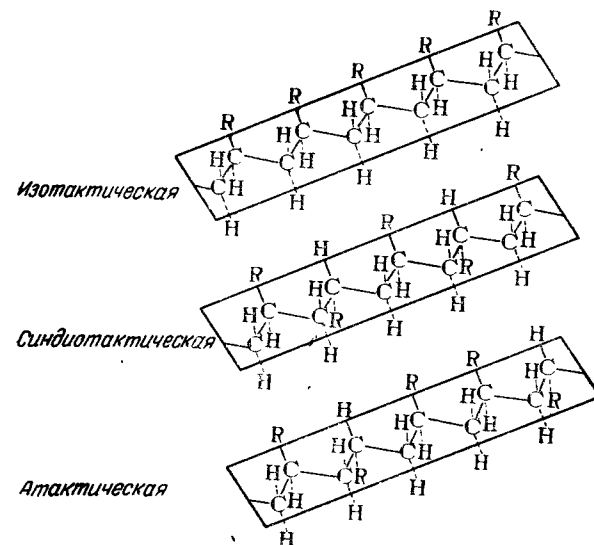
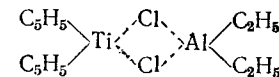


Рис. 3. Плоскостное изображение макромолекул стереорегулярных поли- α -олефинов.

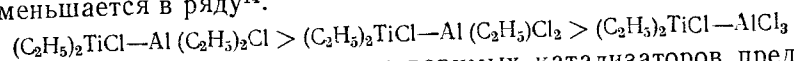
алкилы. Соединения металлов переменной валентности, используемые в качестве компонентов каталитических композиций, включают галогениды, оксигалогениды титана, циркония, ванадия, хрома и др. При смешении различных компонентов с углеводородными растворителями образуются растворимые или нерастворимые комплексные катализаторы. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что растворимый комплекс, полученный из дициклопентадиенилдихлорида титана и диэтилалюминийхлорида, образуется с помощью координационной (мостичной) связи и имеет следующее строение¹³:



Образование таких координационных комплексов возможно потому, что алюминийалкилы и алюминийалкилхлориды являются соединениями, имеющими родство к электрону. Алюминий на четыре валентных орбиты (1s-орбиту и 3p-орбиты) имеет три электрона. Соединения переходных металлов обладают электронодонорными свойствами, так как они имеют на d-орбитах,

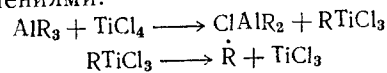
предшествующих валентным *s*- и *p*-орбитам, неспаренные электроны.

Согласно представлениям некоторых исследователей¹³, полученный растворимый катализатор не обладает необходимой каталитической активностью и приобретает ее после введения в координационный комплекс алкильной группы. Активность катализатора зависит также от содержания органических групп в исходных веществах. Так, экспериментально установлено, что каталитическая активность комплексов трехвалентного титана уменьшается в ряду¹⁴:



На основании изучения растворимых катализаторов предполагается, что структуры нерастворимых комплексов и комплексов, выделенных из растворимых катализаторов, аналогичны, причем нерастворимые катализаторы более активны и стереоспецифичны. Очевидно, развитая поверхность способствует сорбции и поляризации α -олефинов в процессе полимеризации.

Механизм полимеризации олефинов на комплексных катализаторах. В настоящее время нет единой точки зрения на механизм полимеризации олефинов на комплексных катализаторах. Представления некоторых исследователей^{15, 16} о радикальном механизме полимеризации олефинов на комплексных катализаторах не подтверждаются. Образование свободных радикалов возможно при распаде нестойких титанорганических соединений, получающихся при алкилировании хлорида титана металлорганическими соединениями:



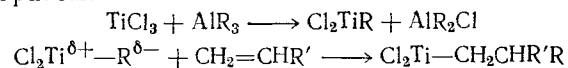
Однако показано¹⁷, что на кинетику процесса полимеризации не оказывают влияние такие добавки, как кумол и изооктан, известные своей способностью дезактивировать свободные радикалы. Кроме того, при нормальных условиях проведения процесса полимеризации α -олефинов невозможно получить стереорегулярные полимеры по радикальному механизму, используя в качестве инициатора вещества, способные распадаться на свободные радикалы.

Исследования по структуре полимеров позволили Натта сделать предположение об анионно-координационном механизме полимеризации олефинов, поскольку для катионной полимеризации вследствие существования ряда стабильных катионов $CH_3^+ < CH_2R^+ < CHR_2^+ < CR_3^+$ (где R—углеводородный радикал) характерен перенос активного центра с конца на внутренние звенья цепи путем передачи гидрид-иона (H^+), так как в этом случае образуется более замещенный, а следовательно, и более

устойчивый катион в середине цепи. При анионной полимеризации ввиду наличия обратного ряда стабильных анионов $CH_3^- > CH_2R^- > CHR_2^- > CR_3^-$ перенос протона из середины на конец цепи маловероятен, так как он сопровождается образованием менее электрофильного внутреннего аниона. Подтверждением анионно-координационного механизма полимеризации олефинов является также природа концевых групп макромолекул¹³. Так, при анионной полимеризации пропилена на катализаторах Циглера—Натта получают винилиденные группы, такие, как $H_2C=C(CH_3)-\dots$. В противоположность этому при катионной полимеризации получают макромолекулы с двойными связями: $CH_3-CH=CH-CH_2-\dots$

Природа активного центра. Относительно природы активного центра комплексных катализаторов и их роли в процессе полимеризации существуют разные представления.

Некоторые исследователи считают¹⁸, что при полимеризации олефинов активным центром является алкилированное соединение титана и присоединение мономера происходит по связи титан—углерод; металлорганическое соединение при этом играет роль алкилирующего агента и не принимает участия в процессе роста цепи. Схема этого процесса может быть представлена следующим образом:

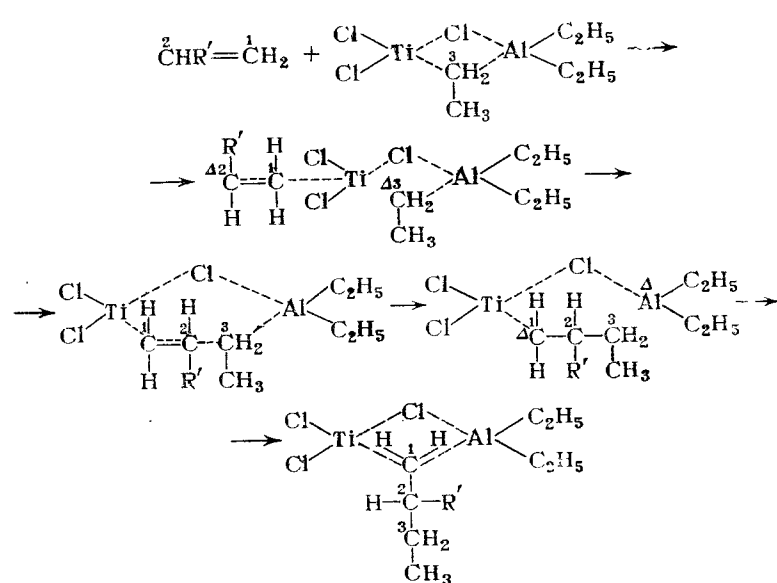


Вывод о роли комплексного катализатора в процессе полимеризации был сделан на основании изучения совместной полимеризации этилена и пропилена; в результате исследований было установлено, что реакционная способность пропилена зависит от природы переходного металла и не зависит от строения металлорганического соединения.

Патат, Синн¹⁹ и Натта²⁰ полагают, что активным центром является биметаллический комплекс с координационными связями; присоединение мономера происходит путем внедрения его по связи титан—углерод. При столкновении молекул мономера с активным комплексом (см. схему на стр. 24)* происходит взаимодействие электрона, образующего π -связь (π -электрон) α -олефина с 3-*d*-электроном титана, в результате которого разрывается связь $Ti-C$ и образуется новая координационная связь между Ti — C . При этом у C и C появляются незначительные остаточные валентности (на схеме они обозначены Δ), при взаимодействии которых образуется координационная связь.

* Для удобства изложения в приведенной схеме атомы углерода перенумерованы.

Вследствие внедрения молекулы мономера между Ti—C происходит ослабление координационной связи активного комплекса, что приводит к разрыву координационной связи между Al и C; при этом у Al и C образуются остаточные валентности. В конечной стадии образуется координационная связь между Al и C. Дальнейшее внедрение молекул мономера в активный комплекс происходит по аналогичной схеме:



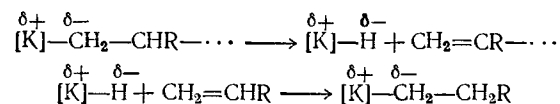
С. С. Медведев с сотр.²¹, изучая кинетику полимеризации этилена на $TiCl_3$ и $Al(C_4H_9)_3$ в присутствии различных мономеров, установили, что скорость полимеризации этилена зависит от природы мономера и изменяется в следующем порядке: бутadiен > изопрен > стирол > изобутилен > α -метилстирол. Авторы пришли к заключению, что наблюдаемое снижение скорости полимеризации этилена обусловлено образованием комплекса исследуемых мономеров с титановой компонентой катализатора, и, следовательно, процесс полимеризации на комплексных катализаторах является не типично анионным, а более сложным, в котором участвует титановая часть катализатора. При этом роль металлалкила сводится не только к восстановлению и алкили-

рованию титановой части катализатора, но и к стабилизации соединения титан—углерод путем образования координационной связи титан—углерод—алюминий (алкилированные соединения титана низших валентностей нестабильны).

Таким образом, в распоряжении исследователей не имеется прямых экспериментальных данных, на основании которых можно сделать вывод о природе активного центра. Результаты многих работ позволяют сделать заключение только о том, что мономер присоединяется к металлу переменной валентности, который образует комплекс с металлоорганическим соединением.

Передача и обрыв цепи. В результате изучения влияния концентрации мономера и катализатора, а также температуры на молекулярные веса полученных полимеров предполагают²⁰ следующий механизм передачи и обрыва макромолекулярной цепи.

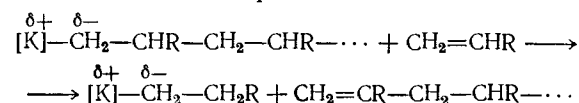
Передача гидрид-иона с последующим реалкилированием мономера:



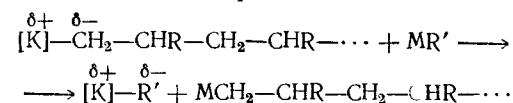
Примечание. Каталитический комплекс, состоящий из металлоорганического соединения и соли металла переменной валентности, обозначен в этих реакциях через [K].

Эта реакция аналогична термическому расщеплению металлалкилов на гидрид и олефин и, по мнению Циглера²², не имеет большого значения при низких температурах.

Передача цепи на мономер:



Передача цепи на металлоорганическое соединение:



В этой реакции может участвовать избыток металлоорганического соединения, использованного при приготовлении катализатора. Передача цепи может происходить на галогенид титана, однако механизм этой реакции не установлен.

При полимеризации полиолефинов на комплексных катализаторах происходит дезактивация активных центров, которая приводит к прекращению роста цепи. Дезактивация активных центров может происходить в результате взаимодействия с

имеющимися в мономере или растворителе примесями. Полимеризация прекращается также, если доступ к катализатору блокируется осаждением на нем тонкого слоя нерастворимого полимера или если полимер утрачивает способность к десорбции с поверхности катализатора.

Регулирование молекулярного веса. Регулирование молекулярного веса при полимеризации олефинов имеет большое практическое значение в связи с переработкой полимера в волокна. Молекулярный вес полиолефинов в процессе полимеризации можно регулировать триэтиламином, производными мочевины, сероуглеродом, водородом^{20, 23}. Наиболее эффективным агентом передачи цепи при полимеризации олефинов является водород²⁰:



Изменение молекулярного веса полиолефинов в присутствии водорода определяется уравнением:

$$\text{СП} = \frac{1}{B\sqrt{C_{\text{H}_2}}}$$

где СП — степень полимеризации;

B — константа;

C_{H_2} — концентрация водорода.

При постоянных условиях проведения реакции полимеризации олефинов молекулярный вес полимера понижается при повышении количества соединений металла переменной валентности. Изменение температуры и парциального давления мономера не оказывает существенного влияния на величину молекулярного веса полиолефина. Экспериментально установлено²⁰, что молекулярный вес полипропилена зависит от концентрации триэтилалюминия. Эта зависимость при постоянном количестве треххлористого титана выражается уравнением:

$$\frac{1}{\text{СП}} = A + \frac{K_c\sqrt{C_{\text{Al}}}}{K_p m}$$

где A — постоянная процесса обрыва молекулярных цепей, не зависящая от концентрации триэтилалюминия;

K_c — константа скорости обрыва цепи, зависящая от концентрации триэтилалюминия;

C_{Al} — концентрация триэтилалюминия;

K_p — константа скорости роста цепи;

m — концентрация мономера.

Влияние природы катализатора на структуру полимера. При полимеризации олефинов на комплексных катализаторах образуются полимеры, имеющие линейное или стереорегулярное

строение. Установлено существенное влияние природы катализатора, а также его структуры на образование полимера. Так, на катализаторах Циглера $[\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ при полимеризации этилена получается линейный высококристаллический полимер; однако эти катализаторы мало пригодны при полимеризации пропилена и других α -олефинов, так как получается полимер с высоким содержанием атактических структур. Изотактический кристаллический полипропилен образуется, если в качестве катализаторов применяются хлориды титана и ванадия низких валентностей, а также металлорганические соединения, металлы которых имеют небольшой ионный радиус и способны к образованию прочных комплексов²⁴. В работе²⁵ отмечается высокая стереоспецифичность катализаторов $\alpha\text{-TiCl}_3-\text{AlR}_2\text{X}$ и $\text{VCl}_3-\text{AlR}_2\text{X}$ (X-галогид) при полимеризации пропилена; установлено также, что в присутствии этих катализаторов при температуре полимеризации ниже 0°C наряду с полипропиленом изотактической структуры образуется полипропилен синдиотактической структуры с температурой плавления примерно на 10°C выше, чем температура плавления пропилена изотактической структуры. Характерно, что стереоспецифичность при полимеризации пропилена в полимер синдиотактической структуры не связана с наличием гетерогенной фазы в системе, в которой протекает полимеризация. Напротив, это условие, как об этом указывалось выше, существенно при полимеризации пропилена в полимер изотактической структуры²⁶.

На стереоспецифичность реакции полимеризации кроме химического состава катализатора оказывает влияние также кристаллическая структура переходного металла катализаторов Циглер—Натта²⁴. Так, при использовании устойчивой фиолетовой α -формы треххлористого титана образуется полимер, обладающий более высокой степенью кристалличности, чем в присутствии метастабильной коричневой β -формы.

Влияние рассмотренных факторов на выход кристаллического полимера видно из табл. 6.

При наличии в катализаторе или мономере примесей (эфиров), которые конкурируют с галогенидом металла в реакции с металлорганическим соединением, понижается выход стереорегулярного полимера. Повышение температуры реакции полимеризации также способствует снижению выхода кристаллического полипропилена.

При полимеризации α -олефинов в присутствии стереоспецифических катализаторов кроме атактического полимера, экстрагируемого эфиром, образуются стереоблокполимеры, которые выделяются последовательным экстрагированием поли- α -олефинов различными растворителями²⁷ (табл. 7).

ТАБЛИЦА 6

Влияние химической природы и структуры комплексных катализаторов на выход стереорегуляторного полипропилена

Катализатор	Ионный радиус металла в металлорганическом соединении Å	Выход кристаллического полимера %
TiCl ₂ —Al(C ₂ H ₅) ₃	0,51	80—90
TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₃	0,51	85
α TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₃	0,51	40—50
β TiCl ₃ —Be(C ₂ H ₅) ₂	0,35	94—96
α TiCl ₃ —Mg(C ₂ H ₅) ₂	0,66	78—85
α TiCl ₃ —Zn(C ₂ H ₅) ₂	0,74	30—40
TiCl ₄ —Al(C ₂ H ₅) ₃	0,51	48
VCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₃	0,51	73
VCl ₄ —Al(C ₂ H ₅) ₃	0,51	48

ТАБЛИЦА 7

Влияние природы катализатора на фракционный состав полипропилена

Катализатор	Фракция, растворимая									Нерастворимый остаток				
	в эфире		в <i>n</i> -гексане		в <i>n</i> -гептане		в <i>n</i> -октане		%	[η]	степень кристалличности, %			
	%	[η]	%	[η]	%	[η]	%	[η]						
TiCl ₄ —Al(C ₂ H ₅) ₃	45,3	0,70	9,3	1,10	25	10,2	0,92	41	35,2	3,10	60	—	—	—
TiCl ₃ —Al(C ₂ H ₅) ₃	8,0	0,42	4,0	0,52	32	3,3	0,65	52	34,2	1,30	64	50,5	3,00	66
TiCl ₃ —Be(C ₂ H ₅) ₂	3,5	0,31	1,6	0,35	32	0,8	0,29	53	29,7	1,50	65	64,4	2,30	70

В литературе отсутствуют данные о пространственной ориентации полимерной цепи при полимеризации α-олефинов. Для сохранения пространственной конфигурации растущей макромолекулы существенное значение имеет не только ориентация мо-

лекулы мономера при достижении ею катализатора, но и поведение катализатора, который должен также препятствовать рацемизации полимерной цепи при присоединении очередного звена. Ульцман²⁸ предположил, что при полимеризации пропилена метильная группа в конечном звене молекулы полимера координирует с атомом хлора, принадлежащим каталитическому комплексу, и таким образом поддерживается конфигурация во время присоединения следующей молекулы. Фурукава и Цурута²⁹ предположили, что водородная связь, обеспечивающая стереоспецифичность реакции, образуется между α-углеродным атомом конечного звена молекулы полимера и атомом алюминия каталитического комплекса. Однако результаты опытов, подтверждающие или опровергающие эти предположения, не приводятся.

Получение сополимеров на основе олефинов. На комплексных катализаторах кроме полимеров получают волокнообразующие сополимеры на основе олефинов. В качестве второго компонента используются олефины или другие виниловые соединения. Среди синтезированных сополимеров наибольший интерес для получения волокон представляют сополимеры этилена и пропилена, а также этилена и бутилена^{30, 31}. Количество второго компонента в полимере должно быть не более 7—10%. При большем содержании второго компонента образующиеся сополимеры обладают свойствами эластомеров, так как при совместной полимеризации происходит нарушение регулярного строения макромолекул. При совместной полимеризации на катализаторах Циглера—Натта, в отличие от свободнорадикального иницирования, константы скоростей сополимеризации зависят от химической природы комплексных катализаторов (см. табл. 8). В этом случае неоднородность по составу для одних и тех же пар мономеров определяется каталитическим комплексом. Наи-

ТАБЛИЦА 8

Влияние состава катализатора на константы скорости сополимеризации этилена и пропилена³²

Катализатор	α C ₂ H ₄	β C ₃ H ₆
Al(C ₆ H ₁₃) ₃ —VCl ₂	17,95	0,065
Al(C ₆ H ₁₃) ₃ —VCl ₄	7,08	0,088
Al(C ₆ H ₁₃) ₃ —VCl ₃	5,61	0,145
Al(C ₆ H ₁₃) ₃ —TiCl ₄	33,36	0,032
Al(C ₆ H ₁₃) ₃ —TiCl ₃	15,72	0,100

более однородным по составу является сополимер, полученный на комплексном катализаторе $Al(C_6H_{13})_3-VCl_3$.

Совместная полимеризация олефинов, а также полимеризация пропилена осуществляются на том же самом оборудовании, которое применяется при полимеризации этилена на комплексных катализаторах.

Получение стереоблоксополимеров (полиалломеров) на основе олефинов. При анионно-координационной полимеризации образуются так называемые «живые полимеры» с большой продолжительностью жизни растущей макромолекулы*. Это дает возможность проводить блоксополимеризацию путем замены одного мономера двумя или большим числом мономеров, обладающих такой же степенью кристалличности, которой характеризуются гомополимеры олефинов. Полученные стереоблоксополимеры называют полиалломерами для того, чтобы отличить этот класс полимеров от гомополимеров и сополимеров. Эти новые полимеры представляют собой пример алломеризма в химии полимеров, т. е. способность сохранять кристаллическую структуру при изменении химического состава полимера. Полиалломеры существенно отличаются по свойствам от смесей полиэтилена и полипропилена, а также от вырабатываемых в промышленных масштабах сополимеров, синтезированных из этих мономеров³³. Полимерные цепи полиалломеров состоят из сегментов гомополимеров каждого из использованных мономеров. Сегменты характеризуются степенью упорядоченности, которая наблюдается только у соответствующих молекул гомополимеров. В настоящее время синтезированы пропиленэтиленовые полиалломеры, которые сочетают в себе свойства линейного полиэтилена и изотактического полипропилена. Пропиленэтиленовые полиалломеры характеризуются лучшими по сравнению с изотактическим полипропиленом морозостойкостью и ударной вязкостью. Переработка полиалломеров в изделия осуществляется значительно легче, чем переработка линейного полиэтилена. Исследования в области получения полиалломеров на основе олефинов представляют интерес не только для промышленности пластических масс, но и химических волокон.

Технология получения полиолефинов на комплексных катализаторах. Несмотря на то что многие вопросы, связанные с механизмом полимеризации олефинов на комплексных катализаторах Циглера—Натта, в настоящее время недостаточно выяс-

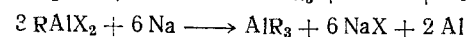
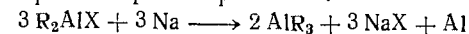
* Образование «живых полимеров» характерно только для анионной полимеризации. При радикальной и катионной полимеризации образуются «мертвые полимеры» вследствие рекомбинации и диспропорционирования, а также внутримолекулярной передачи протона и образования ковалентной связи между противоионами.

нены, производство полиолефинов периодическим, а также непрерывным методами уже освоено в промышленных условиях. Полиэтилен и полипропилен на комплексных катализаторах получают при низком давлении (3—6 ат) и 60—80 °С. Для осуществления процесса не требуется сложная аппаратура и компрессорное оборудование, но необходимо синтезировать катализатор, очистить полимер от остатков катализатора и регенерировать растворители.

Полимеризация этилена проводится в среде предельных углеводородов, например *n*-гептана, в присутствии триэтилалюминия и четыреххлористого титана.

Высокая степень стереоспецифической полимеризации пропилена наблюдается в присутствии каталитической системы, полученной при перемешивании тонкоизмельченного $TiCl_3$ (0,08 моль) с раствором диэтилалюминийхлорида или триэтилалюминия (0,024 моль) в 300 мл *n*-гептана (при 70—80 °С и давлении 6 ат); растворителем является *n*-гептан³⁴. Предложен также способ производства полипропилена, который основан на использовании пропанпропиленовой фракции (30% пропилена, 70% пропана). Растворителем в такой системе является пропан³⁵.

Получение катализаторов Циглера—Натта. Триалкилалюминий, применяемый для синтеза полиэтилена и полипропилена, обычно получают из алкилалюминийсесквигалогенидов при взаимодействии их со щелочными металлами в присутствии инертного растворителя³⁶:



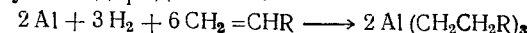
(R— алкил; X— галоид).

В результате реакции получается раствор алкилалюминия и нерастворимый остаток, который содержит металлический алюминий и галогенид щелочного металла. Алюминий в осадке находится в активной форме. Поэтому осадок можно вновь ввести в реакцию, в которой алюминий на начальной стадии будет взаимодействовать с галогенидалкилом и образовывать дополнительные количества сесквигалогенидов.

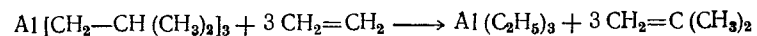
Диалкилгалогенид алюминия, применяемый для синтеза полипропилена, может быть получен при обработке сесквигалогенида алюминия триалкилалюминием:



Синтез алкилов алюминия может быть также осуществлен непосредственно из порошкообразного алюминия, водорода и не-предельного углеводорода^{22, 37, 38}:



При использовании вместо этилена других α -олефинов образуются соответствующие алкилы алюминия³⁶, способные к дальнейшему присоединению олефинов. Исключение составляет триизобутилалюминий. При действии этилена на триизобутилалюминий при 120 °С происходит реакция замещения с образованием триэтилалюминия и изобутилена^{37, 39}:



Известны также и другие методы получения алкилалюминия и диалкилгалогенида алюминия⁴⁰⁻⁴³.

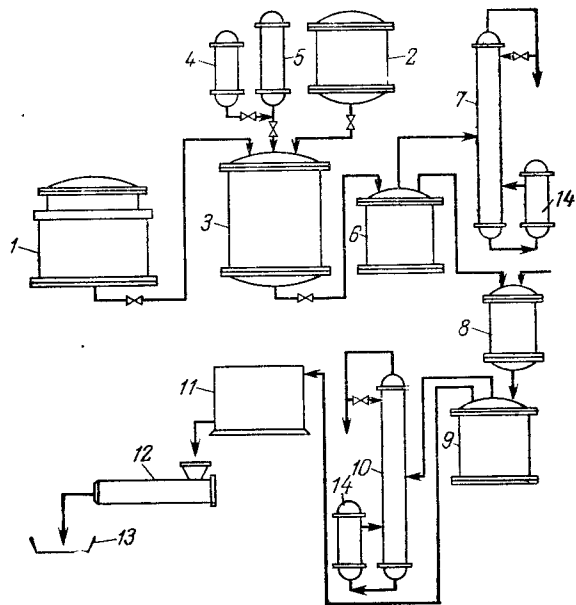


Рис. 4. Схема получения полиэтилена низкого давления: 1—газгольдер; 2—емкость для растворителя; 3—реактор; 4, 5—емкости для катализатора; 6—центрифуга; 7, 10—ректификационные колонны; 8—емкость для отмывки полимера от катализатора; 9—сушильный аппарат; 12—гранулятор; 13—ванна; 14—куб-фильтр.

Треххлористый титан, который необходим при синтезе полипропилена, получают восстановлением TiCl_4 водородом при 800—1000 °С; TiCl_4 можно также восстанавливать Zn или Al при 200 °С и давлении⁴⁴ 5 ат.

Технологическая схема получения полиэтилена низкого давления (ПНД). На рис. 4 показана схема получения полиэтилена на комплексных катализаторах⁴⁵. Очи-

щенный этилен из газгольдера 1 и растворитель из емкости 2 поступают в реактор 3, куда подается катализатор из емкостей 4 и 5. Полимеризация проводится при 60—80 °С и непрерывном перемешивании. Реакция экзотермична и сопровождается выделением около 1000 ккал тепла при образовании 1 кг полиэтилена. Полученный полимер поступает на центрифугу, или фильтр, 6 для отделения от растворителя и затем в аппарат 8, в котором отмывается от остатков катализатора слабым раствором соляной кислоты в метаноле. Полимер, содержащий не более 0,03—0,08% катализатора, фильтруется в аппарате 9 и поступает в сушилку 11 и гранулятор 12. Ректификация растворителей проводится на колоннах 7 и 10.

При полимеризации этилена на катализаторе Циглера происходит практически 100%-ное превращение мономера в полимер. Расход катализатора составляет примерно 1% от получаемого полиэтилена.

Как указывалось, молекулярный вес полиэтилена можно регулировать в процессе полимеризации путем изменения соотношения триэтилалюминия и четыреххлористого титана, а также введением водорода⁴⁶. Для получения полиэтилена с молекулярным весом около 100 000, который используется для формования волокна, соотношение количеств триэтилалюминия и четыреххлористого титана составляет от 1:1,2 до 1:1 (концентрация триэтилалюминия в растворе 0,5—1 г/л). Другие технологические параметры (температура, давление) оказывают незначительное влияние на молекулярный вес полимера, но изменяют скорость полимеризации и выход полимера. Соотношение количеств растворителя и мономера составляет примерно 3:1.

При непрерывном процессе полимеризации⁴⁷ в качестве реактора применяют аппараты колонного типа с перемешивающим устройством, в которые суспензия смеси катализаторов подается с определенной скоростью; с такой же скоростью полимер выводится из колонны.

По аналогичной схеме получается изотактический полипропилен.

СИНТЕЗ ПОЛИОЛЕФИНОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

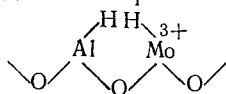
Полимеризацию олефинов на окислах металлов проводят при более высоких давлениях (30—80 ат) и температурах (100—200 °С), чем на катализаторах Циглера—Натта. Это связано с тем, что мономеры труднее адсорбируются на поверхности окислов, чем на поверхности кристаллов галогенидов переходных металлов.

Механизм полимеризации и природа активного центра. В качестве катализаторов полимеризации олефинов наибольшее распространение получили окислы ванадия, молибдена, вольфрама, нанесенные на окись алюминия⁴⁸, и окись хрома — на окись кремния или окись алюминия⁴⁹. Существенное отличие окиси хрома как катализатора полимеризации олефинов от других окислов металлов заключается в том, что валентность хрома должна быть максимальной. В процессе полимеризации хром полностью восстанавливается до трехвалентного. Катализаторы в виде окиси хрома, также как и катализаторы на основе окиси молибдена и вольфрама, промотируются добавками металлоорганических соединений.

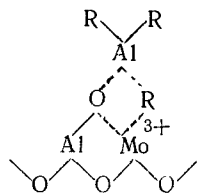
При получении хромовых катализаторов протекает экзотермическая реакция между хромовым ангидридом и окисью алюминия, так что в кристаллической решетке таких катализаторов обычно имеются Cr^{3+} и Cr^{6+} ; относительное содержание трехвалентного и шестивалентного хрома в катализаторе зависит от температуры активации; наиболее активные катализаторы содержат около 60% шестивалентного хрома.

Природа активных центров рассматриваемых окисных катализаторов окончательно не выяснена, однако многие свойства этих катализаторов аналогичны свойствам катализаторов Циглера—Натта.

Восстановление молибдена на кристаллической решетке окиси алюминия сопровождается образованием структур типа



Купер⁵⁰ считает, что при промотировании окислов металла металлоорганическими соединениями образуются активные центры, сходные с активными центрами катализаторов Циглера—Натта



с тем лишь отличием, что они построены на кристаллической решетке окисла, а не галогенида переходного металла.

Предложен катализатор, состоящий из смеси алюмосиликата и двуокиси титана. В качестве промотора рекомендуется триэтилалюминий. Эта каталитическая система оказалась более ак-

тивной при полимеризации этилена, чем катализатор Филлипса (окись хрома — алюмосиликат) и чем катализатор «Стандарт ойл» (окись молибдена — окись алюминия), но менее активной, чем катализатор Циглера. В табл. 9 приведены сравнительные характеристики различных катализаторов, использованных при полимеризации этилена⁵¹.

ТАБЛИЦА 9

Сравнительные характеристики катализаторов, используемых при полимеризации этилена

Катализатор	Температура °С	Продолжительность полимеризации ч	Выход полимера (на грамм катализатора) г ⁻¹	Плотность полимера г/см ³
(Cr_2O_3 — CrO_3)— SiO_2 — Al_2O_3 (типа Филлипса)	149	4	0,17	0,953
V_2O_5 — Al_2O_3 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (типа Стандарт ойл)	104	4	0,42	0,976
TiCl_4 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (типа Циглера)	100	15	10,00	0,940—0,950
SiO_2 — Al_2O_3 — TiO_2 — $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	80	16	1,40	0,954

Предполагают⁴⁹, что полимеризация олефинов на окисных катализаторах происходит вследствие наличия у металлов переменной валентности незаполненных уровней d -орбит; вследствие этого окисные катализаторы являются акцепторами π -электронов двойной связи олефинов.

Для того чтобы окисные катализаторы были активными, они должны быть предварительно восстановлены (кроме хромовых) и тогда их действие подобно действию восстановленной поверхности металлгалогенида.

На окислах металлов получают полимеры с различными молекулярными весами, величина которых зависит от температуры, давления и способа активации катализатора.

Технология получения полиэтилена среднего давления⁴⁹ (ПСД). Промышленное значение получил процесс полимеризации этилена на окиси хрома (метод Филлипса) и окиси молибдена (метод «Стандарт ойл»).

Полимеризация этилена происходит в среде жидкого углеводорода, который служит только для растворения полимера и в мере его образования и для отвода выделяющегося тепла.

Получение катализатора. В качестве катализатора при полимеризации полиэтилена по методу Филлипса используют окись хрома, главным образом CrO_3 , нанесенную на алюмосиликат с большой удельной поверхностью.

Чтобы катализатор обладал максимальной активностью, трехокись хрома, нанесенную на алюмосиликат, активируют при 525 °С. Суспендирование катализатора проводят в углеводородном растворителе, инертном к катализатору. Растворитель не должен содержать кислород-, серу-, галоген-, азотсодержащие соединения, так как они являются каталитическими ядами.

Технологическая схема получения полиэтилена среднего давления (рис. 5). Активированный катализатор из емкости 3, а растворитель из емкости 2 посту-

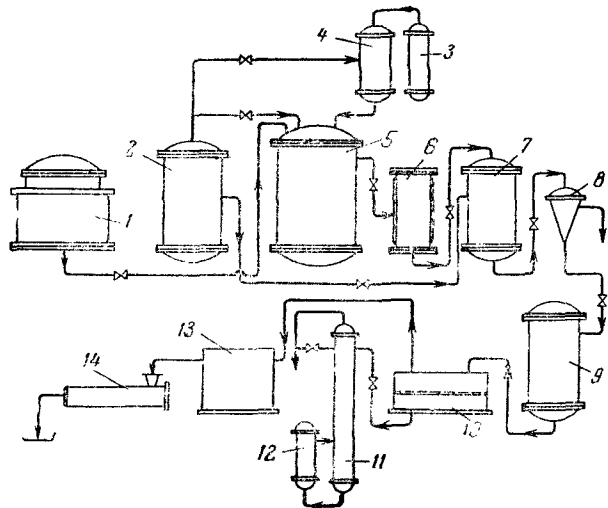


Рис. 5. Схема получения полиэтилена среднего давления: 1—газгольдер; 2—емкость для растворителя; 3—емкость для катализатора; 4—емкость для приготовления суспензии катализатора; 5—реактор; 6—газожидкостный сепаратор; 7—емкость для разбавления; 8—центрифуга; 9—емкость для осаждения полимера; 10—вакуумный фильтр; 11—ректификационная колонна для регенерации растворителя; 12—куб колонны; 13—сушильный аппарат; 14—гранулятор.

пают на суспендирование в аппарат 4. Суспензия катализатора вместе с этиленом, поступающим из газгольдера 1, и дополнительным количеством растворителя подается в реактор 5, снабженный устройствами для перемешивания и контроля за температурой. Обычно температура поддерживается в пределах 130—160 °С. Давление в аппарате — около 35 ат. Продолжительность полимеризации в реакторе регулируется скоростью подачи растворителя, а концентрация полимера в реакторе — скоростью подачи катализатора. Из реактора смесь поступает в газожидкостный сепаратор 6, в котором растворенный этилен выделяют и снова подают в реактор. Раствор полимера переводят в емкость 7, где его разбавляют и нагревают до температу-

ры реакции; эта стадия необходима для подготовки к отделению катализатора. Затем смесь раствора полимера и твердого катализатора поступает на центрифугу 8 для отделения катализатора.

Раствор полимера переводят далее в аппараты 9 и 10, в которых растворитель отделяют от полимера перегонкой паром или осаждением полимера из охлажденного раствора с последующей фильтрацией. В зависимости от примененного метода осаждения полимер перед сушкой имеет разный объемный вес. Затем полимер сушат в аппарате 13 и гранулируют в грануляторе 14. Плотность полиэтилена среднего давления составляет 0,955—0,970 г/см³; при использовании катализаторов Циглера плотность полимера составляет 0,945—0,955 г/см³. Обычно плотность рассматривают как функцию кристалличности. Поэтому можно предположить, что полиэтилен среднего давления имеет большую степень кристалличности, чем полиэтилен низкого давления. Это сказывается на физико-механических свойствах полимеров. Так, например, полиэтилен среднего давления характеризуется меньшей текучестью, чем полиэтилен низкого давления. Однако поли- α -олефины, полученные на окисных катализаторах, характеризуются невысокой стереорегулярностью.

Структура и свойства полиолефинов

В зависимости от условий проведения процесса полимеризации олефинов получаются полимеры с различной физической структурой, которая оказывает влияние на свойства полиолефинов и волокон. Ниже рассматриваются физические и физико-механические свойства полиолефинов.

На свойства волокон большое влияние оказывает деструкция полиолефинов под влиянием тепла, кислорода воздуха и света, а также закономерности процесса течения расплавов полимеров. Этим вопросам посвящены отдельные главы.

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛ И ПОЛИМЕРОВ

Макромолекулы полиэтилена представляют собой линейные метиленовые цепи, которые в зависимости от условий полимеризации и молекулярного веса имеют различную степень разветвленности. В полиэтилене, полученном по методу радикальной полимеризации, на 1000 углеродных атомов приходится 29—30 метильных групп (характеризуют разветвленность полимера); в полиэтилене, синтезированном на катализаторе Циглера, — около 7 метильных групп, а на окисных катализаторах — меньше 3. Большинство разветвленных цепей в полиэтилене содер-

жат от 2 до 4 углеродных атомов, но в полиэтилене, получаемом методом радикальной полимеризации, в боковых ответвлениях имеется большее число углеродных атомов.

При повышении молекулярного веса полиэтилена увеличивается число метильных групп в боковых цепях, однако степень разветвленности, выражаемая числом метильных групп на 1000 атомов углерода, уменьшается.

Для макромолекул замещенных полиолефинов характерна спиралевидная форма⁵². Простейшую структуру макромолекул имеют изотактический полипропилен (рис. 6) и полибутилен, в которых на один виток спирали приходится три структурные

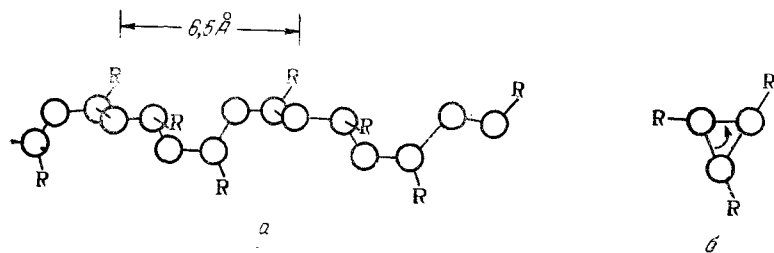


Рис. 6. Структура молекулы изотактического полипропилена: а—повторяющееся звено спирали (3:1); б—проекция в направлении, перпендикулярном ос макромолекулы.

единицы. По мере увеличения размеров заместителей в основной цепи полимеров образуются более сложные спиралевидные макромолекулы, например в изотактическом поли-3-метилбутиле-1 (рис. 7).

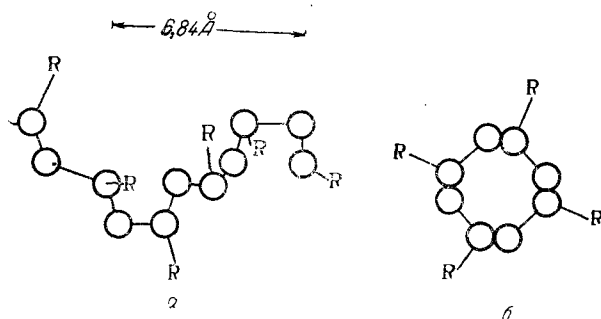


Рис. 7. Структура молекулы изотактического поли-3-метилбутиле-1: а—повторяющееся звено спирали (4:1); б—проекция в направлении, перпендикулярном оси макромолекулы.

На рентгенограммах полиэтилена и других поли- α -олефинов, полученных при комнатной температуре (рис. 8) видны многочисленные резкие дифракционные кольца. Это указывает на то, что цепные молекулы, по крайней мере в части образца, располагаются в строго определенной трехмерной решетке, подобно молекулам обычных кристаллических соединений.

Рентгенограммы полиолефинов характеризуются также наличием областей диффузного рассеяния, наблюдаемых для жидких парафиновых углеводородов. Существование области диффузного рассеяния указывает, что не весь образец является кристаллическим и частично молекулы полиолефинов расположены нерегулярно. Согласно представлениям В. А. Каргина, А. И. Китайгородского и Г. Л. Слонимского⁵³, полимерные кристаллы образуются не из хаотически расположенных макромолекул, а из упорядоченных молекулярных структур, которые авторы назвали пачками. Пачка может состоять из многих цепей, в которых молекулы расположены параллельно друг другу и концы их находятся в разных местах пачки. При достаточной гибкости макромолекул последние могут принимать изогнутую форму. Пачки являются промежуточной стадией образования полимерных кристаллов. Для полимеров, имеющих регулярную и достаточно гибкую молекулярную структуру, к числу которых относятся полиолефины, фазовый переход — кристаллизация — происходит внутри пачки и осуществляется в интервале температур между плавлением и стеклованием.

Структура кристалла полиэтилена показана на рис. 9. Углеродные атомы макромолекул образуют плоскую зигзагообразную цепь. Расстояние С—С в цепи равно 1,54 Å. Величина валентного угла С—С—С составляет 109,5°. Размеры элементарной ячейки для неразветвленного полиэтилена⁵⁴: $a=7,40$ Å;

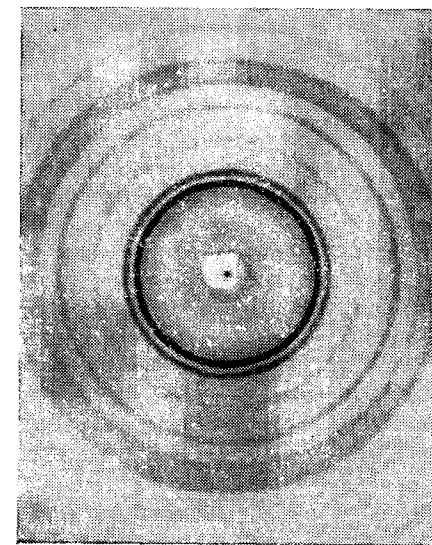


Рис. 8. Рентгенограмма линейного полиэтилена.

$b=4,93 \text{ \AA}$; $c=2,534 \text{ \AA}$. Макромолекулы полимера расположены параллельно друг другу и направлены вдоль оси c элементарных ячеек. На каждую ячейку приходится по две группы CH_2 от каждой макромолекулярной цепи линейного полиэтилена. Атомы водорода расположены попарно в плоскостях, параллельных плоскости ab элементарной ячейки. За счет взаимодей-

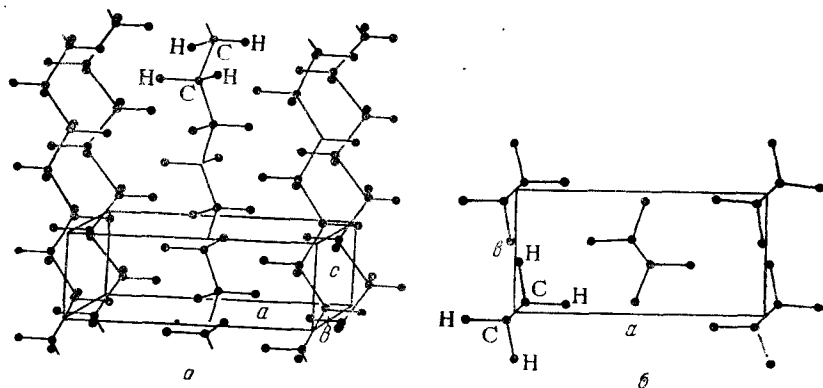


Рис. 9. Структура элементарной ячейки кристалла полиэтилена:
а—общий вид ячейки; б—проекция ячейки на плоскость ab .

ствия водородных атомов разных цепей создается плотная упаковка макромолекул в кристалле (орторомбическая структура).

Рентгеноструктурным анализом было установлено, что в полиэтилене существуют значительные тепловые колебания вокруг оси цепи, усиливающиеся с повышением температуры. При этом изменяется в основном параметр a кристаллической ячейки, который при 100°C достигает $7,65 \text{ \AA}$. Увеличение степени разветвленности приводит к незначительному изменению

ТАБЛИЦА 10

Изменение параметров элементарной ячейки полиэтилена в зависимости от степени разветвленности макромолекул

Число групп CH_3 на 1000 углеродных атомов	Параметры (в \AA)		Плотность г/см^3
	a	b	
0	7,36	4,92	1,014
1	7,38	4,95	1,005
3	7,43	4,95	0,999
10	7,52	4,96	0,985
30	7,54	4,97	0,980
40	7,55	4,97	0,979
80	7,68	5,00	0,956

размеров элементарной ячейки⁵⁵ (табл. 10). Следует отметить, что увеличение объема элементарной ячейки происходит главным образом вдоль оси a и b . Ось c остается постоянной.

Несмотря на то что при увеличении разветвленности возрастает содержание аморфной фазы (снижается плотность), объем элементарной ячейки увеличивается незначительно. Это, по-видимому, связано с тем, что кристаллическая решетка полиэтилена может включать ограниченное число узлов разветвлений.

В зависимости от условий обработки полиэтилена на рентгенограммах обнаруживаются дополнительные дифракционные линии, которые соответствуют кристаллической структуре полиэтилена с иной упаковкой метиленовых цепей (триклинная структура кристаллов)⁵⁶. Энергетически эти структуры почти не отличаются друг от друга, а поэтому не оказывают существенного влияния на свойства полимера.

Полипропилен также образует несколько структурных модификаций, которые в отличие от полиэтилена оказывают влияние на свойства полимера. Модификация, устойчивая в интервале температур от комнатной до температуры плавления, характеризуется моноклинной структурой и имеет упаковку цепи, соответствующую константам решетки⁵⁷: $a=6,65 \text{ \AA}$; $b=20,90 \text{ \AA}$; $c=6,50 \text{ \AA}$; $\beta=99^\circ 20'$. Для получения волокна представляет интерес паракристаллическая, или смектическая структура полиолефинов, образующаяся при быстром охлаждении расплавленного полимера. Паракристаллическая структура отличается от моноклинной структуры углом (β) между осями a и b , который для полипропилена⁵⁸ составляет 120° .

Если полипропилен, имеющий моноклинную структуру, расплавить и нагреть до температуры несколько ниже 200°C , а затем охладить, то образуется структура, аналогичная первоначальной. Процесс кристаллизации при этом протекает так, как если бы в расплавленной массе существовали центры кристаллизации, способные вызвать кристаллизацию молекулярных цепей при понижении температуры. Если же изотактический полипропилен нагреть выше 200°C и быстро охладить, то образуется устойчивая до 70°C смектическая структура. Это объясняется тем, что при высокой температуре все центры кристаллизации разрушаются и отсутствует какое-либо упорядочение трехмерного порядка.

На рис. 10 приведены рентгеновские спектры изотактического полипропилена моноклинной (a) и смектической (b) кристаллических форм, а также атактического (b) полипропилена⁵⁹.

При нагревании выше 70°C смектическая (паракристаллическая) структура переходит в моноклинную. Методом спектраль-

ного анализа установлено, что при переходе от смектической к моноклинной структуре пространственное расположение молекулярных цепей не изменяется⁶⁰.

Величина кристаллов полиолефинов бывает различной, поскольку она определяется степенью молекулярной полидисперсности и длиной сегментов.

Изложенные представления касались кристаллической структуры отдельных сегментов макромолекул. С помощью электронного микроскопа удалось выявить более тонкую структуру полиолефинов и обнаружить ряд новых интересных особенностей, связанных с образованием надмолекулярных структур.

Впервые Келлер⁶¹, Тилл⁶² и Фишер⁶³ независимо друг от друга получили из разбавленных растворов линейного полиэтилена, а затем из других синтезированных поли- α -олефинов монокристаллы. На рис. 11 приведена микрофотография монокристаллов поли-4-метилпентилена-1. Макромолекулы монокристаллов располагаются под прямыми углами к кристаллическим слоям. Толщина монокристаллов полиолефинов изменяется в зависимости от молекулярного веса полимера, температуры охлаждения раствора и колеблется от 90 Å для быстро охлажденных растворов до 140 Å для кристаллов, выращенных при 90°C. Молекулярный вес полимера и концентрация разбавленного раствора полимера также оказывают влияние на морфологию кристаллов полимеров: чем выше молекулярный вес, тем больше стремление кристаллов принять дендритную форму и тем обычно меньше размеры кристаллов⁶¹.

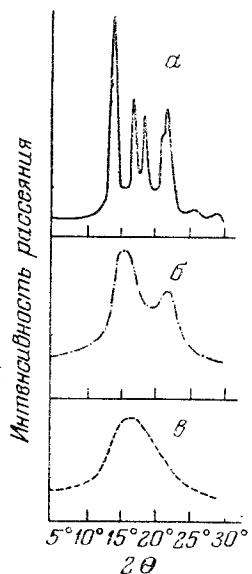


Рис. 10. Рентгеновские спектры, снятые с помощью счетчика Гейгера: а—изотактический полипропилен моноклинной структуры; б—изотактический полипропилен смектической структуры; в—атактический полипропилен.

Электроннографические исследования показывают, что величина углов монокристаллов полиэтилена соответствует величине угла для кристаллов орторомбической формы, а монокристаллов полипропилена — величине углов для кристаллов моноклинной формы. Ввиду того что длина макромолекул составляет около 10 000 Å, они многократно сложены внутри кристалла, как это показано на рис. 12.

Пластины аналогичной толщины в виде сферолитов можно наблюдать на поверхности образцов полиолефинов, закристал-

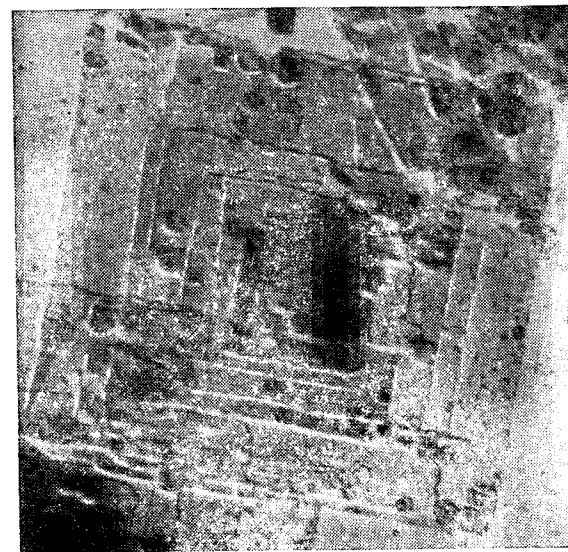


Рис. 11. Монокристалл изотактического поли-4-метилпентилена-1.

лизованных из расплава (рис. 13). Зародышем каждого сферолита является единичный кристалл, который вначале растет, имея палочкообразную форму, а затем расщепляется на концах с образованием разветвленной структуры радиальной формы.

Кристаллизация полиолефинов происходит только до определенной степени. Это связано с тем, что под влиянием тепловых колебаний изменяется расположение цепных молекул, которое приводит к аморфизации полимеров. Кристаллическость полиолефинов зависит от степени разветвленности макромолекул и распределения по молекулярным весам. Так, степень кристаллическости линейного полиэтилена и

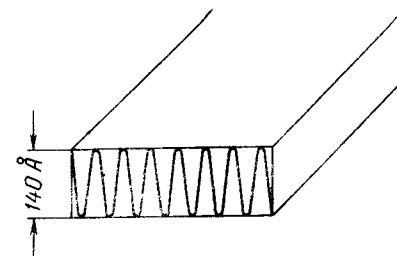


Рис. 12. Расположение макромолекул в монокристалле полимера.

изотактического полипропилена составляет 0,8—0,9, а разветвленного полиэтилена 0,5—0,6. Кояма⁶⁴ опытным путем установил зависимость между степенью кристалличности (α), среднечисловым (\bar{M}_n) и средневесовым (\bar{M}_w) молекулярным весом для полиэтилена, которая выражается уравнением:

$$\alpha = 146,4 - 13,7 \lg \bar{M}_w + 3,0 \left(\lg \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \right)^2$$

Скорость кристаллизации, т. е. количество закристаллизованного вещества в единицу времени, зависит от скорости

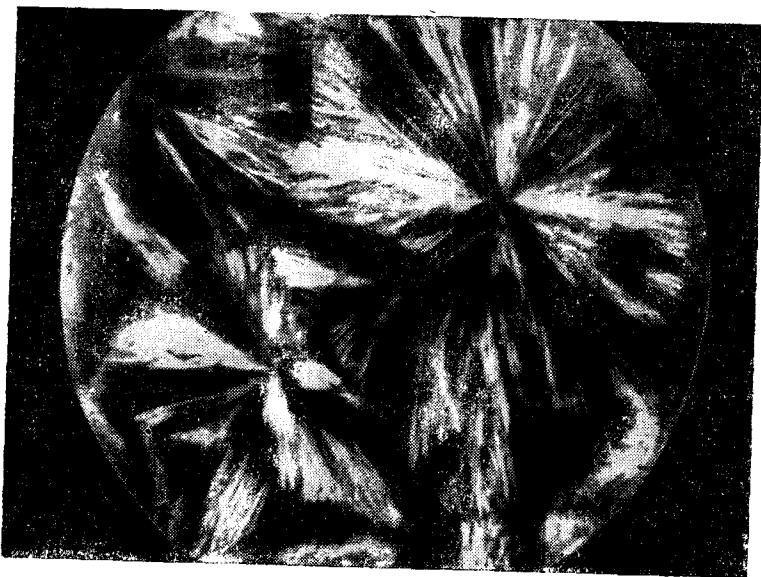


Рис. 13. Сферолиты в полипропилене (микрофотография в поляризованном свете $\times 380$).

образования и роста зародышей, которая определяется интенсивностью теплового движения. В результате теплового движения, с одной стороны, нарушается расположение молекул, с другой — облегчается переход от ближнего к дальнему порядку. Поэтому должна существовать оптимальная интенсивность теплового движения, обеспечивающая максимальную скорость кристаллизации, которая находится ниже температуры плавления полимера. При охлаждении полимера ниже оптимальной тем-

пературы скорость кристаллизации резко уменьшается и при некоторой температуре (температура стеклования) становится равной нулю. Ниже температуры стеклования практически нельзя получить полимер в кристаллическом состоянии. Процесс кристаллизации полиолефинов описывается уравнением Аврами^{65, 66}:

$$\alpha = e^{-kt^n}$$

где α — степень кристалличности полимера в данный момент времени;

k — константа скорости кристаллизации;

τ — время;

n — коэффициент Аврами, который зависит от морфологии образующихся кристаллов и изменяется в пределах от $1 < n < 4$.

Для полиолефинов константа Аврами $n=3$, что указывает на образование сферолитов в процессе кристаллизации. Размеры сферолитов в образце кристаллического полимера могут изменяться в довольно широких пределах: от субмикроскопических до величины порядка нескольких десятков миллиметров. При быстром охлаждении расплава полиолефинов уменьшаются размеры сферолитов, что свидетельствует об увеличении скорости образования зародышей кристаллов. Уменьшить размеры сферолитов можно также путем введения в расплав полиолефинов «зародышей кристаллов» в виде солей металлов (натрия, магния, кальция, алюминия, титана), органических кислот (бензойная, янтарная, адипиновая, себациновая и др.)⁶⁷ в количестве не более 0,5%.

Механизм образования центров кристаллизации под влиянием соответствующих солей металлов еще не выяснен, однако установлено, что агенты, вызывающие образование зародышей кристаллов, должны обладать необходимыми молекулярными размерами, стереохимической структурой и полярностью; это, по-видимому, обеспечивает более благоприятный режим кристаллизации и более совершенную микроструктуру полимера. Некоторые полимеры при достаточно быстром охлаждении могут быть получены в аморфном состоянии, например изотактический полистирол, полиэтилентерефталат и др., однако полиэтилен нельзя получить полностью в аморфном состоянии. Это, по-видимому, связано с высокой симметрией молекул, а также малой величиной периода идентичности (табл. 11). Полипропилен имеет больший период идентичности, и поэтому он может получаться с менее совершенной смектической структурой.

Физические свойства пололефинов

Пололефины	Химическая формула	Структура	Плотность г/см ³	Температура плавления °С	Температура стеклования °С	Период идентичности А	Литература
Полиэтилен	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Разветвленная, полученная по радикальному механизму	0,92—0,93	105—110	—70	2,53	55,68
Полиэтилен	$\dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dots$	Линейная, полученная по ионному механизму	0,95—0,97	130—138	—70	2,53	55,68
Полипропилен	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Атактическая Изотактическая Синдиотактическая	0,85 0,92—0,94 0,92—0,94	— 170—175 183	—20 —20 —20	— 6,50 6,50	69,70
Полибутилен-1	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Атактическая Изотактическая	0,87 0,91	— 124—128	—30 —30	— 6,50	71
Полипентилен-1	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Изотактическая	0,87	80	—	6,60	72

Поли-3-метилбутилен-1	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Изотактическая	0,90	245	—	6,84	73
Поли-4-метилпентилен-1	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Изотактическая	0,83	205	—	13,85	73
Поли-4-метилгексилен-1	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Изотактическая	0,86	188	—	14,00	73
Поли-5-метилгексилен-1	$\begin{array}{c} \dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \dots \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Изотактическая	0,85	130	—	6,50	73

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ

Плотность. Плотность полиолефинов определяется главным образом соотношением кристаллической и аморфной фаз. Плотность кристаллической фазы полиэтилена можно рассчитать, зная размеры элементарной ячейки; плотность аморфной фазы может быть определена только приблизительно, так как получить полиэтилен полностью в аморфном состоянии невозможно даже при быстром охлаждении. Хантер и Оакс⁷⁴ экстраполировали кривую изменения плотности расплава полиэтилена от температуры и получили значение плотности аморфной фазы полимера при комнатной температуре равное $0,86 \text{ г/см}^3$. При этом авторы приняли, что коэффициент расширения аморфной фазы равен коэффициенту расширения расплава ($7,8 \cdot 10^{-4}$). Юберрейтер и Ортман⁷⁵ при расчете за основу приняли плотность расплава при температуре плавления и предположили, что коэффициент расширения аморфной фазы равен коэффициенту расширения кристаллов ($3,65 \cdot 10^{-4}$). Несмотря на то что такое допущение кажется маловероятным, поскольку аморфная фаза находится в высокоэластическом состоянии, а не в стеклообразном и, следовательно, должна иметь больший коэффициент расширения, тем не менее полученное этими исследователями значение плотности аморфной фазы — $0,84 \text{ г/см}^3$ при 20°C находится в хорошем соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа и данными инфракрасной спектроскопии⁷⁶. Банн⁷⁷ считает, что при комнатной температуре плотности аморфной фазы образцов кристаллических полимеров отличается от плотности полностью аморфного образца. Автор объясняет это тем, что молекулы в аморфных областях кристаллических полимеров вследствие связи с окружающими их кристаллическими участками находятся в более напряженном состоянии, чем в полностью аморфных образцах. Возможно, этим же объясняется и аномальное изменение коэффициента расширения.

Плотность изотактического полипропилена и других поли- α -олефинов зависит от содержания в них атактических структур, упаковка цепей которых более рыхлая, чем упаковка изотактических структур. Так, плотность атактического полипропилена составляет $0,85 \text{ г/см}^3$, а изотактического кристаллического полипропилена⁷⁸ — $0,936 \text{ г/см}^3$. Плотность полипропилена, содержащего до 90% кристаллических структур — $0,92 \text{ г/см}^3$.

При быстром охлаждении разветвленного полиэтилена плотность его практически не изменяется ввиду невысокой степени кристалличности полимера (содержание аморфной фазы увеличивается на 2—3%)⁷⁵. Плотность линейного полиэтилена и

изотактического полипропилена при быстром охлаждении расплава может быть снижена на 10% вследствие аморфизации полимера.

Температура плавления полиолефинов. Температура плавления кристаллов полиолефинов (табл. 11) снижается при переходе от полипропилена к полипентиле-1, что является, как и для разветвленного полиэтилена, результатом пластифицирующего влияния боковых цепей. Температура плавления полимеров высших олефинов возрастает, по-видимому, вследствие вторичных взаимодействий между заместителями. Понижение температуры плавления поли-5-метилгексилена-1 по сравнению с поли-4-метилгексиленом-1 может быть связано с наличием в этих полимерах менее компактной макромолекулярной упаковки.

Влияние увеличения степени разветвленности на повышение температуры плавления обусловлено, вероятно, аномально высокими значениями энтропий таких полимеров в жидком состоянии. Действительно, фазовый переход полимеров связан с изменением свободной энергии и определяется уравнением:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔZ — изменение свободной энергии системы;

ΔH — изменение энтальпии системы;

T — абсолютная температура;

ΔS — изменение энтропии системы.

В процессе плавления кристаллов полимера изменение свободной энергии равно нулю и температура плавления полимера определяется:

$$T_{\text{пл.}} = \Delta H / \Delta S$$

Структурные изменения, в результате которых изменяется температура плавления полимера, могут влиять как на повышение ΔH , так и на понижение ΔS .

Поскольку теплоты плавления полимеров из разветвленных полиолефинов, вероятно, не выше соответствующих теплот плавления полиэтилена (например, ΔH для полипропилена составляет $1,5 \text{ ккал/моль}$, для полиэтилена — $1,8 \text{ ккал/моль}$), высокие значения температур плавления этих полимеров обусловлены их низкими энтропиями плавления⁶⁷. Физически это можно связать с более высоким энергетическим барьером вращения около углерод-углеродных связей в расплавленном состоянии. Показано⁷⁹, что с увеличением молекулярного веса температура плавления кристаллов полимера возрастает до определенной степени полимеризации, оставаясь затем постоянной (рис. 14).

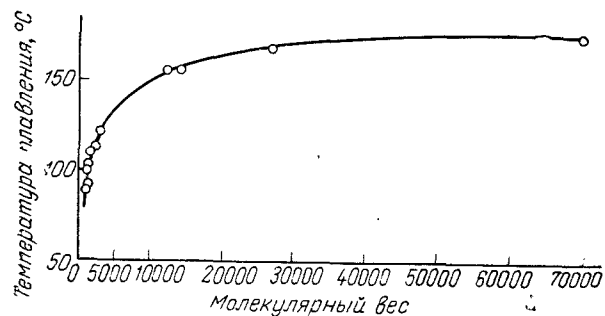


Рис. 14. Зависимость температуры плавления изотактического полипропилена от молекулярного веса.

Температура плавления полипропилена, так же как и плотность, зависит от содержания в полимере атактических и стереоблокполимерных структур²⁷ (табл. 12).

ТАБЛИЦА 12

Температура плавления и степень кристалличности различных структур полипропилена²⁷

Стереоблокполимерные структуры	Температура плавления °С	Степень кристалличности %
Структуры, экстрагируемые:		
<i>n</i> -пентаном	106—114	15—27
<i>n</i> -гексаном	110—135	25—37
<i>n</i> -гептаном	147—159	41—54
2-этилгексаном	168—170	52—64
<i>n</i> -октаном	174—175	60—66

При исследовании термо-механических⁸⁰ и термо-химических⁸¹ свойств полипропилена установлено, что температура плавления зависит от содержания различных структур в полимере. В связи с этим было сделано предположение о пластифицирующем действии этих структур на изотактический полипропилен.

Температура стеклования и хрупкости. Полиолефины при понижении температуры переходят из высоко-эластического в стеклообразное состояние. Переход полимеров из одного физического состояния в другое происходит не при определенной температуре, а в некотором интервале температур; при этом наблюдается постепенное изменение физических свойств полимера — удельного объема, теплоемкости, начального модуля.

Температура стеклования полимеров определяется соотношением между энергией межмолекулярного взаимодействия и энергией теплового движения звеньев макромолекулярной цепи. Энергия межмолекулярного взаимодействия незначительно изменяется с понижением температуры; энергия теплового движения уменьшается с изменением температуры и при некоторых значениях становится недостаточной для преодоления межмолекулярного, а также внутримолекулярного взаимодействия. Уменьшение интенсивности теплового движения звеньев приводит к увеличению времени релаксации. Время релаксации определяется уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT}$$

где τ — время релаксации;

τ_0 — постоянная;

ΔE — энергия активации;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

Увеличение взаимодействия цепных молекул приводит к повышению температуры стеклования. Действительно, температура стеклования полиэтилена —70 °С, а полипропилена —20 °С (табл. 11). Можно ожидать, что температура стеклования полимеров высших α -олефинов будет увеличиваться вследствие дополнительного взаимодействия между заместителями третичного углеродного атома.

Впервые А. П. Александровым⁸² было показано, что на энергию активации молекулярных перегруппировок влияет не только природа и строение макромолекулярных цепей, но и величина приложенного напряжения, понижающего энергию активации и тем самым уменьшающего время релаксации. При этом зависимость времени релаксации (τ) от температуры (T) и напряжения ($\beta\sigma$) определяется уравнением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E - \beta\sigma}{kT}}$$

где β — постоянная;

k — постоянная Больцмана.

При напряжениях ($\beta\sigma$), близких к значениям ΔE , время релаксации (τ) полимера, находящегося в застеклованном состоянии, уменьшается и в нем развивается вынужденно-эластическая деформация. Вынужденно-эластическая деформация, так же как и высоко-эластическая, зависит от скорости деформации и температуры. После прекращения действия силы скорость исчезновения вынужденно-эластической деформации очень мала

(большое время релаксации). При достаточно низкой температуре напряжение, необходимое для перегруппировки участков цепи, становится настолько велико, что полимер разрушается. Температура, ниже которой полимер разрушается под действием приложенного напряжения, называется температурой хрупкости и является нижним пределом эксплуатации полимерных материалов.

Для полиолефинов температура хрупкости практически равна температуре стеклования^{83, 84}, т. е. интервал вынужденной эластической деформации равен нулю. Это связано с тем, что макромолекулы полиолефинов обладают большой гибкостью и поэтому при охлаждении быстро перестраиваются, создавая плотную упаковку. Однако температура хрупкости полиолефинов может отличаться от температуры стеклования, если увеличить молекулярный вес полимеров, так как это будет препятствовать образованию плотной упаковки при понижении температуры.

Так, согласно опубликованным данным⁸⁴, температура хрупкости высокомолекулярного полипропилена составляет -14°C , а полипропилена среднего молекулярного веса -2°C .

Теплоемкость и теплопроводность. Теплоемкость полимеров определяется энергией теплового движения молекул (рис. 15). Изменение теплоемкости полимеров, кроме того, зависит от скорости нагревания полимеров,

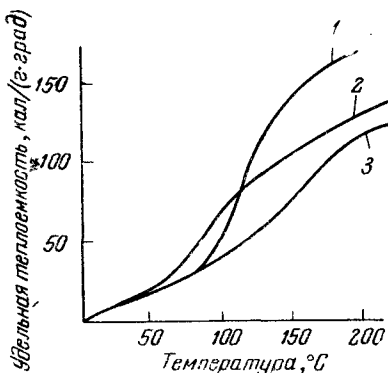


Рис. 15. Зависимость удельной теплоемкости полиолефинов от температуры:

1 — полиэтилен линейный; 2 — полиэтилен разветвленный; 3 — полипропилен изотактический.

поскольку перегруппировка молекул может следовать за повышением температуры только при условии, если время релаксации τ меньше времени, в течение которого к полимеру подводится тепло. В противном случае система не успевает поглотить тепло, необходимое для ослабления межмолекулярных связей и перестройки ближнего порядка. Поэтому при увеличении скорости нагревания изменение теплоемкости будет происходить при более высокой температуре. На рис. 15 приведены зависимости теплоемкости от температуры для линейного и разветвленного полиэтилена и изотактического полипропилена. Из рисунка видно, что в области температур плавления кристаллов полимеров наблюдается зна-

чительное изменение теплоемкости, связанное с увеличением подвижности макромолекул⁸⁵.

При комнатной температуре теплоемкость и теплопроводность разветвленного и линейного полиэтилена, а также изотактического полипропилена одинаковы и равны $0,5-0,6 \text{ кал/(г}\cdot\text{град)}$ и $2,8-3,5 \cdot 10^{-4} \text{ кал/(сек}\cdot\text{см}\cdot\text{град)}$ соответственно.

Диэлектрические свойства. Диэлектрическая проницаемость в основном определяется химическим строением мономерных звеньев, входящих в полимерную цепь, и описывается уравнением Клаузиса—Мосотти—Дебая⁸⁶:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость;

M — молекулярный вес;

ρ — плотность;

N — число Авогадро ($6,024 \cdot 10^{23}$);

α_0 — поляризуемость молекулы;

μ — дипольный момент;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура.

В полиолефинах дипольный момент связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{C}$ составляет не больше $0,3 \text{ Д}$, а содержание остатков катализатора в отмытых полиолефинах — не более $0,1\%$, поэтому диэлектрическая проницаемость определяется только первым членом уравнения и ϵ не зависит от частоты поля. Диэлектрическая проницаемость в этом случае определяется по уравнению Максвелла:

$$\epsilon = n^2$$

где n — показатель преломления.

Экспериментально для полиэтилена найдены⁸⁷ значения $\epsilon = 2,28$ и $n^2 = 2,29$ при изменении частоты поля в интервале от 10^2 до 10^8 гц .

Диэлектрическая проницаемость изменяется при увеличении плотности. Так, при переходе от разветвленного к линейному полиэтилену плотность возрастает и диэлектрическая проницаемость увеличивается⁸⁸ от $2,28$ до $2,40-2,45$. Окисление полиолефинов при переработке или в процессе эксплуатации изделий сопровождается увеличением ϵ .

Диэлектрические свойства полимеров определяются не только диэлектрической проницаемостью, но и тангенсом угла ди-

электрических потерь ($\text{tg}\delta$)*. Эта величина является более чувствительной характеристикой изменения свойств вещества, чем ϵ .

В табл. 13 приведены данные о диэлектрических свойствах полиолефинов^{83, 85, 87, 88}.

ТАБЛИЦА 13

Диэлектрические свойства полиолефинов

Полимер	Диэлектрическая проницаемость при 10^6 гц	Тангенс угла диэлектрических потерь при 10^6 гц	Электрическая прочность кв/мм	Удельное объемное электрическое сопротивление ом·см
Полиэтилен разветвленный	2,2—2,4	$2,0 \cdot 10^{-4}$ — $4,0 \cdot 10^{-4}$	45—60	10^{17}
Полиэтилен линейный (зольность до 0,12%)	2,1—2,4	$2,0 \cdot 10^{-4}$ — $6,0 \cdot 10^{-4}$	45—60	10^{17}
(зольность от 0,12 до 0,6%)	2,1—2,4	$4,0 \cdot 10^{-4}$ — $10,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
Полипропилен изотактический	2,0—2,4	$2,0 \cdot 10^{-4}$ — $6,0 \cdot 10^{-4}$	30—32	10^{17}

Проницаемость. Подобно всем полимерам, полиолефины проницаемы для газов и паров.

Проницаемость, так же как и другие физические свойства, зависит от микроскопической структуры полиолефинов: с увеличением степени кристалличности проницаемость понижается, но такая закономерность соблюдается не всегда; это связано с образованием микротрещин в кристаллических участках полиолефинов под влиянием напряжения.

Обычно принято сравнивать полимеры по их водопроницаемости; данные для различных полиолефинов⁸⁵ приведены на рис. 16, из которого видно, что максимальная водопроницаемость характерна для разветвленного полиэтилена; водопрони-

* В идеальном конденсаторе, не обладающем диэлектрическими потерями, угол между вектором I и вектором V составляет 90° . При рассеивании энергии (диэлектрические потери) угол между этими векторами отличается от прямого на некоторую величину δ . В технике диэлектрические потери обычно характеризуются $\text{tg}\delta$, который непосредственно определяется опытным путем из формулы:

$$W = 0,24 CV^2 \omega \epsilon \text{tg}\delta$$

где W — количество рассеиваемой энергии, вт;
 C — коэффициент, обусловленный формой электрического поля;
 V — напряжение, в;
 ω — частота ν , умноженная на 2π ;
 ϵ — диэлектрическая проницаемость.

цаемость линейного полиэтилена меньше, чем разветвленного, а водопроницаемость полипропилена еще меньше.

Проницаемость кислорода при нормальных условиях для линейного полиэтилена и полипропилена примерно в три раза меньше проницаемости кислорода для разветвленного полиэтилена.

Растворимость. Кристаллические полиолефины не растворяются при нормальных условиях в углеводородах, хотя аморфные полимеры растворяются во всех известных растворителях.

Это связано с различной величиной энергий взаимодействия кристаллических и аморфных полимеров. Если для аморфных полимеров взаимодействие обусловлено только энергией межмолекулярного взаимодействия, то в кристаллических полимерах оно определяется также энергией кристаллизации; для разрушения кристаллов необходимо затратить дополнительное количество тепла.

Теплота растворения аморфных неполярных полимеров обычно имеет отрицательное значение, и растворение происходит вследствие возрастания энтропии системы.

Процесс растворения полимеров происходит с уменьшением свободной энергии:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔZ — изменение свободной энергии системы;
 ΔH — изменение энтальпии системы;
 ΔS — изменение энтропии системы;
 T — абсолютная температура.

Изменение энтальпии системы равно теплоте растворения полимеров с обратным знаком и определяется уравнением, в котором, согласно исследованиям, проведенным М. П. Зверевым, С. П. Ручинским и П. И. Зубовым⁸⁹, кроме известных членов, определяющих энергию взаимодействия молекул полимера ($\epsilon_{\text{пп}}$), молекул растворителя ($\epsilon_{\text{рр}}$) и молекул полимера с молекулами растворителя ($\epsilon_{\text{пр}}$), следует учитывать возникновение новых связей между звеньями макромолекул в растворе ($\epsilon_{\text{пн}}$).

Таким образом, теплота растворения полимера равна:

$$\Delta Q = -\Delta H = -\epsilon_{\text{пп}} - \epsilon_{\text{рр}} + 2\epsilon_{\text{пр}} + \epsilon'_{\text{пн}}$$

Кристаллическую структуру полиолефинов можно разрушить только путем повышения температуры.

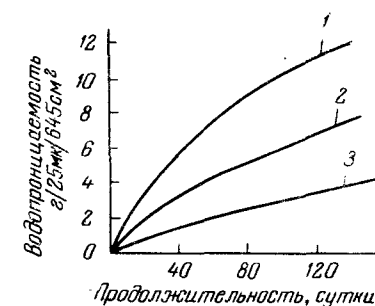


Рис. 16. Водопроницаемость пленок из полиэтилена и полипропилена: 1 — полиэтилен разветвленный; 2 — полиэтилен линейный; 3 — полипропилен изотактический

Действительно, при температурах, близких к температуре плавления кристаллов, полиолефины растворяются во многих органических растворителях, особенно в алифатических и ароматических углеводородах и их галоидпроизводных.

Способностью полиэтилена и полипропилена растворяться при высоких температурах пользуются для определения молекулярного веса по следующим эмпирическим уравнениям:

Для полиэтилена

$$[\eta] = 8 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0.63}$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полиэтилена в декалине при 120 °С;

\bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес.

Для полипропилена⁸⁵

$$[\eta] = 1,04 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0.8}$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полиэтилена в декалине при 135 °С;

\bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес.

При охлаждении разбавленного раствора полиэтилена вначале появляются капельки полимера, которые затем вследствие кристаллизации затвердевают и выделяют растворитель. Ричардс⁹⁰ изучил растворимость полиэтилена в некоторых растворителях. Автором показано, что температура, при которой в равновесии находятся две жидкие фазы (полимер и растворитель), сильно зависит от природы растворителя, но на температуру, при которой появляются кристаллы, природа растворителя не влияет.

Хоукис и Смит⁹¹ исследовали зависимость набухания от степени разветвленности полиэтилена. Показано, что решающее значение при этом имеет линейность макромолекул и, следовательно, степень кристалличности.

Физико-механические свойства полиолефинов. Механические свойства кристаллических полимеров изучены В. А. Каргиным с сотр.⁹²⁻⁹⁵. Зависимость напряжения (σ) от деформации (ϵ) для кристаллических полимеров выражается ломаной линией, состоящей из трех отрезков (рис. 17). На участке *OA* напряжение прямо пропорционально деформации. Однако нельзя считать, что на этом участке выполняется закон Гука, так как значения модуля упругости зависят от скорости деформации, а не являются константой материала. В точке *A* происходит скачкообразное изменение кривой; эта точка соответствует образованию «шейки», при этом образец, бывший ранее однородным по своим поперечным размерам, становится неоднородным. Происходит

резкое сужение образца. Участок *AB* характеризуется постоянством напряжения при непрерывно растущем удлинении. На этой стадии деформации происходит дальнейшее постепенное сужение образца. Отрезок *BB* соответствует удлинению перерожденного образца, причем величина деформации на этом участке больше, чем на участке *OA*. Предполагают, что на участке *AB* происходит процесс переориентации или рекристаллизации полимерных кристаллов в направлении приложенных усилий; кристаллы полимера, ориентированные в одном направлении разрушаются и возникают новые, аналогичные по структуре, но ориентированные в другом направлении.

В ряде работ⁹⁶⁻⁹⁸ последнего времени показано, что полное разрушение первоначальной структуры не происходит и структура «шейки» зависит от исходной структуры образца до вытягивания. На примере пленок, изготовленных из изотактических кристаллических полистирола и полипропилена, показано, что структура «шейки» неоднородна. Для нее характерно чередование ориентированных и неориентированных областей. Ориентированные области — это деформированные кристаллы-сферолиты с различной степенью растяжения; они разделены аморфными участками и трещинами. Неоднородность «шейки» связана с механизмом кристаллизации полимера; в образцах имеются сферолиты, возникшие в разное время и обладающие различной деформируемостью. Ориентированные участки «шейки» могут возникать в результате скачкообразного разрушения структуры кристаллов или в результате ориентации кристаллов, не сопровождающейся образованием резкой границы раздела между деформируемой и недеформируемой частями. Наиболее часто деформация кристаллов-сферолитов происходит скачкообразно. Ориентированные участки сферолитов, отделенные резкой границей раздела от неориентированных участков, называют «микрощейками». «Микрощейки» образуются при растяжении сферолита вдоль направлений приложенных усилий, причем растяжение начинается с периферийной части сферолита. При дальнейшем растяжении происходит постепенный переход все более близких к центру неориентированных частей сферолита в ориентированную часть, пока не образуется полностью растянутый сферолит.

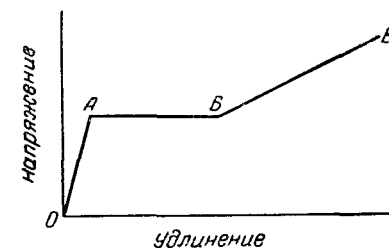


Рис. 17. Кривая деформации кристаллического полимера при комнатной температуре.

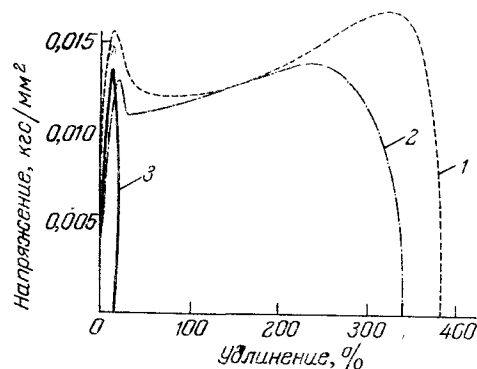


Рис. 18. Зависимость физико-механических свойств полипропилена от продолжительности кристаллизации при температуре 125 °С: 1—исходная пленка; 2—пленка, подвергавшаяся кристаллизации в течение 2 мин; 3—пленка, подвергавшаяся кристаллизации в течение 10 мин.

Увеличение размеров сферолитов приводит к возрастанию хрупкости и снижению прочности. Полиолефины, характеризующиеся мелкими, недостаточно развитыми надмолекулярными структурами, легче деформируются, и, по-видимому, в полимерах такой структуры возможна молекулярная ориентация в процессе их вытягивания, в то время как переориентация хорошо сформированных надмолекулярных структур маловероятна^{97, 99}.

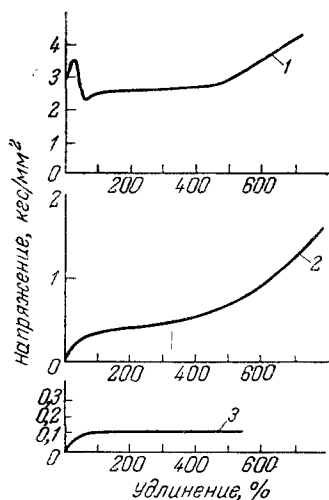


Рис. 19. Зависимость физико-механических свойств полипропилена от структурного состава:

1—изотактический полипропилен; 2—стереоблокполимер полипропилена, выделенный экстрагированием *n*-гептаном; 3—атактический полипропилен, выделенный экстрагированием эфиром.

На рис. 18 приведены кривые зависимости напряжение — удлинение для полипропиленовых пленок с различной микроскопической структурой, которая изменялась путем кристаллизации¹⁰⁰. Кристаллизация проводилась при 125 °С. Из рис. 18 видно, что исходный образец, который не подвергался тепловой обработке, характеризуется высокой прочностью и образует «шейку». При прогреве повышается хрупкость полимера, которая возрастает

с увеличением продолжительности прогрева. Микроскопические исследования этих пленок показали, что дополнительная кристаллизация при 125 °С способствует образованию хорошо сформированных надмолекулярных структур в виде сферолитов.

Свойства стереорегулярных полиолефинов зависят также от структурного состава полимера. На рис. 19 показаны механические свойства пленок изотактического, стереоблокполимерного и атактического полипропилена²⁷. Как видно из рис. 19, атактический полипропилен обладает свойствами аморфно-жидких полимеров. Изотактический полипропилен обладает свойствами высококристаллического полимера; механические свойства стереоблокполимера занимают промежуточное положение.

ТАБЛИЦА 14

Физико-механические свойства полиолефинов

Свойства	Полимер		
	полиэтилен разветвленный	полиэтилен линейный	полипропилен изотактический
Прочность, кгс/см ²	120—160	220—400	300—380
Удлинение, %	150—600	200—900	200—700
Начальный модуль, кгс/см ²	1500—2500	5500—8000	7700—12000

В зависимости от структуры полиолефинов их физико-механические свойства могут изменяться в широком диапазоне (табл. 14).

ЛИТЕРАТУРА

1. Наметкин С. С., Химия нефти, Изд. АН СССР, 1955.
2. Пархоменко В. Е., Технология переработки нефти и газа ГНТ, Изд. нефтяной и горнотопливной литературы, 1959; Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1962; то же, т. 11, Изд. «Химия», 1965.
3. Крессер Т., Полипропилен, Издатинлит, 1963, стр. 102.
4. Азингер Ф., Химия и технология моноолефинов, Госоптехиздат, 1959.
5. Ziegler K., Brennst. Chem., 30, 181 (1949).
6. Эггероул С., Свитинг О. Д., Усп. хим., 27, № 9, 1115 (1958).
7. Миэхара С., Chem. Japan, 15, № 6, 498 (1960).
8. Hopff H., Kern R., Mod. Plast., 23, (10), 153 (1946).
9. Mortimer G., Arnold L., J. Polymer Sci., A, 2, 4247 (1964).
10. Жаров А. А., Киссин Ю. В., Пиролон О. Н., Ениклопьян Н. С., Высокомолекулярное соед., 6, 962 (1964).
11. Ziegler K., Gellert H., Holzkamp E., Wilke E., Brennst. Chem., 35, 321 (1954).
12. Natta G., J. Am. Chem. Soc., 77, 1708 (1955); Natta G., J. Polymer Sci., 16, 143 (1955).

13. Natta G., Pino P., Mazzanti G., Geannini U., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2975 (1957).
14. Natta G., Chim. Ind., **37**, 888 (1955); **38**, 124 (1956).
15. Nepitzescu C., Angew. Chem., **68**, 438 (1956).
16. Chien J., J. Am. Chem. Soc., **81**, 86 (1959).
17. Natta G., Materie Plastighe, **24**, 3 (1958).
18. Carrick W., Karol F., Karapinka G., Smith J., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1503 (1960).
19. Patat F., Sinn H., Angew. Chem., **70**, 496 (1960).
20. Натта Д., Химия и технология полимеров, № 7—8, 112 (1960).
21. Лановская Л. М., Гантмахер А. Р., Медведев С. С., Высокомол. соед., **2**, 1391, 1655 (1960); Медведев С. С., Гантмахер А. Р., J. Polymer Sci., C, № 4, 192 (1963).
22. Ziegler K., англ. пат. 770707, 20/III 1957.
23. Higooka M., Kanda H., Nakaguchi K., J. Polymer Sci., B, **1**, 701 (1963).
24. Natta G., Mazzanti G., Chim. Ind., **40**, 5183 (1959).
25. Англ. пат. 941826, 13/XI 1963.
26. Natta G., Pasguon I., Lambelli A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1488 (1962).
27. Натта Д., Химия и технология полимеров, № 1, 98 (1959).
28. Ullzmann H., J. Polymer Sci., **32**, 457 (1958).
29. Furukawa J., Tsuruta T., J. Polymer Sci., **36**, 275 (1959).
30. Pritchard J., McClamery R., Boscke V. P., Brit. Plast., **33**, 58 (1960).
31. Конкин А. А., Андриченко Ю. Д., Дружинина Т. А., Андреева И. Н., Авт. свид. 157457, 5/X 1963. Бюлл. изобр. и товарн. знак., № 18, 1963.)
32. Natta G., J. Polymer Sci., **34**, 90 (1959).
33. Konstos E. G., Easterbook E., Gilbert R., J. Polymer Sci., **61**, 69 (1962).
34. Natta G., Mazzanti G., Crespi G., Moraglio D., Chim. Ind., **39**, 275 (1957); Химия и технология полимеров, № 6, 1957.
35. Топчиев А. В., Кренцель Б. А., Стоцкая Л. Л., Усп. хим., **30**, 462 (1961).
36. J. Mitch P., Англ. пат. 762200, 28/XI 1956.
37. Ziegler K., Gellert H., Losel K., Zehmkue W., Pfohl W., Angew. Chem., **67**, 424 (1955).
38. Ziegler K., бельг. пат. 535235, 27/I 1955.
39. Ziegler K., Angew. Chem., **64**, 323 (1952).
40. Ziegler K., Martin H., Makromol Chem., **18**, 186 (1956).
41. Bos H., пат. США 1018865, 7/XI 1957.
42. Smith P., англ. пат. 757525, 19/IX 1953.
43. Англ. пат. 790822, 19/II 1958.
44. Чирков Н. М. и др., авт. свид. 128451, 3/VIII 1959; Бюлл. изобр., № 10 (1960).
45. Голдинг Б., Химия и технология полимерных материалов, Издательство, 1963, стр. 346.
46. Полиэтилен низкого давления, под ред. Егорова Н. М., Госхимиздат, 1958, стр. 10.
47. Егоров Н. М., Архипова З. Н., Хим. наука и пром., **2**, № 3, 398 (1957).
48. Field E., Feller M., Ind. Eng. Chem., **49**, 1883 (1957).
49. Clark A., Hogan J., Vamcs R., Zanning W., Ind. Eng. Chem., **48**, 1152 (1956)

50. Купер А., Химия и технология полимеров, № 10, 3 (1962).
51. Fuzukawa J., Saegusa T., Tsuruta T., Anzai S., Naguma T., Kawasaki A., Makromol. Chem., **41**, 17 (1960).
52. Natta G., Corradini P., J. Polymer Sci., **34**, 529 (1959).
53. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слоимский Г. Л., Колл. ж., **19**, 131 (1957).
54. Банн Ч., в кн. «Волокна из синтетических полимеров», под ред. Хилла Р., Издательство, 1957, стр. 268.
55. Walter E. R., Reding F. P., J. Polymer Sci., **21**, 561 (1956).
56. Teare P. W., Holmes D. R., J. Polymer Sci., **24**, 496 (1957).
57. Natta G., J. Polymer Sci., **34**, 531 (1959).
58. Натта Д., Коен А., Бертинолли Ф., Креспи Г., Химия и технология полимеров, № 11, 13 (1964).
59. Compostella M., Coen A., Bertinotti F., Angew. Chem., N 16, 618 (1962).
60. Diacik I., Jambrich M., Chem. Prum., **14**, N 3, 136 (1964).
61. Keller A., Makromol. Chem., **34**, 1 (1959).
62. Tuill P. H., J. Polymer Sci., **17**, 447 (1957).
63. Fischer E. W., Z. Naturforsch., **12**, 753 (1957). (1957).
64. Кожима Н., Ямагучи К., Makromol. Chem., V, B63, 226 (1964).
55. Аврамян М., J. Chem. Physics., **9**, 177 (1941).
66. Morgan Z. B., Philos. Trans. Roy. Soc. (London), A247, 13 (1954).
67. Кур К., Уэйлс М., Дойл М., Химия и технология полимеров, № 6, 86, 1965; Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошников Т. К., Высокомол. соед., **7**, 229 (1965).
68. Стил Д. К., Успехи химии, **27**, 1437 (1958).
69. Natta G., Makromol. Chem., **35**, 94 (1960).
70. Зверев М. П., Клименков В. С., Костина Т. Ф., Высокомол. соед., **2**, 1620 (1960).
71. Natta G., Corradini P., Bassi J., Makromol. Chem., **21**, 240 (1956).
72. Natta G., Makromol. Chem., **16**, 213 (1955).
73. Natta G., Angew. Chem., **68**, 393 (1955).
74. Huhter E., Oakes W., Trans. Faraday Soc., **41**, 49 (1945).
75. Ueberreiter K., Orthmann, Koll. Z., **128**, 125 (1952).
76. Hermans P., Weidinger A. J., Polymer Sci., **14**, 714 (1949); Grimm S., J. Phys. Chem., **57**, 22 (1953).
77. Банн Ч., в кн. «Полиэтилен и другие полиолефины», Изд. «Мир», 1964, стр. 431.
78. Miller K., Nilsen L., J. Polymer Sci., **44**, 391 (1960).
79. Natta G., Pasguon J., Zambelli A., Gatti G., Makromol. Chem., **1**, B70, 191 (1964); Располов Л. Н., Пирогов О. Н., Чирков Н. М., Лисицын Д. М., Высокомол. соед., **5**, № 12, 1761 (1963).
80. Зверев М. П., Клименков В. С., Высокомол. соед., **1**, 158 (1959).
81. Михайлов Н. В., Горбачова В. О., Файнберг Э. З., Высокомол. соед., **1**, 143 (1959).
82. Александров А. П., Лазуркин Ю. С., ЖТФ, **9**, 1250 (1939).
83. Шифрина В. С., Самосадский Н. Н., Полиэтилен высокого давления, Госхимиздат, 1958.
84. Plastics, **26**, № 285, 157 (1961).
85. Крессер Т., Полипропилен, Издательство, 1963, стр. 138.
86. Кобеко П. П., Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952, стр. 301.

87. Мак-Колл, в кн. «Полиэтилен и другие полиолефины», Изд. «Мир», 1964, стр. 403.
88. Полиэтилен низкого давления, сборник под ред. Егорова Н. М., Госхимиздат, 1958, стр. 29.
89. Зверев М. П., Ручинский С. П., Зубов П. И., ДАН СССР, 149, № 1, 128 (1963).
90. Richards R. B., Trans. Faraday Soc., 42, 10 (1946).
91. Hawkins S., Smith H., J. Polymer Sci., 28, 341 (1958).
92. Каргин В. А., Соколова Т. И., ДАН СССР, 88, 867 (1963); ЖФХ, 27, 1039 (1953).
93. Каргин В. А., Соколова Т. И., ЖФХ, 27, 1208, 1213, 1325 (1953).
94. Каргин В. А., Кабанов В. А., Марченко И. Ю., Высокомол. соед., 1, 94 (1959).
95. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
96. Каргин В. А., Соколова Т. И., Надарейшвили Л. И., Высокомол. соед., 6, 169 (1964).
97. Селихова В. И., Маркова Г. С., Каргин В. А., Высокомол. соед., 6, 1132 (1964).
98. Каргин В. А., Соколова Т. И., Рапопорт-Молодцова Н. Я., Высокомол. соед., 6, № 9, 1562 (1964).
99. Keith H., Radden F., J. Polymer Sci., 41, 525 (1959).
100. Бэрши Л., в кн. «Полиэтилен и другие полиолефины», Изд. «Мир», 1964, стр. 540.

ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

При переработке полиолефинов в волокна и при эксплуатации изделий из них происходит деструкция макромолекул под действием тепла, кислорода и света. Процессы разрушения полимеров под влиянием указанных воздействий очень сложны и обычно в реальных условиях они сопутствуют друг другу; например, при формировании волокна одновременно происходят реакции термического и окислительного распада. Ухудшение свойств материалов при эксплуатации связано с протеканием фотохимических и окислительных процессов.

Сложные процессы деструкции целесообразно исследовать раздельно; это дает возможность подобрать эффективные стабилизаторы, предотвращающие преждевременное разрушение полиолефинов и волокон на их основе.

Следует иметь в виду, что в некоторых случаях процессы деструкции макромолекул под влиянием различных инициаторов используют для модификации свойств полиолефинов и волокон путем прививки к ним полимеров. Такой метод модификации полиолефинов и волокон в последнее время приобретает практическое значение. Прививка полимеров наряду с другими способами модификации волокон рассматривается в главе VII.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ

Термическая деструкция полимеров определяется энергией диссоциации различных химических связей и в небольшой степени энергией межмолекулярного взаимодействия. Молекулярная цепь полиолефинов состоит из химических связей С—С и С—Н, причем связь С—С имеет меньшую энергию диссоциации, чем связь С—Н и составляет 80 ккал/моль. Энергия межмолекулярного взаимодействия изученных полиолефинов примерно одинакова и составляет около 1—2 ккал/моль. Однако термическая стойкость различных полиолефинов неодинакова (табл. 15); большей термической стойкостью обладает линейный полиэтилен.

ТАБЛИЦА 15

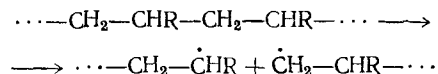
Термическая деструкция полиолефинов¹

Полимер	Строение	Температура интенсивного разложения °С	Энергия активации деструкции ккал/моль
Полиэтилен—CH ₂ —CH ₂ —...	414	72
Полиэтилен разветвленный	...—CH ₂ —CH—CH ₂ —CH ₂ —... CH ₂ CH ₃	404	63
Полипропилен—CH ₂ —CH—... CH ₃	387	58

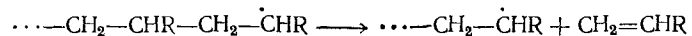
Такое различие в термической стойкости полиолефинов обусловлено тем, что энергия связи С—С снижается при переходе от первичного к третичному атому углерода и, кроме того, энергия связи атома водорода со вторичным атомом углерода более высокая, чем атома водорода с третичным атомом углерода.

В соответствии с современными представлениями процесс термического разложения полиолефинов можно рассматривать как процесс, состоящий из ряда элементарных реакций, протекающих по свободнорадикальному цепному механизму:

Инициирование процесса — образование макрорадикалов вследствие разрыва полимерных цепей или отрыва атома водорода под влиянием тепла:

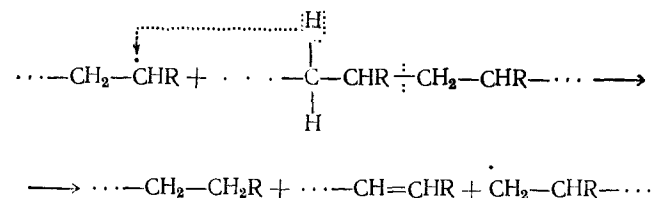


Реакция деполимеризации — реакция, которая происходит с отрывом звеньев мономера от концов образовавшихся макрорадикалов;

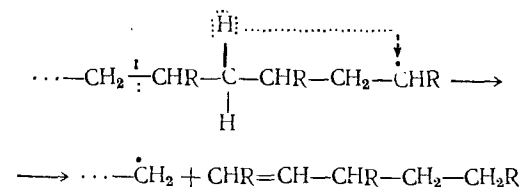


Передача цепи. Свободные радикалы, образующиеся по первым двум реакциям, обладают высокой активностью и вступают в реакции межмолекулярной и внутримолекулярной передачи цепи. В результате межмолекулярной передачи цепи обра-

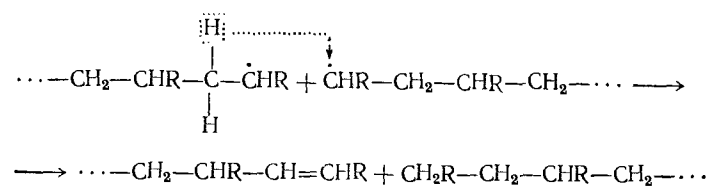
зуется новый свободный радикал и получаются продукты с ненасыщенными концевыми группами.



Внутримолекулярная передача цепи происходит через метиленовые группы, при этом образуются низкомолекулярные продукты с ненасыщенными концевыми группами:



Обрыв цепи осуществляется вследствие рекомбинации радикалов или диспропорционирования. Последний процесс приводит к образованию цепи, содержащей двойную связь:



Термическую стойкость полиэтилена и полипропилена экспериментально определяют по температуре, при которой устанавливается равновесие между полимером и образовавшимся мономером².

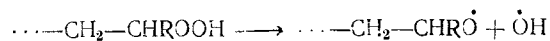
Равновесная или предельная температура для полиэтилена составляет 414 °С, а для полипропилена 387 °С. Разложение полимеров после достижения предельной температуры вследствие небольшой скорости процесса деструкции заметно только при значительно более высоких температурах. В газообразных продуктах термического разложения полипропилена было обнаружено: пропилена 35—50, бутилена 2—6, амиленов и

пентенов 39—41 объемн. %. Зависимость термического разложения полиэтилена и полипропилена от температуры приведена на рис. 20.

В термическом разложении полимеров принимают участие «замороженные» радикалы, которые образуются при полимеризации, а также в процессе механической переработки полиолефинов, грануляции полимера и формования волокна.

Процесс термической деструкции зависит от присутствия в макромолекулах перекисных соединений, образование которых возможно при получении полиэтилена радикальным методом.

Гидроперекиси при нагревании разлагаются с образованием активных свободных радикалов, являющихся источниками деструкции макромолекул³:



Присутствие в полимере низкомолекулярных фракций способствует деструкции полимеров при повышенной температуре вследствие увеличения концентрации активных концевых групп.

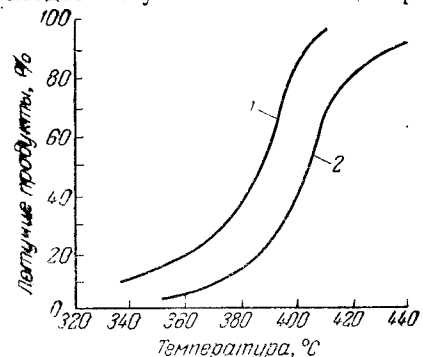


Рис. 20 Термическое разложение полиолефинов;
1 — полипропилен; 2 — полиэтилен.

полимерные радикалы. Так, например, при термическом разложении полипропилена ингибирование процесса наблюдалось в результате добавления 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропана. Начальная скорость выделения продуктов при 350 °C в вакууме при добавлении 5% стабилизатора снизилась в 9 раз⁴.

В реальных условиях термическое разложение полимеров сопровождается окислительной деструкцией, поэтому стабилизаторы подбирают с таким расчетом, чтобы они предотвращали не только термический, но и окислительный распад полиолефинов.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕКТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ

Механизм деструкции. Термоокислительная деструкция полиолефинов протекает по радикально-цепному механизму с вырожденными разветвлениями и подчиняется экспоненциальному закону:

$$W = Ae^{\varphi t}$$

где W — скорость окисления;

A, φ — константы;

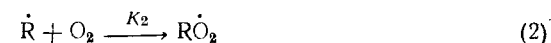
t — время.

Процесс вырожденного разветвления связан с образованием промежуточных продуктов, способных распадаться на свободные радикалы и зарожать новые цепи. Такими промежуточными продуктами для полиолефинов являются перекисные соединения. Схему окисления полиолефинов^{4,5} можно представить в следующем виде:

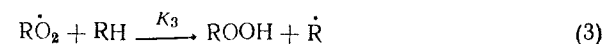
1. Образование радикалов или окислительных центров



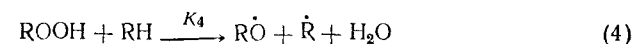
2. Развитие цепи



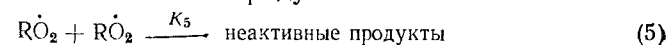
и



3. Процесс вырожденных разветвлений



4. Образование неактивных продуктов



Зарождение радикалов (реакция 1) и развитие цепи (реакции 2 и 3) определяют только начальную стадию окисления полимеров, которая зависит от температуры, природы химических связей, образующих макромолекулы, наличия остатков катализаторов и структурного состава полимера.

При низких температурах скорость поглощения кислорода полимерами незначительна. По данным некоторых исследователей⁶, величина индукционного периода для полиэтилена линейного и разветвленного при нормальных условиях составляет свыше 2 лет. При повышении температуры до 200 °C индукционный период для этих полимеров сокращается соответственно до 50 и 30 ч. Наличие остатков катализатора также способствует сокращению периода индукции⁷.

Развитие окислительной цепи (реакция 3) зависит от подвижности атома водорода, которая увеличивается при переходе от первичных к третичным связям^{8,9} (рис. 21). По некоторым исследованиям^{10,11}, меньшая энергия активации окисления полипропилена по сравнению с полиэтиленом (табл. 16) объясняется не подвижностью атома водорода, расположенного у третичного углеродного атома, а главным образом подвижностью водорода в коротких боковых алифатических звеньях. Отрыв водорода от

ТАБЛИЦА 16

Энергия активации термоокислительной деструкции полиолефинов¹³

Полимер	Энергия активации ккал/моль
Полипропилен	21,8
Полиэтилен линейный	31,9
Полиэтилен разветвленный	32,7
Сополимер этилена с пропYLEНОМ	30,8

основной цепи сопряжен с переходом соответствующего участка цепи от тетраэдрической к плоской конформации; такое изменение конформации должно привести к повышению энергии активации, а, следовательно, к снижению скорости окисления полимера.

Подвижность водорода также возрастает, если связь С—Н находится в α -положении к двойной связи⁴.

В результате термоокислительной деструкции происходит изменение средневесового и среднечислового молекулярного веса полимера¹² (рис. 22).

Влияние структурного состава полимера на скорость окисления изучалось многими исследователями. Установлено¹⁴, что скорость окисления атактического полипропилена выше, чем изотактического кристаллического полимера. Каватиан¹⁵ также указывает, что присоединение кислорода к полиэтилену происходит в первую очередь к аморфной части полимера.

Различие в скоростях окисления аморфных и кристаллических полимеров связано с тем, что скорость диффузии кислорода в кристаллический полимер меньше, чем в аморфный.

На начальную скорость окисления полиолефинов оказывают существенное влияние концевые ненасыщенные группы и макро-радикалы, которые образуются при грануляции и формовании волокон. Кроме того, слабыми местами в полиолефинах являют-

ся участки цепи, содержащие перекисный кислород, образование которого возможно при сополимеризации мономера с кислородом воздуха, присутствующим в небольшом количестве в полимеризационной системе, а также при механо-термической

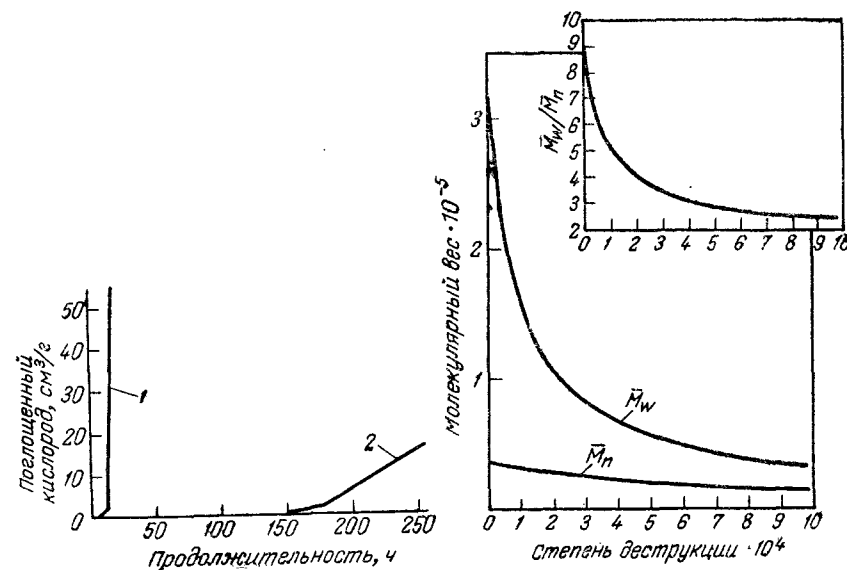


Рис. 21. Стойкость полипропилена и полиэтилена к термоокислительной деструкции при 150 °С:
1—полипропилен; 2—полиэтилен.

Рис. 22. Изменение средневесового (\bar{M}_w) и среднечислового (\bar{M}_n) молекулярного веса полипропилена в зависимости от степени деструкции.

переработке полимеров. В полиэтилене спектральными методами обнаружены кислородсодержащие (гидроксильные, карбоксильные, карбоксильные) группы (табл. 17).

Как указывалось, реакции (1), (2), (3) определяют только начальную скорость окисления. В дальнейшем, по мере накопления в полиолефинах перекисных соединений, способных распадаться по связям О—О (реакция 4), энергия диссоциации которых составляет всего 35 ккал/моль, окисление протекает с большей, чем в начальный период, скоростью, и это определяет кинетику реакции (рис. 23). Установлено, что распад перекисных соединений при окислении полиолефинов протекает по бимолекулярному механизму.

При глубоком окислении поглощение кислорода проходит через максимум и затем снижается, оставаясь постоянным в течение длительного времени. Торможение процесса окисления

ТАБЛИЦА 17

Химическая неоднородность полиэтилена различной структуры

Полимер	Количество групп на 1000 мономерных единиц					
	метильных	винилиде- новых	винильных	метильно- вых	ки-лород- содержа- щих	ненасыщен- ных
Полиэтилен развет- ленный	30	0,17	0,09	0,89	1	1,2
Полиэтилен линей- ный	2,2	<1	0,9	<1	0,25	1,2

полиолефинов сопровождается выделением легколетучих продуктов окисления, состоящих в основном из H_2O , CO_2 , $HCOOH$, $HCHO$, которые образуются в результате распада первичных продуктов окисления (табл. 18).

Из таблицы видно, что летучие продукты разложения всех исследованных полиолефинов имеют практически один и тот же качественный состав; изменяется только их количественное соотношение. Так, за 4 ч окисления полипропилена при $150^\circ C$ кислот образуется в 15 раз больше, чем при окислении линейного полиэтилена, формальдегида — в 13 раз больше и ацетальдегида — в 6 раз. При повышении температуры выход летучих продуктов возрастает (главным образом кислот и карбонильных соединений).

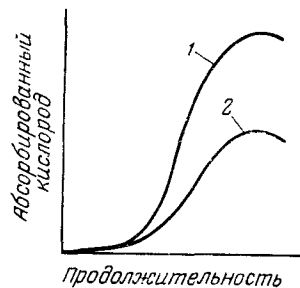


Рис. 22. Абсорбция кисло-
рода полистиленом:
1—кислород; 2—кислород в вид
гидроперекисных групп.

Вследствие высокой вязкости системы выделение первичных продуктов окисления из полимера затруднено, поэтому продолжительность пребывания их в зоне реакции увеличивается. Кроме того, при прохождении продуктов распада через наружные

слои полимера, где скорость окисления максимальна, происходит более глубокое окисление. Поэтому образующиеся при окислении полимерные радикалы не способны к значительным перемещениям, что является одной из причин возникновения пространственных структур.

Стабилизация термоокислительной деструкции. Для предотвращения термоокислительной деструкции полиолефинов применяют стабилизаторы или ингибиторы, которые или блокируют активные радикалы RO_2 (реакция 2) или разрушают перекиси

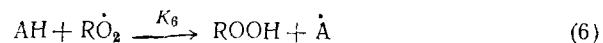
Летучие продукты окисления полиолефинов¹⁶ при $150^\circ C$
(в миллимолях на моль мономера)

ТАБЛИЦА 18

Продукты реакции	Полипропилен		Полиэтилен линейный		Полиэтилен разветвлен- ный		Сополимер этилена с пропиленом	
	Продолжительность окисления, ч							
	4	8	4	8	4	8	4	8
Кислоты (в пересчете на $COOH$)	110—130	125—135	7—9	9—12	18—20	12—15	16—19	
Эфиры (в пересчете на $OSOC_2H_5$)	35—36	35—45	—	—	—	—	2,1—3,2	
Непредельные соединения (по бромному числу)	40—42	37—38	2,0—2,6	—	3,0—3,6	1,1—1,5	—	
Перекиси (в пересчете на активный кисло- род)	4—5	2,2—2,5	0,5—0,6	0,4—0,5	1,0—1,1	0,3—0,35	0,3—0,37	
Формальдегид	15—25	28—33	1,2—1,8	1,8—2,6	3,4—4,0	1,6—2,1	3,5—4,0	
Ацетальдегид	5—8	8—11	0,9—1,4	0,5—0,8	1,4—1,5	1,4—1,8	1,8—2,3	
Вода	670—750	620—650	190—240	290—305	200—230	200—250	380—400	
Двуокись углерода	100—120	—	20—25	—	13—15	25—35	—	
Оксид углерода	40—50	—	6—10	—	3—5	6—9	—	
Водород	17—20	—	3,7—4,3	—	—	—	—	

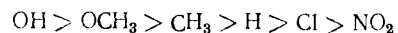
(реакция 3), не образуя при этом активных радикалов^{2, 4}. Деактивация радикалов RO_2 возможна только в том случае, если водород в молекуле ингибитора (АН) связан менее прочно, чем в полимере (РН).

Механизм стабилизации. Взаимодействие ингибитора с полимерным радикалом RO_2 происходит по реакции:



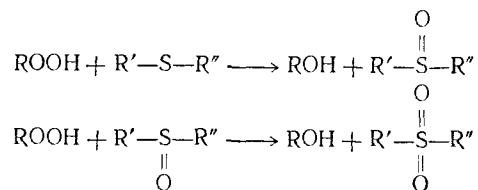
Образующийся при этом радикал \dot{A} должен быть малоактивным и не способным продолжать реакцию цепь. В качестве ингибиторов полиолефинов, действующих по механизму дезактивации свободных радикалов (RO_2), применяются производные фенола и аминов. В настоящее время установлено^{17, 18}, что ингибирующая активность фенолов и большинства аминов обусловлена наличием в их молекулах подвижных атомов водорода, способствующих протеканию реакции (6).

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) доказано^{7, 19, 20}, что при распаде фенолов и аминов образуются сравнительно стабильные радикалы. Установлена²¹ зависимость между строением фенольных ингибиторов и их эффективностью. Двухатомные фенолы эффективнее одноатомных. *o* и *n*-Изомеры более активны, чем *m*-изомеры. Алкилфенолы, и особенно 2,4,6-триалкильные производные с CH_3 -группой в *n*-положении, более эффективны, чем незамещенные фенолы. Отмечается положительное влияние галоида в *n*-положении к гидроксильной группе. *Бис*-фенолы, содержащие между ароматическими ядрами атомы серы или группы $-CH_2-$, отличаются высокой эффективностью. Строение аминов также влияет на процесс ингибирования²². Так, для производных фенил- β -нафтиламина, содержащего различные заместители в бензольном кольце в *n*-положении, показано, что прочность N—H связи возрастает, а ингибирующая активность снижается в следующем ряду заместителей:



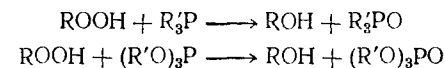
т. е. реакционная способность аминов снижается с уменьшением электронодонорных свойств заместителей.

Ингибиторы, действующие главным образом на полиолефины по механизму разрушения перекисных соединений, изучены значительно меньше. Предполагают, что соединения, содержащие серу, взаимодействуют с перекисями по следующим реакциям:

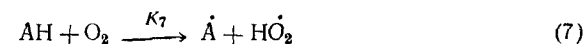


Сульфиды, содержащие по крайней мере одну алифатическую или ациклическую группу, присоединенную к атому серы, являются более эффективными ингибиторами, чем меркаптаны и дисульфиды, тогда как диарилсульфиды и диарилсульфоны неактивны. Разрушение гидроперекисей сульфидами может протекать и с образованием свободных радикалов. Это было установлено при применении в качестве ингибиторов окисления полипропилена смесей тетраметилтиурамдисульфида, а также дифенилсульфида с различными перекисными соединениями.

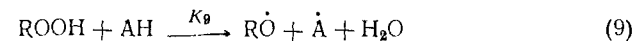
Фосфорорганические соединения (тризамещенные фосфины и триалкилфосфиты) также способны взаимодействовать с гидроперекисями, превращаясь соответственно в фосфиноксиды и триалкилфосфаты²³:



Следует отметить, что стабилизаторы оказывают на полимер не только ингибирующее, но также иницирующее действие^{4, 5}. Иницирование возможно в результате окисления стабилизатора по реакциям:



Стабилизатор может также иницировать окисление, реагируя с гидроперекисями²⁴:



Таким образом ингибирующее действие стабилизатора зависит от соотношения скоростей обрыва цепи и иницирования, которые определяются подвижностью водородного атома и реакционной способностью малоактивного радикала.

Величина индукционного периода деструкции возрастает с увеличением количества стабилизатора только в том случае, если его концентрация в полимере не выше критической, т. е. такой концентрации, при которой наблюдается стационарный режим, когда при распаде стабилизатора и гидроперекиси получается одинаковое число радикалов⁵; критическая концентрация ингибитора определяется соотношением

$$[AH]_{кр.} = \frac{\alpha K_9}{(1-\alpha) K_6} [RH]$$

где α — степень распада гидроперекиси на радикалы RO_2 .

Такое представление о механизме действия ингибиторов окисления при стабилизации полиолефинов подтверждается экспериментальными данными²⁵.

На рис. 24 показано изменение величины индукционного периода деструкции полиэтилена, стабилизированного фенил-*n*-

фенилендиамином, из которого видно, что с увеличением количества ингибитора возрастает величина индукционного периода; по мере расходования ингибитора наблюдается ускоряющийся процесс окисления, который свидетельствует о разветвленной цепной реакции.

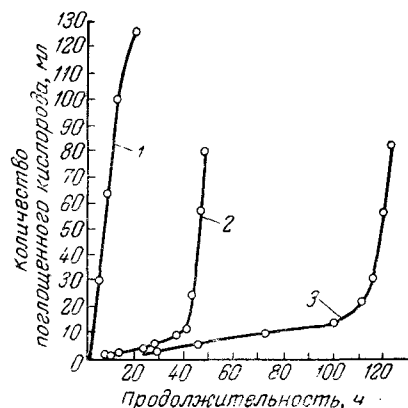


Рис. 24. Влияние концентрации стабилизатора на скорость окислительной деструкции полиэтилена при 150°C:

1—без стабилизатора; 2—0,05% ди-фенил-п-фенилендиамина; 3—0,2% ди-фенил-п-фенилендиамина.

Эффективность ингибирующего действия стабилизаторов уменьшается с повышением температуры вследствие того, что при этом скорость инициирования процессов деструкции возрастает быстрее, чем скорость обрыва цепей.

Повышение эффективности стабилизаторов (синергизм). При введении многих стабилизаторов в полиолефины не наблюдается значительного увеличения индукционного периода, например: 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенилфенола, 4,4'-метилден-бис-(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) и 2,6-ди-*трет*-октил-4-метилфенола²⁶. При этом реакция окисления протекает нестационарно при всех концентрациях этих ингибиторов. Причина низкой эффективности перечисленных стабилизаторов заключается в том, что они стимулируют разветвление кинетических цепей окисления. Однако если в полимер добавить кроме 2,6-ди-*трет*-октил-4-метилфенола (рис. 25), дидецилсульфид, который также является малоэффективным стабилизатором, то индукционный период процесса

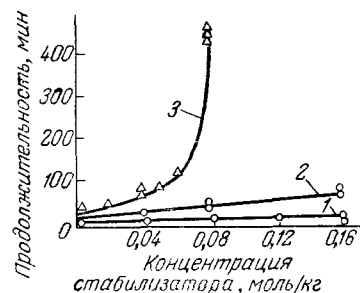


Рис. 25. Зависимость периода индукции окислительной деструкции полипропилена от природы стабилизатора:

1—дидецилсульфид; 2—2,6-ди-трет-октил-4-метилфенол; 3—смесь дидецилсульфида и 2,6-ди-трет-октил-4-метилфенола.

деструкции увеличивается²⁶ до 450 мин (при 200°C и P_{O_2} —300 мм рт. ст.).

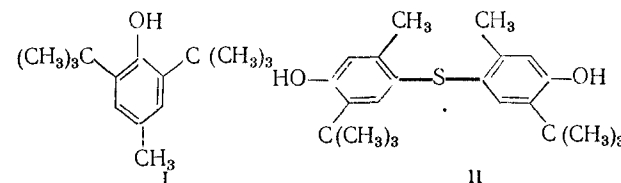
Увеличение периода индукции наблюдается²⁷ также при добавлении в полипропилен смеси пирокатехинфосфитионола с ди-(*трет*-бутил-*п*-крезил)-сульфидом (КАО-6), при суммарной концентрации ингибиторов 0,015 моль/кг. Индукционный период процесса деструкции полиэтилена также возрастает при введении в него смеси ингибиторов, состоящих из 4,4'-тио-бис-(6-*трет*-бутил-*м*-крезола) с различными тиозфирами²⁸. При совместном употреблении небольших количеств (0,1%) тио-β-нафтола и ароматических углеводородов с конденсированными ядрами (0,1%), которые не показали заметной активности при раздельном применении, наблюдалось значительное уменьшение скорости окисления полиэтилена²⁹ (табл. 19).

Эффект взаимного усиления действия ингибиторов (который часто называют синергизмом), по-видимому, заключается в дезактивации радикалов, вызывающих инициирование окисления.

Стабилизаторы термоокислительной деструкции. В настоящее время известно большое число веществ на основе производных аминов, сульфидов, фенолов, которые могут служить стабилизаторами термоокислительной деструкции полиолефинов. Однако практическое применение получили только соединения, которые характеризуются:

- 1) устойчивостью к действию тепла и кислорода воздуха;
- 2) совместимостью с полимером. При этом большую роль играет равномерное распределение стабилизатора в полиолефинах, которое может быть достигнуто, например, введением стабилизатора в процессе полимеризации;
- 3) невысокой летучестью;
- 4) отсутствием токсичности.

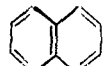
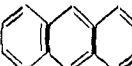
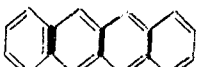
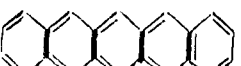
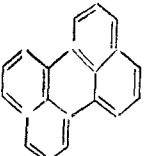
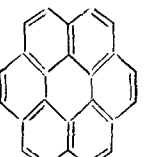
В качестве стабилизаторов для полиэтилена, удовлетворяющих перечисленным требованиям, могут применяться смесь³⁰ 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-крезола (I) и 4,4'-тио-бис-(6-*трет*-бутил-*м*-крезола) (II):



а также смесь *п*-*трет*-бутилфенилсалицилата и 2,4-добензоилрезорцина³¹ и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 2,2'-метилден-бис-(4,6-диалкилфенол)³², *N,N'*-ди-2-нафталин-*п*-фенилендиамин;

Синергическое действие ароматических углеводородов в смеси с тιο-β-нафтолом при стабилизации полиэтилена

ТАБЛИЦА 19

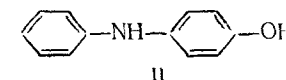
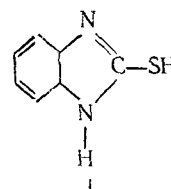
Углеводород	Формула	Индукционный период при 140 °С, ч	
		углеводород без добавок	углеводород в смеси с тιο-β-нафтолом
—	—	—	10*
Нафталин		4	16
Антрацен		4	20
Нафтацен		52	1510
Пентацен		28	3000
Перилен		14	3500
Коронен		4	2000

* Чистый тιο-β-нафтол.

Для полипропилена во многих случаях рекомендуется применять те же препараты, что и для полиэтилена. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева и А. Г. Попов³³ исследовали около 25 различных соединений для стабилизации полипропиленового волокна*. Из них наиболее эффективными (по физико-механическим свойствам)

* Здесь и далее при изучении эффективности действия стабилизаторов в качестве объектов исследования использовались не только полимеры, но и волокна на их основе.

вам волокна, прогретого в течение 8 ч при 150 °С) оказались 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, терпенофенолы и смеси производных фенола с серусодержащими соединениями, например 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола с дибензоилдисульфидом. Синергическим действием обладают также смеси меркаптобензимидазола (I) и оксидифениламина (II):



На применение серусодержащих соединений в качестве веществ, предотвращающих термоокислительную деструкцию, указывают также и другие исследователи³⁴. Так, характеристическая вязкость полипропилена не изменяется при прогреве (140 °С) в течение 100 ч и введении в полимер до 1,5% таких соединений, как 4,4'-*тио-бис*-(3-метил-5-*трет*-бутилфенол), 2,2'-*тио-бис*-(3-*трет*-бутил-5-метилфенол), 4,4'-*тио-бис*-(2-метил-5-*трет*-бутилфенол). Согласно австрийскому патенту³⁵, при введении в полиолефины от 0,02 до 2% α, β-бензоизотиозолон-1-диоксида, сахара или их *N*-алкил- или арилзамещенных (2-метилсахарин, 2-этилсахарин, 2-фенилсахарин, 2-ацетилсахарин) также увеличивается стойкость полимеров к термоокислительной деструкции.

В табл. 20 приведены сравнительные данные по стабилизации полипропилена ингибиторами промышленного значения³⁶.

Из табл. 20 видны преимущества смесей стабилизаторов. Так, смесь, состоящая из 0,3% 2,2'-*тио-бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенола) и 0,2% α-нафтилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты, является более эффективным ингибитором полипропилена, чем каждое из этих соединений. Приведенные в табл. 20 смеси ингибиторов могут быть использованы не только для стабилизации полипропилена, но и других полиолефинов.

Разрушение полиолефинов происходит не только под влиянием тепла и кислорода воздуха, но также под действием света.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ

Фотохимическая деструкция макромолекул полиолефинов происходит под влиянием световой энергии. Особенно сильное действие оказывает ультрафиолетовая часть спектра с длиной волны от 2500 до 4000 Å. Ниже приводятся значения энергии, соответствующее квантам света разных длин волн:

Длина волны, Å	2950	3100	3800	6000
Энергия, ккал/моль	96	92	72	48

Сравнительные данные по стабилизации полипропилена различными ингибиторами

ТАБЛИЦА 21

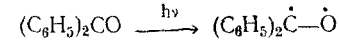
Стабилизаторы	Концентрация стабилизатора вес. %	Индукционный период при 200 °С, мин	Характеристическая вязкость полипропилена (в тетралине при 135 °С)							
			после старения при 150 °С в течение							
			после гравитации	50 ч	100 ч	150 ч	200 ч			
Полипропилен исходный (без стабилизатора)										
2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)	0,3	6-8 220	3,1 3,2	2,5	—	—	—	—	—	—
4-Метил-6-изоборнилфенол	0,5	30	2,8	1,6	—	—	—	—	—	—
Фенил-циклогексил-п-фенилендиамин	0,2	340	4,0	3,7	—	—	—	—	—	—
Ди-β-нафтил-п-фенилендиамин	0,3	40,5	4,0	3,6	—	—	—	—	—	—
2,2'-Тео-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)	0,3	440	3,7	2,4	—	—	—	—	—	—
α-Нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты	0,2	220	4,1	3,8	—	—	—	—	—	—
Смесь меркаптобензимидазола и п-оксифенил-β-нафтиламина	0,5	450	4,0	3,9	—	—	—	—	—	—
Смесь 2,2'-Тео-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) и α-нафтилового эфира пирокатехинфосфористой кислоты	0,5	925	4,1	4,0	—	—	—	—	—	—

Из приведенных данных видно, что энергия длин волн ультрафиолетовой части спектра соизмерима с прочностью связей С—С.

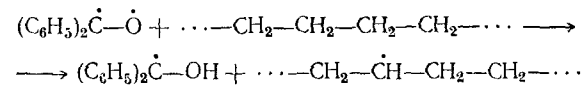
При адсорбции ультрафиолетовых лучей молекула переходит в активное или возбужденное состояние. Возбужденная молекула может выделить энергию в виде излучения с большей длиной волны или вызвать фотохимическую реакцию с разрывом основной цепи и образованием свободных радикалов.

Помимо деструкции макромолекул, под влиянием ультрафиолетовых лучей происходит образование трехмерных структур в результате отрыва водорода от углеродных атомов молекулярной цепи. Образование трехмерных структур в значительной степени облегчается в присутствии фотосенсибилизаторов — соединений, поглощающих ультрафиолетовые лучи и затем распадающихся с образованием активных радикалов, способных оторвать водород от макромолекул³⁷. К числу сенсибилизаторов относятся бензофенон, дифениламин.

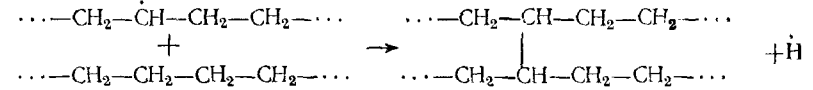
Механизм деструкции. Механизм этого процесса можно представить следующим образом. При поглощении кванта света молекула бензофенона переходит в метастабильное триплетное состояние (бирадикал)³⁸:



Бирадикал отрывает атом водорода от полиолефина:



Сшивание макромолекул происходит при взаимодействии алильного радикала с соседней невозбужденной молекулой полиолефина по реакции:



При освещении полиэтилена ультрафиолетовыми лучами в присутствии 1%-ного бензофенона на 10⁵ атомов углерода полимерной цепи образуется 100 шшивок, при этом термостойкость полиэтилена возрастает до 250 °С.

Полиолефины, по сравнению с другими полимерами, характеризуются большим квантовым выходом; это значит, что большая часть поглощенной световой энергии вызывает деструкцию макромолекул. Так, для полиэтилена квантовый выход при длинах волн света 2500—3500 Å составляет 0,1, а для полиэтилентерефталата 5 · 10⁻⁴. В связи с этим полиолефины на свету быстро

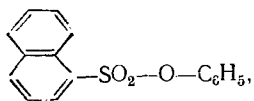
лучей является введение в полимер (в процессе его грануляции) пигментов — красителей, которые сорбируют световую энергию.

В качестве светостабилизаторов могут быть использованы не только пигменты, но также и химические соединения, способные поглощать ультрафиолетовые лучи. В табл. 21 (см. стр. 83) приведены данные по стабилизации полиэтиленового волокна различными препаратами, из которых наиболее эффективным является 2,6-дibenзоилрезорцин⁴². Образцы полиэтиленового моноволокна при действии лампы дневного света в течение 7 суток сохраняли 20% первоначальной прочности; при введении 1% 2,6-дibenзоилрезорцина прочность составила 47% от первоначальной, при добавлении 2% ингибитора — 86%. Для предотвращения деструкции полиолефинов рекомендуют⁴³ добавлять к ним оловоорганические меркапиды (в количестве от 0,05 до 3 вес. %).

Полипропиленовое волокно, содержащее 3% диолово-бис-металлилтиогликолата), сохраняет 74% первоначальной прочности при облучении его в течение 100 ч в федометре.

Хорошими светостабилизаторами для полиэтиленового и полипропиленового волокна является также *n*-октилфенилсалицилат и триоксibenзофенон.

При оценке различных препаратов, применяемых в качестве веществ, поглощающих ультрафиолетовые лучи, необходимо иметь в виду, что многие ингибиторы термоокислительной деструкции, используемые при переработке полимеров, являются чувствительными к действию света. При применении некоторых из них может происходить даже увеличение скорости фотохимической деструкции в результате образования свободных радикалов под влиянием световой энергии^{17, 42}. Другие светостабилизаторы (табл. 21) являются также ингибиторами термоокислительной деструкции и могут защищать полиэтиленовое волокно от тепловых воздействий. Для полипропиленового волокна также известны светостабилизаторы, которые служат одновременно ингибиторами термоокислительной деструкции. Например 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 1-4-дibenзоил-*n*-аминофенол⁴⁴, оксифениловый эфир бензосульфокислоты $C_6H_5-SO_2-OC_6H_4OH$, сложный фениловый эфир α -нафтилсульфокислоты



гидрохинондибензосульфонат⁴⁵

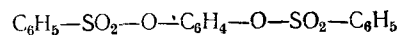
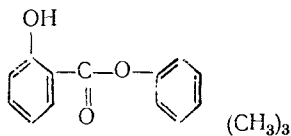
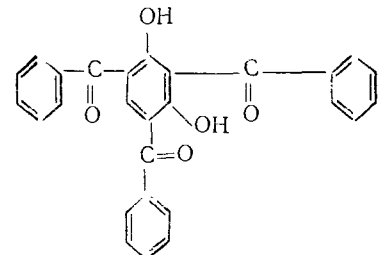


ТАБЛИЦА 21

Светостабилизаторы полиэтиленового волокна

Стабилизатор	Индукционный период окисления (до начала поглощения кислорода при 150 °С) . ч	Прочность после облучения лампой дневного света в течение 7 суток % (от первоначальной)
Без стабилизатора	1,1	20
4- <i>трет</i> -Бутилсалол	2,3	30
 (CH ₃) ₃ 2,4,6-Трибензоилрезорцин	—	28
 2,6-Дибензоилрезорцин	2,8	47

Полипропиленовое волокно, сформованное из полимера, содержащего 0,2 вес. % 1-4-дibenзоил-*n*-аминофенола при 250 °С, сохраняет прочность на 61% после ускоренного старения при 120 °С в течение 15 ч и на 51% после облучения ультрафиолетовыми лучами в течение 200 ч. Смеси ингибиторов термоокислительной деструкции также могут предотвращать процесс фотодеструкции полипропиленового волокна.

Усиление эффекта ингибирования процессов фото- и термоокислительной деструкции полиолефинов при применении смесей ингибиторов представляет большой практический интерес.

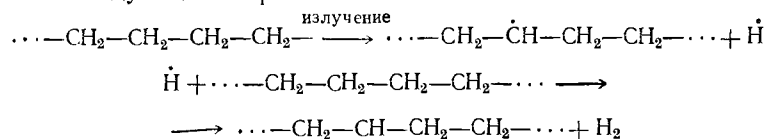
В работе¹⁸ показано, что такие смеси стабилизаторов, как 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) и 4,4'-диоксифенилсульфид, введенные в полипропилен, проявляют эффект взаимного усиления одного стабилизатора другим при фотостарении полипропиленового волокна. Так, при фотодеструкции полипропиленового волокна в присутствии 4,4'-диоксифенилсульфида прочность сохраняется только на 30%, а при введении в полимер 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) волокно полностью разрушается; однако при применении смеси этих препаратов прочность сохраняется на 88,5%.

Аналогичная зависимость наблюдалась при введении в полипропилен смесей таких веществ, как *N,N'*-фенилциклогексил-*p*-фенилендиамина и 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола).

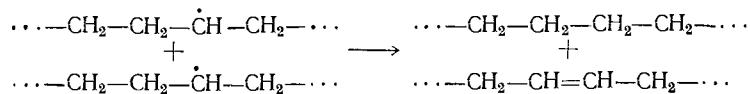
ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

В непосредственной связи со светостойкостью полиолефинов рассматривается действие излучений высокой частоты (рентгеновских, β -, γ -лучей). Как показали проведенные исследования, механизм действия излучений высокой частоты на полимеры в самом общем виде заключается в том, что поглощенная энергия приводит к образованию возбужденных молекул, которые способны распасться на свободные радикалы, или к образованию ионизированных молекул, впоследствии распадающихся на ионы или радикалы. Результатом действия излучений высокой частоты на полиолефины является не только деструкция, но также сшивание макромолекул — образование пространственной структуры⁴⁶⁻⁴⁹. Во время облучения полиолефинов выделяются газообразные продукты, состоящие в основном из водорода и низших углеводородов.

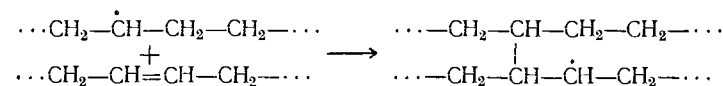
Механизм действия излучений высокой частоты можно представить следующим образом^{47-49, 50}.



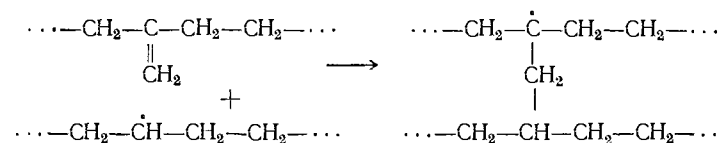
Таким образом, на каждую молекулу водорода образуются два полимерных радикала. В облученном полиэтилене доказано присутствие *транс*-винилиденных групп, которые образуются при взаимодействии двух макрорадикалов:



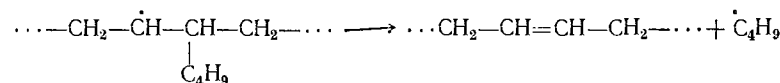
Образование трехмерной структуры происходит при взаимодействии макрорадикала с винилиденной группой



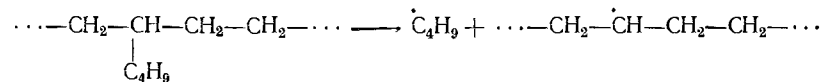
Уменьшение концентрации двойных связей происходит, по-видимому, в результате реакции



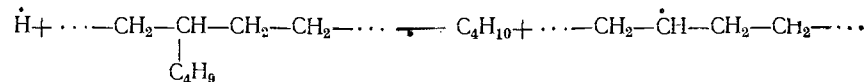
которая приводит к образованию метиленовой группы между макромолекулами и к возникновению радикала, передаваемого другой полимерной цепи. Образование конденсирующихся газов в процессе облучения связано, по-видимому, с отрывом от полимерных цепей боковых группировок. Этот отрыв может происходить по механизму термической деполимеризации:



Возможными механизмами также являются



или



Рядом исследователей⁴⁷⁻⁴⁹ показано, что образование пространственных структур олефиновых полимеров зависит не от длины цепи, а от расположения углеродных атомов. Если цепь имеет разветвления, то в местах присоединения боковых цепей наблюдается пониженная стойкость, и при облучении боковые цепи разрушаются. Следовательно, полиолефины по стойкости к действию излучений высокой частоты можно расположить в ряд: полиэтилен линейный, полиэтилен разветвленный и, наконец, полипропилен.

В присутствии кислорода воздуха наряду с процессами структурирования макромолекул происходит их деструкция. Полипропилен, который менее стоек к окислительной и фотодеструкции, на воздухе при действии на него излучений высокой частоты полностью разрушается, поскольку процессы деструкции макромолекул преобладают над процессами их структурирования. При облучении полиолефинов на воздухе образуются группы $C=O$, $COOH$, $C-O-C$, COO , которые были найдены методом инфракрасной спектроскопии^{47, 48, 51}. В присутствии минеральных наполнителей, например окиси цинка, двуокиси титана, скорость структурирования полимера возрастает вследствие увеличения общего количества поглощенной энергии⁵².

Повышение радиационной стойкости может быть достигнуто введением в полиолефины небольших количеств производных ароматических соединений: вторичных ароматических аминов, динитробензолов, динитрофенолов, бензохинона, нафтолов. Эффекты, достигаемые при введении таких соединений, значительно ниже по сравнению с действием ингибиторов при окислении полимеров. Механизм действия этих веществ еще не выяснен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Madorsky S., Strays S., J. Polymer Sci., 36, 183 (1959).
2. Моисеев В. Д., Нейман М. Б., Высокомол. соед., 1, 1352 (1959).
3. Багдасарьян Х. С., Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
4. Семенов Н. Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1959.
5. Нейман М. Б., Усп. хим., 33, 28 (1964).
6. Полиэтилен низкого давления, под ред. Егорова Н. М., Госхимиздат, 1958.
7. Shelton J., McDonnell E. J. Polymer Sci., 32, 75 (1958).
8. Рышавы Д., Балабан Л., Высокомол. соед., 3, 470 (1961).
9. Иванов К. И., в кн. «Проблемы окисления углеводов», Изд. АН СССР, 1954, стр. III.
10. Праведников А. Н., в сб. «Труды НИФХИ им. Карпова», Госхимиздат, 1960.
11. Юрьев В. М., Праведников А. Н., Медведев С. С., ДАН СССР, 125, 1301 (1959).
12. Davis T., Tobias R., Peterli E., J. Polymer Sci., 56, 485 (1962).
13. Матвеева Е. Н., Хинькинс С. С., Цветков В. М., Пластические массы, № 1 (1963).
14. Бондаренко В. М., Груздев В. А., Мичурина Г. А., Хим. волокна, № 6, 19 (1960).
15. Kavallap J., J. Polymer Sci., 24, 499 (1957).
16. В кн. «Старение и стабилизация полимеров» под ред. Неймана М. Б., Изд. «Наука», 1964 г., стр. 99.
17. Зуев Ю. С., Кузьминский А. С., ДАН СССР, 90, 1063 (1959).
18. Токарева Л. Г., Михайлов Н. В., Розова Н. Н., Кирпичников П. А., Хим. волокна, № 3, 23 (1962).
19. Нейман М. Б., Мамедов Ю. Г., Бленко П. Л., Бучаченко А. Л., ДАН СССР, 144, 392 (1962).
20. Эмануэль Н. М., Ляскова Ю. Н., Торможение процессов окисления жиров, Пищепромиздат, 1961.
21. Гордон Г. Я., Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
22. Ангерт Л. Г., Кузьминский А. С., в кн. «Тезисы докладов на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии», т. 3, Изд. АН СССР, 1960, стр. 423.
23. Ingold K., Chem. Rev., 61, 563 (1961).
24. Громов Б. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Шляпников Ю. А., Высокомол. соед., 6, 1598 (1964).
25. Polymer Degradation Mechanisms, National Bureau of Standards, N 525, Washington, 1953.
26. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Высокомол. соед., 5, 702 (1963).
27. Луковников А. Ф., Левин П. И., Хлопянкина М. С., Тезисы совещания по старению и стабилизации полимеров, Изд. АН СССР, 1961.
28. Hawkins W., Lanza V., Loeffles B., Matreyer W., Winslow F., J. Appl. Polymer Sci., 1, 43 (1959).
29. Chem. Eng. News., 38, 50 (1960).
30. Clark G., Havens C., Plast. Technol., 5, 41 (1959).
31. Schildknecht, Polymer Processes, New York—London, 1956.
32. Metcalf K., Tomblings K., Plastics, 25, 319 (1960).
33. Михайлов Н. В., Токарева Л. Г., Попов А. Г., Высокомол. соед., 5, 188 (1963).
34. Francis R., Eric J., Gerald S., англ. пат. 931417, 17/VII 1963.
35. Австр. пат. 226955, 25/IV 1963.
36. В кн. «Старение и стабилизация полимеров», Под ред. Неймана М. Б., Изд. «Наука», 1964, стр. 118.
37. Oster G., Oster G. K., Mogosow H., J. Polymer Sci., 34, 671 (1959).
38. Чарлзби А., Грейс С., Пилкнигтон Ф., Химия и технология полимеров, № 2, 40 (1963).
39. Грасси Н., Химия процессов деструкции полимеров, Издательство, 1959.
40. Iorther I., J. Polymer Sci., 37, 199 (1959).
41. Chadet G. H., Tamblin J., SPE Trans., 1, 57 (1961).
42. Clark G., Havens C., Plast. Technol., 5, № 12, 41 (1959).
43. Яп. пат. 8474, 17/VII 1962.
44. Англ. пат. 942644, 27/XI 1963.
45. Пат. ФРГ 116011, 23/VII 1964.
46. Little K., Nature, 170, 1075 (1952).
47. Карпов В. Л., Зверев Б. И., в кн. «Сборник работ по радиационной химии», Изд. АН СССР, 1955, стр. 206.
48. Карпов В. Л., Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Секция хим. наук, Изд. АН СССР, 1955.
49. Charigo A., Ind. Plast. Mod., 9, 41 (1957).
50. Persou W., J. Polymer Sci., 25, № 109, 189 (1957).
51. Словохотова Н. А., Карпов В. Л., в кн. «Сборник работ по радиационной химии», Изд. АН СССР, 1955, стр. 197.
52. В кн. «Старение и стабилизация полимеров», под ред. Неймана М. Б., Изд. «Наука», 1964, стр. 300.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ТЕЧЕНИЯ И ФОРМОВАНИЯ ВОЛОКНА ИЗ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

За последние 10 лет большое внимание уделяется изучению закономерностей течения расплавов и концентрированных растворов полимеров. В промышленности пластических масс большинство термопластичных полимеров перерабатывается в готовые изделия путем предварительного перевода полимеров в вязко-текучее состояние и последующего литья под давлением или экструзии. Химические волокна также формируются из растворов или расплавов полимеров.

Свойства и закономерности течения расплавов оказывают большое влияние на условия переработки полимеров в готовые изделия. Только при совокупности определенных свойств можно из расплавов осуществить формирование волокон. При современном уровне техники в волокна преимущественно перерабатываются расплавы полимеров с вязкостью порядка 800—3000 пз и только в отдельных случаях системы с вязкостью 5000—8000 пз. Изделия из пластмасс получают из расплавов полимеров с вязкостью до 10^6 пз.

Аппаратурное оформление технологического процесса переработки полимеров, а также качество готовых изделий во многом связано с состоянием вязко-текучих полимерных систем. Известно, что физико-механические, а в ряде случаев и химические свойства волокон зависят от физической и, в частности, надмолекулярной структуры, которая в значительной степени определяется надмолекулярными образованиями, предсуществующими в расплавах и растворах полимеров. Имеются убедительные данные о существовании надмолекулярных структурных единиц в расплавах и концентрированных растворах полимеров. Характер надмолекулярных образований зависит от состава и строения полимера, а также от условий его переработки. Видимо, этим отчасти объясняется большое влияние температуры и других факторов на отдельные стадии процесса переработки полимера в волокно и свойства волокна.

В настоящее время отсутствуют более или менее надежные прямые методы оценки структуры расплавов. Изучение закономерностей течения дает косвенную, но весьма полезную информацию о структуре расплавов полимеров.

Исследованию реологии полимеров, перерабатываемых в промышленности пластических масс, посвящено большое число работ. Однако свойства и закономерности течения расплавов и растворов волокнообразующих полимеров, близкие к реальным условиям переработки, изучались недостаточно. Только в последнее время начали заниматься этим важным разделом переработки полимеров в волокно.

Современное состояние теории течения расплавов дает возможность установить только качественные закономерности, сопутствующие формированию волокна.

Основные закономерности течения расплавов полимеров

Классификация жидкостей. В зависимости от особенностей течения все жидкости подразделяются на ньютоновские и не-ньютоновские.

Течение ньютоновских жидкостей подчиняется простому закону. Рассмотрим течение жидкости в капилляре с радиусом r . При приложении внешней силы F происходит движение жидкости. В установившемся ламинарном режиме течения внешнее усилие уравнивается внутренним сопротивлением (вязкостью) жидкости. Для ньютоновской жидкости напряжение сдвига пропорционально градиенту скорости движения жидкости, т. е.

$$\tau = \frac{F}{S} = \eta_0 \frac{dV}{dr} = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (1)$$

где τ — напряжение сдвига — сила, отнесенная к единице площади, действующая между параллельно перемещающимися слоями жидкости, $\text{дин}/\text{см}^2$;

F — внешняя сила, дин ;

S — площадь, по которой происходит сдвиг под влиянием приложенной силы F , см^2 ;

V — скорость потока, $\text{см}/\text{сек}$;

r — расстояние от центра до стенки капилляра;

η_0 — вязкость жидкости, пз ($\text{дин} \cdot \text{сек} \cdot \text{см}^{-2}$);

$\dot{\gamma}$ — градиент скорости (скорость деформации сдвига), показывающий изменение скорости на единицу расстояния в направлении, перпендикулярном потоку, сек^{-1} .

Течение слоев жидкости в капилляре происходит с различной скоростью. Слои, лежащие ближе к стенкам капилляра, вследствие трения о стенку перемещаются медленнее, чем слои, лежащие ближе к центру; максимальная скорость перемещения

жидкости происходит в центре капилляра. Для установившегося ламинарного движения распределение скоростей приобретает форму параболы (рис. 26). Градиент скорости при движении жидкости в капилляре изменяется от нуля в центре капилляра до максимального значения вблизи стенки капилляра.

Для ньютоновских жидкостей вязкость является физической константой, зависящей от температуры и не зависящей от скорости сдвига. График изменения градиента скорости от напря-

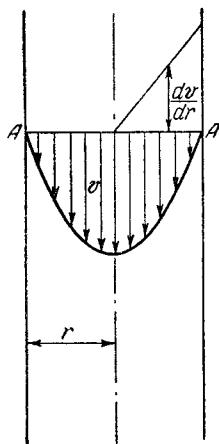


Рис. 26. Изменение скорости и градиента скорости при течении жидкости через капилляр

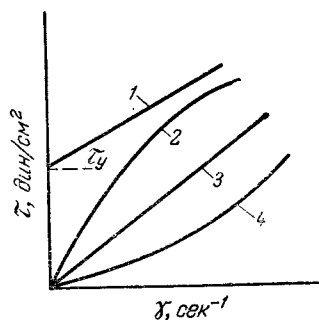


Рис. 27. Кривые течения различных жидкостей:

1—бингамовская жидкость; 2—псевдопластическая; 3—ньютоновская; 4—дилатантная.

жения сдвига для ньютоновской жидкости выражается прямой линией, проходящей через начало координат, тангенс угла наклона которой численно равен единице, деленной на величину вязкости (рис. 27, кривая 3). Ньютоновское течение характерно для большинства низкомолекулярных жидкостей с относительно небольшой вязкостью:

Вещества . . .	Вода	Ртуть	Уксусная кислота	Сероуглерод	Метиловый спирт	Ацетон
Вязкость, <i>спз</i> . . .	1,005	1,554	1,22	0,366	0,58	0,322

Известно большое число систем, течение которых не подчиняется закону Ньютона. К ним относятся разнообразные суспензии, концентрированные растворы и расплавы полимеров. Вязкость этих жидкостей зависит не только от температуры, но также от скорости сдвига, предыстории жидкости и других факто-

ров. Зависимость $\tau = f(\dot{\gamma})$ является более сложной, чем в уравнении (1), и кривые течения нелинейны.

Неньютоновские жидкости подразделяются на три группы^{1, 2}:

1. Системы, в которых скорость сдвига в каждой точке зависит только от напряжения сдвига и не зависит от продолжительности действия внешней силы (жидкости, эффективная вязкость которых является функцией напряжения и скорости сдвига).

2. Системы, в которых скорость сдвига определяется не только напряжением сдвига, но также продолжительностью действия внешней силы (тиксотропные и реопектические системы). На свойства таких систем оказывает влияние предыстория жидкости.

3. Системы, обладающие вязкостными и эластическими свойствами, так называемые вязко-эластические или вязко-упругие жидкости.

Жидкости, эффективная вязкость* которых зависит от напряжения и скорости сдвига. Течение этих жидкостей описывается реологическим уравнением $\tau = f(\dot{\gamma})$. Их, в свою очередь, можно подразделить на три подгруппы (рис. 27).

Бингамовские жидкости (кривая 1). Течение бингамовской жидкости начинается только при достижении определенного напряжения сдвига τ_y , называемого критическим напряжением сдвига (предел текучести). Покоящаяся бингамовская жидкость имеет жесткую структуру, оказывающую сопротивление внешнему воздействию. При достижении напряжения, превышающего предел текучести, происходит разрушение структуры и последующее течение жидкости в соответствии с законом Ньютона. При напряжении сдвига меньше τ_y структура снова восстанавливается. Поведение бингамовской жидкости описывается уравнением:

$$\tau - \tau_y = \eta_1 \dot{\gamma} \quad (2)$$

где η_1 — пластическая вязкость;
 $\tau > \tau_y$.

К таким жидкостям относятся масляные краски, буровые растворы, грязи и др.

Псевдопластические жидкости. Характерным для псевдопластических жидкостей является уменьшение вязкости с увеличением напряжения или скорости сдвига (кривая 2). Такая закономерность наблюдается в определенном интервале значе-

* Эффективная вязкость представляет собой отношение τ к $\dot{\gamma}$ при определенном значении скорости сдвига.

ния напряжения сдвига. Течение таких систем может описываться так называемым степенным уравнением:

$$\dot{\gamma} = K\tau^n \quad \text{или} \quad \tau = K_1\dot{\gamma}^{n_1} \quad (3)$$

где K , K_1 , n и n_1 — константы, характеризующие текучесть жидкости.

Для псевдопластической жидкости $n > 1$; $n_1 < 1$. Константы K и K_1 являются мерой вязкости жидкости, они характеризуют эффективную вязкость.

К псевдопластическим жидкостям относятся растворы и расплавы большинства полимеров.

Дилатантные жидкости. Для дилатантных, так же как и для псевдопластических, жидкостей вязкость зависит от напряжения сдвига, но с увеличением напряжения сдвига наблюдается не уменьшение, а увеличение вязкости движущейся жидкости (кривая 4). Если к течению таких жидкостей применить степенное уравнение (3), то в этом случае $n < 1$, а $n_1 > 1$. К дилатантным жидкостям относятся многие концентрированные суспензии. Увеличение внутреннего сопротивления этих систем объясняется тем, что при перемещении твердых частиц не хватает жидкой фазы, играющей роль смазки. В результате этого по мере увеличения напряжения сдвига возрастает вязкость системы.

Тиксотропные и реопектические системы. К этой группе относятся жидкости, изменение свойств которых происходит в зависимости от продолжительности действия напряжения. Чем больше продолжительность действия напряжения, тем в большей степени изменяется эффективная вязкость. Другими словами

$$\eta = f(\tau, t)$$

где t — продолжительность действия напряжения.

Жидкости этой группы подразделяются на тиксотропные — эффективная вязкость которых уменьшается с увеличением продолжительности действия сдвига и реопектические — эффективная вязкость которых возрастает с увеличением продолжительности действия сдвига.

Явление тиксотропии присуще материалам (печатные краски, крахмальный клейстер и др.), обладающим внутренней структурой. Под влиянием внешнего механического усилия с течением времени происходит разрушение структуры. При постоянной температуре этот процесс обратим. После снятия напряжения наблюдается постепенное восстановление начальной структуры. В процессе течения наряду с разрушением происходит также восстановление разрушенных связей, поэтому по истечении определенного времени наступает динамическое равновесие, опре-

деляемое величиной $\dot{\gamma}$. В зависимости от продолжительности эксперимента и продолжительности разрушения и восстановления структуры в тиксотропных жидкостях наблюдаются гистерезисные потери.

Явление реопексии наблюдается для водных суспензий глин.

Вязко-упругие жидкости обладают пластическими (необратимыми) и упругими, точнее упруго-эластическими свойствами, обуславливающими частичное восстановление исходной формы материала после снятия напряжения. При пластической деформации энергия сдвига полностью превращается в тепловую. При упругой деформации затраченная энергия аккумулируется в виде потенциальной энергии и может быть возвращена при снятии напряжения. Этот вид течения свойственен линейным полимерным материалам и обусловлен тем, что наряду с перемещением (пластическим течением) макромолекул и их агрегатов происходит изменение конформации макромолекул. Последний процесс является обратимым и протекает во времени, определяемом временем релаксации системы. Свойства таких систем зависят от продолжительности действия напряжения, но причины, обуславливающие временную зависимость свойств, иные, чем для тиксотропных жидкостей.

Свойства вязко-упругих жидкостей в простейшем случае можно описать уравнением:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta_0} + \frac{\tau}{G} \quad (4)$$

где G — модуль сдвига.

Приведенная классификация жидкостей является в известной мере условной, но достоинство ее заключается в том, что она дает возможность сгруппировать тела, способные к течению, по наиболее характерным для них признакам.

Это облегчает изучение этих сложных и практически важных систем. В реальных жидкостях часто одновременно могут проявляться свойства, присущие различным жидкостям.

Расплавы полимеров, как правило, обладают свойствами пластической и вязко-упругой жидкости; эти свойства проявляются при течении расплавов полимеров.

Механизм течения зависит от свойств полимера и параметров течения.

ПСЕВДОПЛАСТИЧЕСКОЕ ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Согласно молекулярно-кинетической теории, течение полимеров связано с перемещением участков (сегментов) цепи, поэтому отдельные акты перемещения не зависят от размеров цепи^{3, 4}.

Вместе с тем вязкость расплава определяется молекулярным весом полимера. Объясняется это тем, что для перемещения всей макромолекулы необходимо, чтобы в результате смещения отдельных сегментов произошло смещение центра тяжести всей молекулы. Поэтому чем больше молекулярный вес полимера, тем больше должно произойти некомпенсированных (направленных) элементарных актов перемещения сегментов, приводящих к движению всей макромолекулы.

Энергия активации вязкого течения зависит от молекулярного веса только для первых членов полимергомологического ряда. После достижения определенной величины молекулярного веса она становится независимой от размера макромолекул^{4, 5}. Это лишний раз подтверждает, что перемещение макромолекул происходит в результате многократных перемещений отдельных сегментов цепи. Переход на подобный режим течения наблюдается, когда макромолекулы достигают размеров, при которых начинают проявляться высокоэластические свойства. Таким образом, по величине вязкости расплавов можно судить о гибкости макромолекул и размерах сегментов.

Рассмотренный механизм только в первом приближении отражает истинную картину течения полимеров. В реальных условиях процессы протекают гораздо сложнее. В расплавах полимеров существуют надмолекулярные структурные образования. Эти структуры могут быть лабильными и в зависимости от условий разрушаться и вновь возникать, т. е. существует динамическое равновесие: агрегат \rightleftharpoons макромолекулы. Не исключена возможность образования также довольно стабильных агрегатов. В результате межмолекулярного взаимодействия в расплаве полимеров между макромолекулами и агрегатами образуются межмолекулярные и межагрегатные узлы связи, поэтому расплав полимера представляет собой структурированную систему. Наличие агрегатов в расплаве полимеров не вызывает сомнения и косвенно подтверждается многими наблюдениями. Келлер⁶ подвергал плавлению полиэтиленовую пленку, имеющую четко выраженную сферолитную структуру. Оказалось, что после охлаждения расплава сферолиты образуются в тех же местах, в которых они находились в исходной пленке. Такое явление возможно только в том случае, если в расплаве сохраняются центры кристаллизации. Скорость кристаллизации полипропилена зависит от температуры расплава и продолжительности выдержки расплава при высокой температуре⁷. С повышением температуры в большей степени происходит разрушение надмолекулярных структур, что вызывает уменьшение скорости кристаллизации. Подобное явление наблюдалось для полипропилена различных молекулярных весов. На основании реологических

исследований можно также получить информацию о существовании надмолекулярных структур в расплаве. С помощью малоугловой высокотемпературной рентгеноסקопии, по-видимому, можно будет прямым методом доказать наличие надмолекулярных структур в расплавах полимеров.

В общем случае процесс течения сопровождается перемещением макромолекул или агрегатов, раскручиванием и выпрямлением макромолекул, частичным разрушением агрегатов и связей, существующих между макромолекулами и агрегатами.

Реологические характеристики текучести полимеров определяются видом функции $\tau = f(\dot{\gamma})$ и значением ее параметров⁸. Во многих случаях эта функция однозначная и непрерывная. При наличии высокоэластической деформации на режим течения влияет продолжительность измерения. Если продолжительность опыта меньше продолжительности релаксации эластической составляющей деформации, начинают проявляться тиксотропные и вязко-упругие свойства расплава. Для определения вида функции необходимо в установившемся режиме течения определить для каждого значения напряжения сдвига градиент скорости. Обычно напряжения сдвига, а следовательно, и градиент скорости потока для разных слоев движущейся жидкости неодинаковы. Нахождение распределения скоростей в потоке является трудной задачей, поэтому в вискозиметрии пользуются специальными приемами, позволяющими перейти от усредненных данных (средний расход, средние линейные или угловые скорости и т. д.) к истинным значениям искомых величин. Наиболее полно методы определения функции $\tau = f(\dot{\gamma})$ изучены для течения расплавов через цилиндрические капилляры, между коаксиальными цилиндрами и в реовискозиметрах типа конус — плоскость.

Для сохранения инвариантности функции по отношению к размерам капилляра необходимо учитывать пристенное скольжение, концевые эффекты, а также создать условия, при которых течение не сопровождается тиксотропией и деструкцией полимера.

Как указывалось выше, течение псевдопластических жидкостей в некотором интервале значений напряжения сдвига подчиняется степенному уравнению (3). Коэффициент пропорциональности в этом уравнении характеризует эффективную вязкость* (аномальную), которая уменьшается с увеличением напряжения сдвига и градиента скорости.

* В приближенных технологических расчетах эффективной вязкости можно пользоваться как обычной вязкостью⁹. Ниже эффективная вязкость обозначается буквой η .

При изучении реологических свойств расплавов полимеров строится график зависимости τ от $\dot{\gamma}$ в логарифмических координатах. При логарифмировании уравнение (3) принимает вид

$$\lg \dot{\gamma} = n \lg \tau + \lg K \quad (5)$$

и представляет прямую линию, тангенс угла наклона которой численно равен показателю степени n . Для расплавов многих полимеров в определенных пределах изменения напряжения сдвига зависимости $\lg \dot{\gamma} = f(\lg \tau)$ выражается прямой линией¹⁰.

При изменении τ и $\dot{\gamma}$ в широких пределах кривая течения полимера в координатах $\lg \dot{\gamma} = f(\lg \tau)$ имеет S-образную форму и состоит из трех участков (рис. 28), характеризующихся различными режимами течения; эти участки реализуются соответственно при низких, средних и больших напряжениях сдвига или градиентах скорости¹¹.

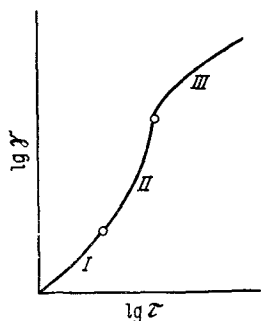


Рис. 28. Полная реологическая кривая течения расплавов полимеров: I, II, III — участки кривой с различными режимами течения полимеров.

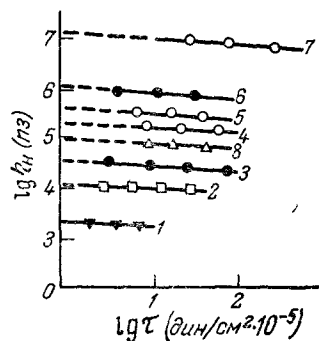


Рис. 29. Графический метод определения максимальной ньютоновской вязкости расплавов фракций и нефракционированного полиэтилена¹²: 1—7—фракции полиэтилена; 8—нефракционированный полиэтилен.

При очень малых напряжениях сдвига (или градиентах скорости) течение расплава полимера подчиняется закону Ньютона (участок I). Такой характер течения объясняется тем, что при малых напряжениях сдвига не происходит изменения конформации макромолекул и разрушения структур (агрегатов, пачек) расплава и вязкость остается независимой от напряжения сдвига. Ее принято называть максимальной ньютоновской вязкостью, которую обычно обозначают η_{∞} . Непосредственно измерение η_{∞} на капиллярных и ротационных вискозиметрах связано с методическими трудностями. Поэтому η_{∞} находят графически, путем экстраполяции зависимости $\lg \eta = f(\lg \tau)$, определяемой при средних значениях τ , когда $\tau \rightarrow 0$ (рис. 29).

При средних значениях напряжения сдвига и градиента скорости вязкость становится зависимой от напряжения или скорости сдвига (рис. 28, участок II). В процессе течения происходит изменение размеров надмолекулярных структур и ориентация частиц в потоке. Вследствие изменения структуры расплава под влиянием напряжения сдвига соответственно наблюдается уменьшение вязкости.

Третья ветвь кривой (рис. 28, участок III) течения реализуется при очень больших напряжениях сдвига и не для всех систем. Состояние системы характеризуется разрушением надмолекулярных структур, межмолекулярных узлов связей и ориентацией частиц в потоке. Течение жидкости на участке III подчиняется закону Ньютона. При этом вязкость снова становится независимой от напряжения и скорости сдвига. Эту вязкость назвали второй (наименьшей) ньютоновской вязкостью или предельной вязкостью η_{∞} .

Снять полную реологическую кривую течения, особенно третью ветвь, для расплава полимеров очень трудно. При больших скоростях сдвига, необходимых для вывода расплава на второй режим ньютоновского течения, происходит интенсивное тепловыделение. Количество выделившегося тепла пропорционально квадрату скорости сдвига. Отвод тепла затрудняется. В большинстве случаев высокие напряжения сдвига по абсолютному значению превышают сдвиговую прочность расплава, поэтому задолго до выхода на третью ветвь кривой происходит разрушение расплава. Кроме того, большие скорости сдвига могут вызвать турбулентность потока жидкости.

При больших напряжениях вследствие быстрого перемещения сегментов появляются внутренние механические напряжения, под влиянием которых возможен разрыв макромолекул с образованием макрорадикалов. Наличие последних подтверждено спектроскопическим и радиометрическим методом^{13, 14}. В результате деструкции снижается молекулярный вес и повышается текучесть полимеров. В отсутствие ингибиторов и лабильных групп в полимере, вероятнее всего, происходит рекомбинация макрорадикалов, при этом средний молекулярный вес не изменяется, но изменяется молекулярно-весовое распределение. Таким образом, в полимерных системах при высоких напряжениях сдвига может развиваться «химическое течение»³.

Третью ветвь кривой удалось получить для растворов полимеров, имеющих значительно меньшую вязкость, чем расплавы полимеров¹⁵. Чиная и Шнейдер¹⁶ получили третью ветвь кривой для растворов сополимера акрилонитрила и метилметакрилата в роданистом натрии, используя капиллярный вискозиметр. Концентрация растворов полимера не превышала 16%. Градиент

скорости сдвига достигал $2 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$. Положение точки перегиба на кривой течения зависит от молекулярного веса и концентрации полимера. В работе также показано, что величина η_{∞} экстраполированная к $C \rightarrow 0$, примерно равна приведенной вязкости растворов. Таким образом, по η_{∞} можно рассчитать молекулярный вес полимера.

Третья ветвь кривой была получена также Шурцем¹⁷ для вискоз. Следует, однако, отметить, что перегиб на кривой течения растворов полимеров выражен недостаточно четко, поэтому достоверность полученных результатов вызывает сомнение.

Приборы для определения кривых течения и вязкости расплавов полимеров. Для определения характеристик течения и вязкости неньютоновских жидкостей наиболее часто применяются два типа приборов: капиллярные и ротационные вискозиметры.

В капиллярных вискозиметрах зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига устанавливается косвенно по расходу жидкости и перепаду давления в капилляре, имеющем в большинстве случаев цилиндрическую форму. Напряжение сдвига и градиент скорости, возникающие в текущей жидкости, неоднородны. Градиент скорости изменяется от нуля в центре капилляра до максимального значения у стенок капилляра. При применении капиллярных вискозиметров большое значение имеют входные эффекты, связанные с формированием потока при переходе расплава из резервуара в капилляр. Особенно большую роль входные эффекты играют для расплавов, обладающих эластическими свойствами. Упругие составляющие деформации задерживают формирование профиля потока. Для исключения влияния входного эффекта на результаты эксперимента используют два капилляра разной длины. При постоянном расходе определяется отношение разности перепада давлений в двух капиллярах к разности их длин. На основании полученных данных находят истинный перепад давления, отнесенный к единице длины капилляра и соответствующий развитому профилю потока.

Существует три типа капиллярных вискозиметров: вискозиметры постоянных давлений, постоянных расходов и вискозиметры с непрерывно изменяющимся давлением. В приборах первого типа при постоянном давлении определяется скорость сдвига. Для построения графика $\tau = f(\dot{\gamma})$ ставится серия опытов при разных давлениях. К приборам такого типа относятся грузовые вискозиметры, приборы, в которых давление создается инертным газом^{18, 19}, и приборы других типов^{20, 21}. В приборах, снабженных пружинами, производится непрерывная регистрация изменения скорости течения и давления. На основании данных

одного опыта строится кривая течения полимеров. В простейшем приборе пружина, давящая на поршень, выдавливает полимер через капилляр. Скорость распускания пружины определяет скорость истечения, а степень распускания — давление в каждый момент²². Известно большое число вискозиметров капиллярного типа²³. В Институте нефтехимического синтеза АН СССР под руководством Г. В. Виноградова⁸ создано несколько типов капиллярных вискозиметров: грузовой МВ-2, газовый КВПД-1, АКВ-2, АКВ-5. Приборы МВ-2, КВПД-1 и АКВ-5 предназначены для определения реологических характеристик расплавов полимеров.

Простой по конструкции и удобный в обращении капиллярный вискозиметр МВ-2 показан на рис. 30. На этом приборе можно определять реологические свойства расплавов полимеров в диапазоне напряжений сдвига от $1,0 \cdot 10^4$ до $1,6 \cdot 10^5 \text{ дин/см}^2$.

Ротационные вискозиметры по сравнению с капиллярными обладают рядом преимуществ. Для них характерно однородное поле напряжения; на этих приборах непосредственно определяется связь между напряжением и скоростью сдвига. На ротационных вискозиметрах можно производить широкие исследования свойств расплавов и растворов полимеров: определять упругие и релаксационные характеристики, эффект Вейсенберга, регистрировать момент перехода от высокоэластической деформации к установившемуся потоку и длительное время наблюдать за потоком. Диапазоны измерений составляют от 10^{-6} до 10^5 сек^{-1} и от 10^{-2} до 10^7 дин/см^2 соответственно. Некоторые из приборов приспособлены для работы в инертной атмосфере и широком интервале температур.

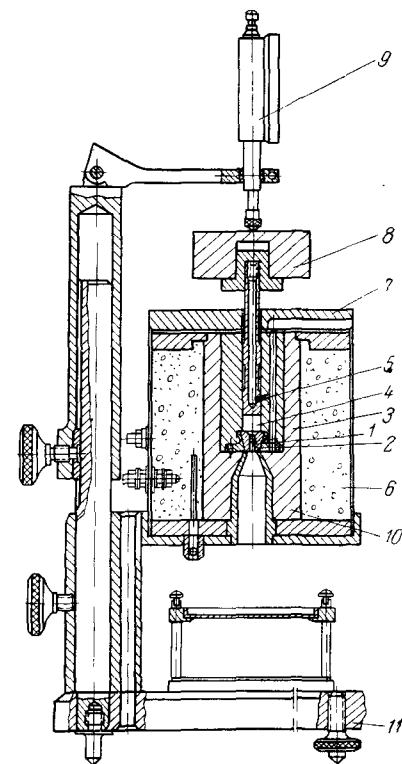


Рис. 30. Принципиальная схема вискозиметра МВ-2:

1—капилляр; 2—закжимная гайка; 3—цилиндр; 4—полимер; 5—поршень; 6—изоляция; 7—верхняя крышка; 8—груз; 9—индикатор часового механизма; 10—блок; 11—опорная плита.

Для исследования вязкостных свойств растворов полимеров чаще применяются вискозиметры с коаксиальными цилиндрами^{2, 24, 25}. Исследования расплавов полимеров удобнее проводить на приборах типа конус — плоскость. На рис. 31 показана принципиальная схема рабочей части прибора⁸, разработанного в Институте нефтехимического синтеза АН СССР. Для ротационных вискозиметров τ и γ рассчитываются по приведенным ниже уравнениям:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^2}; \quad \gamma = \frac{\omega}{\alpha} \quad (6)$$

где M — крутящий момент;

R — радиус;

ω — скорость вращения;

α — угол между образующей конуса и плоскостью.

В табл. 22 приводятся примерные области измерения диапазонов напряжений и скоростей сдвига на вискозиметрах разных типов²³, разработанных в Институте нефтехимического синтеза АН СССР.

ТАБЛИЦА 22

Пределы измерения напряжений и скоростей сдвига на вискозиметрах различных типов

Вискозиметр	Пределы измерения напряжения сдвига дин/см^2		Пределы измерения скорости сдвига, сек^{-1}	
	минимальное	максимальное	минимальная	максимальная
РЭВ-1 (ротационный типа конус—плоскость)	10^4	10^7	10^{-4}	до 10^2
КВПД (капиллярный газовый)	10^3	до 10^8	10^{-2}	10^4
МВ-2 (капиллярный микровискозиметр, грузовой)	10^4	10^6	10^{-2}	10^2
ПВР-2 (ротационный типа цилиндр—цилиндр)	10^2	10^5	1	10^3
АКВ-5 (автоматический капиллярный)	10^3	10^6	10^{-1}	до 10^6

Значения τ и γ , полученные на различных приборах, хорошо укладываются в одну кривую (рис. 32). Это свидетельствует о том, что режим установившегося течения достигается во всех приборах. На кривой выявляются две ветви: нижняя часть кривой, полученная при малых напряжениях сдвига, соответствует ньютоновскому течению, а верхняя — неньютоновскому. Вторая ньютоновская вязкость в указанных на рис. 32 пределах изменения τ не реализуется.

Соотношения между основными параметрами течения расплава τ , γ , T . Для оценки свойств расплавов полимеров существенное значение имеет соотношение между основными параметрами (напряжение сдвига, скорость сдвига и температура). Эти параметры определяют вязкостные свойства расплава полимера [$\eta = f(\tau, \gamma, T)$] и оказывают большое влияние на переработку полимера, особенно на процесс формирования волокна из расплава.

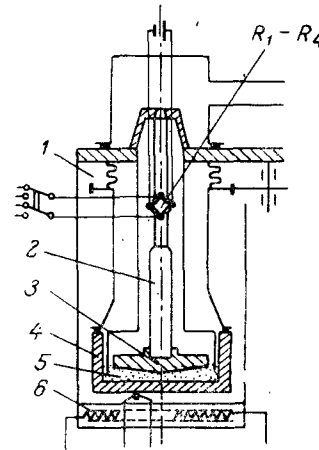


Рис. 31. Принципиальная схема вискозиметра типа конус—плоскость: 1—корпус измерительного узла; 2—торсион; 3—конус; 4—чаша с плоским дном; 5—исследуемое вещество; 6—электронагревательное устройство; R_1 — R_4 —тензометрические датчики.

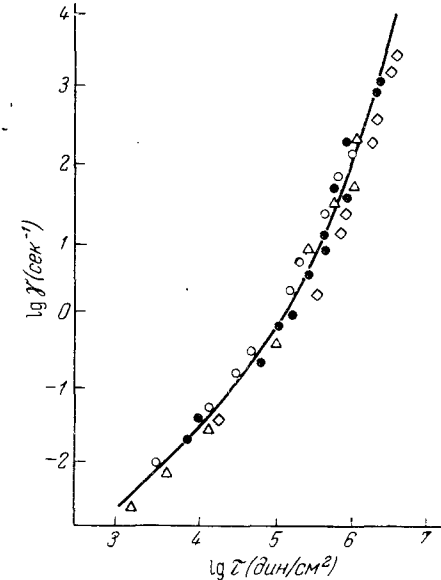


Рис. 32. Кривая течения полиэтилена, полученная на разных вискозиметрах: Δ —КВПД-1; \square —МВ-2; \bullet —РЭВ-1; \circ —РЭВ-2; \diamond —АКВ-5.

В уравнении $\lg \tau = n \lg \gamma + \lg K$ показатель n характеризует степень отклонения течения расплава от ньютоновской жидкости, для которой $n=1$.

В реологических исследованиях широко применяется метод построения кривых течения в двойных логарифмических координатах $\lg \gamma = f(\lg \tau)$. Значение показателя n определяется графическим методом, как тангенс угла наклона прямых течений.

Показатель n определяет чувствительность или степень изменения вязкости от скорости и напряжения сдвига, а также характеризует чувствительность расплава к изменению давления в процессе переработки полимера. При больших n уже незначи-

тельное увеличение τ вызывает резкое возрастание градиента скорости и снижение вязкости. Расплавы, для которых характерны большие значения n , очень чувствительны к изменению параметров процесса переработки полимеров, в том числе параметров формирования волокна. Поэтому значительно легче пере-

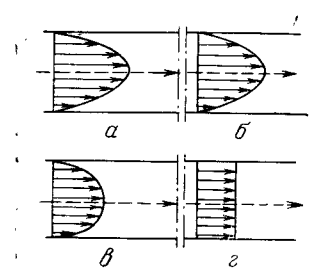


Рис. 33. Влияние n на профиль распределения скоростей при течении расплава в капилляре:

а — ньютоновская жидкость ($n=1$); б — жидкость с $n>1$; в — жидкость с $n>>1$; г — жидкость с $n=\infty$.

рабатывать расплавы, имеющие малые значения n , так как в этом случае процесс протекает более стабильно. Величина n влияет на профиль потока скоростей при течении расплава в капилляре (рис. 33). Для ньютоновской жидкости ($n=1$) распределение скоростей имеет параболическую форму. По мере увеличения n профиль потока изменяет форму (см. рис. 33). В предельном случае ($n=\infty$), при так называемом пробковом течении, профиль распределения скоростей приобретает плоскую форму²⁶. Все факторы, определяющие вязкость расплава полимера (природа полимера, молекулярный вес, градиент скорости, температура и др.), оказывают влияние на величину показателя n_1 . На рис. 34 приведены значения n_1 , рассчитанные по уравнению $\tau = K\dot{\gamma}^{n_1}$ для неньютоновской жидкости ($n_1 < 1$). Как видно из приведенных данных, n_1 уменьшается по мере увеличения вяз-

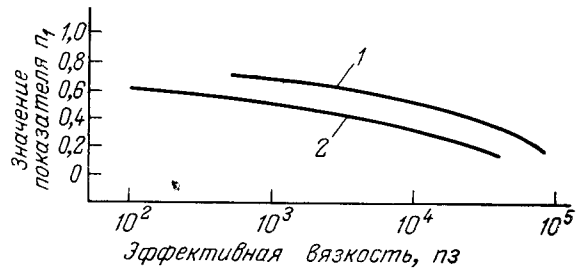


Рис. 34. Влияние эффективной вязкости на величину показателя n_1 :
1 — полиэтилен высокого давления; 2 — полиэтилен среднего давления.

кости расплава²⁷ (вязкость расплава полиэтилена была сравнительно небольшой и соответственно значение n_1 изменялось в относительно небольших пределах; при увеличении абсолютных значений вязкости наблюдается более резкое изменение значения n_1).

По мнению Г. М. Бартенева²⁸, изменение эффективной вязкости расплавов линейных полимеров в зависимости от напряжения сдвига подчиняется экспоненциальному закону:

$$\eta = \eta_0 e^{-\alpha \dot{\gamma}} \quad (7)$$

где η_0 и α — постоянные величины.

Значение α возрастает с увеличением молекулярного веса полимера. На величину α оказывает влияние также разветвленность макромолекул полимера. Проявление аномалии вязкости и ее снижение связано с разрушением низкомолекулярных образований под влиянием приложенного напряжения. Чем выше напряжение сдвига, тем меньше остается неразрушенных надмолекулярных образований и тем меньше вязкость расплава.

На эффективную вязкость расплава полиэтилена существенно влияет градиент скорости. Десятикратное увеличение $\dot{\gamma}$ приводит к снижению вязкости полиэтилена в три-четыре раза²⁹. С понижением температуры, приводящей к увеличению вязкости, расплав становится более чувствительным к напряжению сдвига. В этом случае изменение скорости сдвига в заданных пределах вызывает более резкое изменение вязкости расплава. Поскольку величина $\dot{\gamma}$ влияет на вязкость, она, естественно, определяет также режим течения и показатель степени n . По данным С. И. Клаза и Е. Е. Глухова³⁰, исследовавших реологические характеристики полиэтиленов высокого давления, при низких скоростях сдвига ($\dot{\gamma} < 100 \text{ сек}^{-1}$) $n=1$, а при больших ($\dot{\gamma} > 100 \text{ сек}^{-1}$) значение n возрастает примерно до 2,5. При тех же соотношениях скоростей сдвига для полиэтилена низкого давления показатель n равен 1,9 и 3,2 соответственно³¹. Полиэтилен низкого давления обладает меньшей текучестью по сравнению с полиэтиленом высокого давления, что необходимо учитывать при переработке этих двух типов полимеров.

Наиболее существенное влияние на эффективную вязкость оказывает температура расплава. При повышении температуры вязкость расплава резко снижается. Так, например, при увеличении температуры на 60°C в пределах изменения температуры от 151 до 262°C вязкость расплава полиэтилена снижается в два раза. В большинстве работ текучесть полиэтилена изучалась при температурах, не превышающих $250\text{--}260^\circ\text{C}$. Формование полиолефиновых волокон производится при более высоких температурах. Т. В. Дружинина и сотр.¹⁰ исследовали течение расплава полиэтилена низкого давления в широком диапазоне изменения температур ($190\text{--}340^\circ\text{C}$). Кривые течения и изменения вязкости расплава полиэтилена показаны на рис. 35. При повышении температуры от 190 до 340°C градиент скорости при

данном напряжении сдвига изменяется почти на два порядка. Следует отметить, что при изменении температуры в пределах 190—280 °С в исследуемом диапазоне напряжения сдвига, хотя текучесть расплава полимера возрастает, наклон кривых течения остается постоянным. Только при температурах выше 320 °С наблюдается изменение угла наклона прямых.

Ниже приведено значение показателя n при различных температурах для полиэтилена разного молекулярного веса¹⁰, характеризующегося $[\eta]$:

Температура, °С . . .	190—300	320	340
Полиэтилен $[\eta]=1,6$.	1,7	1,4	1,3
Полиэтилен $[\eta]=2,2$.	2,2	—	1,3

Из приведенных данных видно, что при температуре выше 320 °С значение n снижается до 1,3, т. е. расплав полиэтилена приближается к режиму течения, характерному для ньютоновской жидкости. Кривые течения полиэтилена низкого давления, снятые на капиллярном вискозиметре при 340 °С в более широком интервале напряжения сдвига, также указывают на незначительное отклонение режима течения от ньютоновской жидкости.

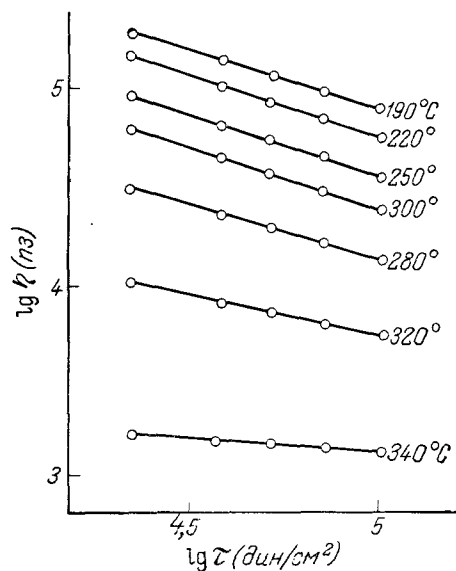


Рис. 35. Зависимость вязкости расплава от напряжения сдвига при различных температурах для полиэтилена с $[\eta]=1,6$.

сдвига в 4—4,6 раза (рис. 35) вязкость расплава в диапазоне температур 190—300 °С изменяется в три раза, при 320 °С в два раза, а при 340 °С всего лишь в 1,4 раза.

Таким образом, понижение температуры приводит к увеличению вязкости расплава, большему отклонению режима течения от режима течения ньютоновской жидкости и повышению чувствительности расплава к напряжению и скорости сдвига. Малейшее изменение параметров вызывает нарушение потока. В связи с этим для увеличения стабильности процесса переработки расплавов полимеров, в том числе формирование волокна, целесообразно проводить при максимально высоких температурах и низких градиентах скоростей, так как в этом случае свойства расплава меньше изменяются под влиянием различных факторов. Верхний предел температуры формирования волокон определяется термической устойчивостью полимеров. Из рассмотренной зависимости γ , τ , T вытекает, что по индексу расплава нельзя предугадать поведение полимера в условиях переработки, и он не может служить достаточно надежной характеристикой свойств расплавов полиолефинов. Такие данные можно получить только при широких реологических исследованиях расплавов в условиях, близких к их переработке.

Большое число работ посвящено определению эффективной энергии активации процесса течения расплавов полимеров, через которую проявляется действие температуры на свойства расплавов. Зависимость вязкости от температуры и энергии активации (ΔE) выражается уравнением:

$$\eta = Ae^{\Delta E/RT} \quad (8)$$

Поскольку $\eta=f(\tau, \gamma)$, энергия активации также должна зависеть от напряжения и скорости сдвига. Поэтому ΔE можно определять при заданном значении τ или γ . В табл. 23 приведены значения энергии активации течения полиэтилена высокого и низкого давления²⁹, определенные при различных, но в каждом из отдельных опытов постоянных величинах τ и γ . Энергия активации процесса течения снижается по мере увеличения скорости сдвига. То же наблюдалось другими исследователями³⁰.

По Райдеру³², ΔE уменьшается с увеличением γ , пока γ не достигнет некоторого критического значения. После этого величина ΔE становится почти независимой от γ .

Зависимость энергии активации от напряжения сдвига менее однозначна. Во всяком случае изменения напряжения сдвига в меньшей степени влияют на энергию активации, чем изменения скорости сдвига.

Энергия активации течения полиэтилена высокого давления выше энергии активации полиэтилена низкого давления^{27, 29}.

Данные об энергии активации процесса течения полиолефинов, приводимые в литературе, противоречивы; это обусловлено различными условиями определения вязкости,

ТАБЛИЦА 23

Влияние скорости и напряжения сдвига на энергию активации течения полиэтилена высокого и низкого давления

$\dot{\gamma}$, сек ⁻¹	Энергия активации (при $\dot{\gamma} = \text{const}$), ккал/моль		$\tau \cdot 10^5$ дин/см ²	Энергия активации (при $\tau = \text{const}$), ккал/моль	
	полиэтилен высокого давления (молекулярный вес 1/800)	полиэтилен низкого давления (молекулярный вес 92 000)		полиэтилен высокого давления (молекулярный вес 17 800)	полиэтилен низкого давления (молекулярный вес 92 000)
0	12,3*	—	0	12,1—12,7*	7,0
50	6,0	4,9	3	10,6	6,7
100	5,6	4,4	4	9,9	7,0
200	4,4	3,9	7	9,3	6,4
700	4,3	3,2	9	10,5	6,6
800	4,0	2,5	12	9,5	6,7
1600	3,9	2,5	15	9,5	7,2

* Энергию активации при $\tau = 0$ и $\dot{\gamma} = 0$ находили путем экстраполяции.

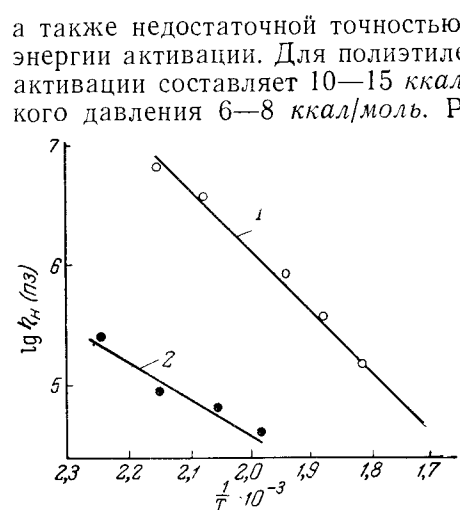


Рис. 36. Температурная зависимость максимальной ньютоновской вязкости: 1—полипропилен; 2—полиэтилен высокого давления.

В связи с большим влиянием температуры на вязкостные свойства и условия переработки полимеров, предпринимались попытки нахождения вида функции течения полимеров, инвари-

антной (независимой) от температуры. Шотту и Кагану²⁹ удалось совместить кривые для полиэтилена, полученные при трех температурах, при изменении градиента скорости на 2—2,5 порядка. Г. В. Виноградов и соотр.³⁴ нашли функцию, описывающую течение расплавов полимеров, инвариантную по отношению к температуре, которая названа температурно-инвариантной характеристикой вязкости. Эта функция имеет следующий вид:

$$\eta/\eta_n = f(\dot{\gamma}\eta_n) \quad (9)$$

На рис. 37 показаны кривые течения полиэтилена в координатах $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ и в координатах $\lg \eta/\eta_n - \lg \dot{\gamma}\eta_n$, а на рис. 38—кривые течения полипропилена в координатах $\lg \eta/\eta_n - \lg \dot{\gamma}\eta_n$. Кривые течения в координатах $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$, снятые при разных температурах (рис. 37), не совпадают между собой, а в коорди-

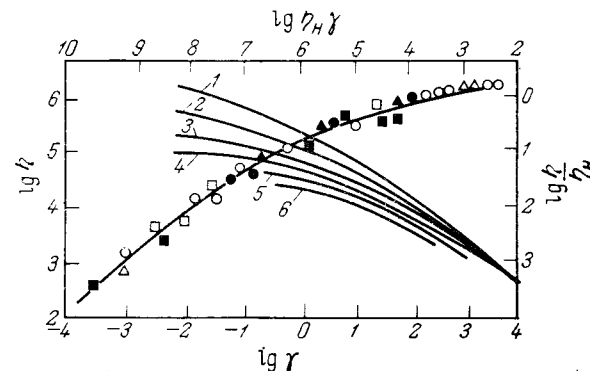


Рис. 37. Экспериментальные и инвариантные кривые зависимости эффективной вязкости полиэтилена от скорости деформации: 1, ▲—130 °С; 2, ■—150 °С; 3, ○—170 °С; 4, □—190 °С; 5, ●—210 °С; 6, △—230 °С.

натах $\lg \eta/\eta_n - \lg \dot{\gamma}\eta_n$ хорошо укладываются на одной линии. Аналогичная картина наблюдается для полипропилена. В работе³⁴ авторы обобщили 51 кривую течения для различных расплавов полимеров (полиэтилен, полипропилен, каучук, полистирол, ацетилцеллюлоза и др.). Оказалось, что все они укладываются в узкой области, обозначенной на рис. 38 пунктиром. Наибольший разброс наблюдается в средней части кривой. Максимальное отклонение от кривой усредненной зависимости не превышает 250%. Характерно, что в эту область укладываются полимеры с разной гибкостью цепи: от гибкого каучука до жесткой ацетилцеллюлозы. Приближенное эмпирическое уравнение, инвариантное относительно температуры, имеет следующий вид:

$$\eta_n/\eta = 1 + 6,12 \cdot 10^{-3} (\dot{\gamma}\eta_n)^{0,355} + 2,35 \cdot 10^{-4} (\dot{\gamma}\eta_n)^{0,71} \quad (10)$$

Существование температурно-инвариантной характеристики указывает на то, что влияние температуры на эффективную вязкость проявляется через максимальную ньютоновскую вязкость

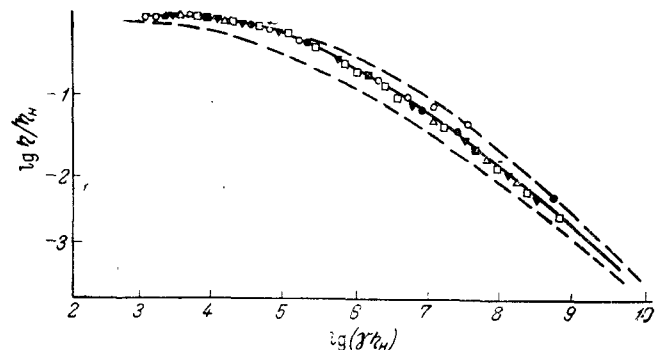


Рис. 38. Температурно-инвариантная характеристика полипропилена³³:

□—190 °C; ▼—210 °C; ●—230 °C; △—250 °C; ■—270 °C; ○—290 °C.

(η_n). Поэтому $\eta = f(\tau, \dot{\gamma})$ можно представить в виде двух независимых функций, одна из которых (η_n) зависит от температуры, другая (η) — от напряжения сдвига.

Значение температурно-инвариантной характеристики заключается в том, что по обобщенной характеристике вязкости можно находить приближенное значение эффективной вязкости в широком диапазоне изменения температуры и напряжения сдвига, недоступных прямому эксперименту. Для этого достаточно получить кривую течения $\dot{\gamma} = f(\tau)$ при одной какой-либо температуре и определить максимальную ньютоновскую вязкость при трех-четырёх температурах. [Необходимость определения η_n при нескольких температурах обусловлена тем, что зависимость $\lg \eta_n = f\left(\frac{1}{T}\right)$ часто имеет нелинейный характер].

Существование температурно-инвариантной характеристики свидетельствует о качественно одинаковой природе разрушения надмолекулярных структур в вязко-текучем состоянии различных полимеров и, наконец, также указывает на то, что высокоэластический модуль сдвига полимеров в вязко-текучем состоянии мало зависит от температуры и природы полимера.

На вязкость расплавов существенное влияние оказывает природа полимера и особенно гибкость цепей и размер сегмента. В табл. 24 приведено значение вязкости расплавов полиэтилена, полипропилена и сополимеров этилена с пропиленом (СЭП).

ТАБЛИЦА 24

Зависимость вязкости расплавов полиэтилена, полипропилена и сополимеров этилена с пропиленом от температуры и молекулярного веса

Полимер	Характеристическая вязкость*	Молекулярный вес	Вязкость расплава** (в пз) при температуре, °C			
			190	250	300	340
Полипропилен . .	2,76	300 000	$10 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$9,0 \cdot 10^3$	—
	2,48	280 000	$2,5 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^3$	—
Полиэтилен . . .	2,1	200 000	$4,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$75 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^3$
	1,6	120 000	$0,7 \cdot 10^5$	$0,3 \cdot 10^5$	$13 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
СЭП	2,0	—	$5,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	—	$4,0 \cdot 10^3$
	10% пропилена	—	$25 \cdot 10^5$	$19,5 \cdot 10^5$	—	$18 \cdot 10^3$
		7% пропилена	—	$30 \cdot 10^5$	$20 \cdot 10^5$	—

* Определялась в декалине при 135 °C.

** При $\tau = 1,0 \cdot 10^5$ дин/см².

Эти данные показывают, что полиэтилен обладает более высокой вязкостью, чем полипропилен. Так, например, при 190 °C для расплава полипропилена молекулярного веса 280 000 вязкость составляет $2,5 \cdot 10^5$ пз, а для полиэтилена меньшего молекулярного веса (200 000) она значительно больше и достигает $4,0 \cdot 10^5$ пз. Это различие, видимо, связано с большей гибкостью макромолекул полипропилена. Из этих данных вытекает, что формирование волокна из расплавов полиэтилена осуществить гораздо труднее, чем из расплавов полипропилена; это подтверждается практическими данными. Соплимер этилена с пропиленом с небольшим содержанием последнего по вязкости мало отличается от полиэтилена.

Влияние молекулярного веса и полидисперсности на вязкость расплавов полиолефинов. Молекулярный вес влияет на режим течения и особенно на вязкость расплава полиэтилена. Портер и Джонсон³⁵ исследовали вязкость расплавов парафиновых углеводородов и полиэтилена с относительно небольшим молекулярным весом. Для $C_{12}H_{26}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{32}H_{66}$ и полиэтилена с молекулярным весом 33 000 наблюдается ньютоновское течение расплава и только при молекулярном весе выше 33 000 вязкость полиэтилена становится зависимой от $\dot{\gamma}$. Отклонение от ньютоновского течения появляется при некотором критическом значении молекулярного веса, выше которого на величину вязкости начинает оказывать влияние длина цепей. Теория вязкости Бьюика³⁶ и Эйринга³⁷, согласно которой зависимость вязкости от температуры объясняется деформацией и ориентацией

макромолекул, не полностью отражает истинную картину течения расплава полимера.

При выяснении влияния молекулярного веса на вязкость обычно производится фракционирование полиэтилена, затем определяется молекулярный вес и вязкость расплава отдельной фракции. В связи с тем что вязкость является переменной величиной, обычно устанавливается связь между молекулярным весом и максимальной ньютоновской вязкостью. В табл. 25

ТАБЛИЦА 25

Вязкостные свойства узких фракций полиэтилена высокого давления (температура 190 °C)

Фракции	Характеристическая вязкость $[\eta]$	Эффективная вязкость (при $\tau = 1,5 \cdot 10^5$ дин/см ²) пз	Максимальная ньютоновская вязкость (полученная экстраполяцией) пз
1	0,31	$4,4 \cdot 10^3$	$4,4 \cdot 10^2$
2	0,44	$3,8 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^3$
3	0,56	$1,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$
4	0,76	$8,3 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$
5	0,82	$1,8 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^5$
6	1,14	$5,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$
7	1,45	$4,2 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$
8	1,76	$3,4 \cdot 10^7$	—
9	1,98	$7,2 \cdot 10^7$	—
Нефракционированный полиэтилен	0,84	$3,3 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^4$

наглядно показано влияние характеристической вязкости на вязкость расплава полиэтилена высокого давления¹². Вязкость расплава очень чувствительна к молекулярному весу полимера. При увеличении характеристической вязкости в 5,7 раза эффективная вязкость расплава ($\tau = 1,5 \cdot 10^5$ дин/см²) возрастает на пять порядков. Течение полиэтилена с низким молекулярным весом ($[\eta] = 0,31$) подчиняется закону Ньютона; дальнейшее увеличение молекулярного веса связано со структурированием расплава и появлением структурной слагающей вязкости.

Согласно³⁸, вязкость расплава линейного полиэтилена в зависимости от молекулярного веса и температуры определяется уравнением:

$$\lg \eta_{\text{н}} = B \lg \bar{M}_w - CT \quad (11)$$

где $\eta_{\text{н}}$ — максимальная ньютоновская вязкость, пз;
 B — коэффициент, равный 3,4;

\bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес;
 C — постоянная;
 T — температура, °C.

Для постоянной температуры уравнение принимает следующий вид:

$$\lg \eta_{\text{н}} = 3,4 \lg \bar{M}_w + K \quad (12)$$

Учитывая, что характеристическая вязкость и средневесовой молекулярный вес связаны уравнением

$$[\eta] = K_1 \bar{M}_w^\alpha \quad (13)$$

максимальную ньютоновскую вязкость можно выразить через характеристическую вязкость (уравнение 13):

$$\lg \eta_{\text{н}} = A + \frac{B}{\alpha} \lg [\eta] \quad (14)$$

Позже уравнение (12) было подтверждено в ряде работ³⁹. Применение в уравнениях (11) и (12) средневесового молекулярного веса оправдано во многих случаях для полимеров, характеризующихся узкой функцией молекулярно-веса распределения. Для полидисперсного полиэтилена (нефракционированного) указывается на необходимость подстановки в уравнение значений \bar{M} , лежащих между \bar{M}_w и \bar{M}_n (где \bar{M}_n — среднечисловой молекулярный вес).

По мнению Шрайбера и Багдея⁴⁰, уравнение (11) справедливо для полиэтилена среднего молекулярного веса. При большом значении \bar{M}_w коэффициент B приближается к 4,2. К аналогичному выводу пришли авторы работы¹².

Танг⁴¹ справедливо указывает, что на значение коэффициента B существенное влияние оказывает способ и точность определения молекулярного веса полиэтилена. Им исследованы отдельные фракции различных образцов полиэтилена высокого и низкого давления. Молекулярный вес полиэтилена определялся по светорассеиванию и вискозиметрическим методом.

На рис. 39 приведено значение $\eta_{\text{н}}$ в зависимости от молекулярного веса, определенного двумя методами. При определении \bar{M}_w нефракционированного полиэтилена высокого давления по светорассеиванию коэффициент, определенный по углу наклона прямой, равен 3,4. При определении \bar{M}_w по формуле (13) $[\eta] = 4,6 \cdot 10^4 \bar{M}_w^{0,725}$ для полиэтилена с $\bar{M}_w < 30\,000$ коэффициент имеет ту же величину, а при $\bar{M}_w > 30\,000$ он равен 5,8.

Различное значение угла наклона кривых $\lg \eta_{\text{н}} = f(\bar{M}_w)$ обусловлено, видимо, тем, что в нефракционированном полиэтилене

высокого давления содержатся фракции полимера с большими боковыми цепями. Это приводит к ошибке при определении \bar{M}_w , и, как следствие, коэффициенты в формуле получаются завышенными. Для полиэтилена, не имеющего сильно разветвленных боковых цепей, значения коэффициента (3,4) одинаковы при определении молекулярного веса обоими методами. По Тангу, зависимость между молекулярным весом, η_{sp} и T для полиэтилена высокого давления выражается уравнением (15), а для полиэтилена низкого давления уравнением (16):

$$\lg \eta_{sp} = 3,4 \lg \bar{M}_w + \left(1,64 + \frac{10^3}{T}\right) - 15,5 \quad (15)$$

$$\lg \eta_{sp} = 3,4 \lg \bar{M}_w + \left(3,16 + \frac{10^3}{T}\right) - 19,0 \quad (16)$$

В связи с резким возрастанием вязкости повышение молекулярного веса приводит к увеличению показателя n и более крутому подъему кривой $\tau = f(\dot{\gamma})$. Расплав полимера и поток становятся чувствительными к изменению напряжения (давления) и температуры. Формование волокон из полимеров с большими молекулярными весами оказывается затруднительным или вообще невозможным. Оптимальные значения характеристических вязкостей волокнообразующих полимеров составляют: для полиэтилена 1,0—1,2; для полипропилена 1,0—1,5 (в декалине при 135 °C).

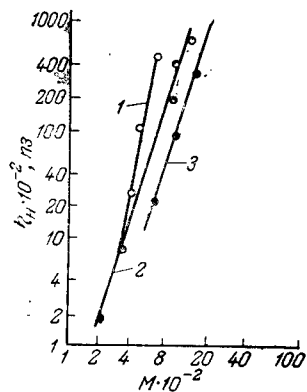


Рис. 39. Зависимость максимальной ньютоновской вязкости от молекулярного веса полиэтилена (температура 250 °C):

1—полиэтилен низкого давления (молекулярный вес определен по $[\eta]$); 2—полиэтилен низкого давления (молекулярный вес определен по светорассеиванию); 3—полиэтилен высокого давления (молекулярный вес определен по светорассеиванию).

добная закономерность наблюдается для разных образцов полиэтилена. Более резкое снижение $\dot{\gamma}$ нефракционированного полиэтилена отмечалось также в работе⁴². Для полидисперсных образцов полиэтилена значение n больше и кривая течения имеет более крутой подъем. Р. М. Файнштейн и сотр.¹² исследова-

ли вязкость расплавов отдельных фракций полиэтилена, значительно отличающихся по характеристической вязкости (образец А с $[\eta]=0,44$ и образец В с $[\eta]=1,64$), и смеси этих фракций полимеров. По мере увеличения в смеси фракции В возрастает аномальная вязкость. Низкомолекулярные фракции действуют в качестве пластификаторов, перекрывая увеличение вязкости, вызываемой высокомолекулярными фракциями. Низкомолекулярные фракции, приводящие к снижению вязкости, в

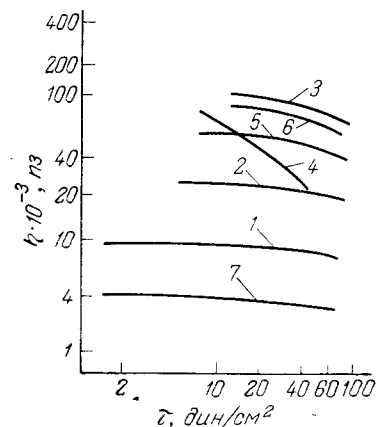


Рис. 40. Зависимость вязкости расплава от напряжения сдвига для разных образцов полиэтилена:

1, 2, 3, 7—узкие фракции полиэтилена низкого давления; 4—полиэтилен низкого давления широким распределением по молекулярному весу; 5, 6—узкие фракции полиэтилена высокого давления.

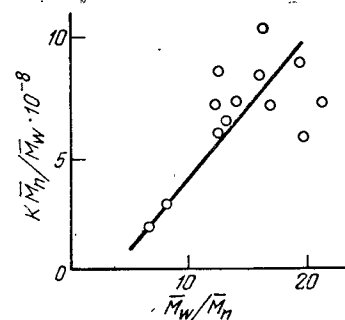


Рис. 41. Соотношение между реологическим показателем полидисперсности ($K\bar{M}_w/\bar{M}_w$) и показателем молекулярно-вещного распределения \bar{M}_w/\bar{M}_n для полиэтилена.

ряде случаев целесообразно добавлять для облегчения переработки полимера при условии, если эти фракции не снижают качество готового изделия. Однако вывод авторов работы¹² не является бесспорным. Поскольку n для высокодисперсных полимеров гораздо выше, то в зависимости от величины напряжения сдвига может наблюдаться различие соотношения эффективных вязкостей полимеров с узкой и широкой кривой распределения по молекулярному весу.

Зависимость вязкости от полидисперсности позволяет оценивать полидисперсность по реологическим характеристикам расплава. Сабиа⁴³ сопоставил полидисперсность, найденную по реологическим данным, с результатами непосредственного определения. Критерием полидисперсности служило отношение среднечислового к средневесовому молекулярному весу. Полидис-

перность, найденная по результатам реологических измерений, определялась из приведенного ниже уравнения:

$$K \cdot \frac{\bar{M}_n}{M_w} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_H^{0,294}} \quad (17)$$

Полученные данные между собой не согласуются (рис. 41). Причина расхождений, видимо, состоит в том, что в полиэтилене содержатся разветвленные структуры, которые не учитываются уравнением (17). Для полиизобутилена, имеющего линейную форму макромолекул, наблюдается достаточно удовлетворительное совпадение результатов.

Свойства расплава полиэтилена с широким молекулярно-весовым распределением меньше изменяются под влиянием температуры⁴². При увеличении температуры от 150 до 190 °C градиент скорости при заданном напряжении сдвига для полиэтилена из смеси разных фракций увеличился в два раза, а для монодисперсного образца — в 3 раза. Другими словами, эффективная энергия активации процесса течения полидисперсного полиэтилена меньше, чем монодисперсного.

ВЯЗКО-ЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Выше рассмотрены основные закономерности процесса течения расплавов полиолефинов, исходя из предпосылки, что они являются псевдопластическими системами. В действительности в расплавах полимеров проявляются пластические и эластические деформации. Соотношение между двумя видами деформаций в расплавах зависит от природы полимера и условий проведения эксперимента. Для вязко-эластических систем важным фактором является продолжительность эксперимента и соотношение с длительностью процессов, протекающих в расплаве.

Вязко-эластические свойства расплавов полимеров рассматриваются во многих работах. Для этих целей чаще всего применяются ротационные вискозиметры⁴⁴⁻⁴⁶. Е. Е. Глухов и С. И. Кляз^{30, 31} исследовали вязко-эластические свойства разных образцов полиэтилена на установке РИТ⁴⁷; Баглей⁴⁸ определял упругую составляющую деформации с помощью капиллярного вискозиметра. Обстоятельные исследования высоко-эластических свойств полиэтилена и полипропилена были выполнены Г. В. Виноградовым и сотр.^{33, 45}.

Типичные деформационные характеристики полиэтилена высокого давления и полипропилена приведены на рис. 42 и 43. На этих рисунках показана зависимость напряжения

сдвига (τ) от величины относительной деформации (ϵ) при постоянной, но различной для каждого опыта скорости сдвига ($\dot{\gamma}$). На рис. 43 дана также зависимость τ от времени после прекращения течения, при этом величина деформации (ϵ) оставалась постоянной. Правая часть рисунка характеризует релаксацию напряжения во времени.

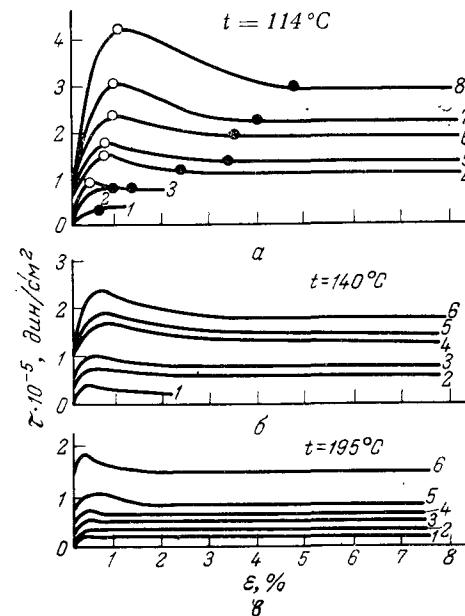


Рис. 42. Зависимость напряжения сдвига от деформации при различных температурах и скоростях сдвига для расплава полиэтилена высокого давления:

а—114 °C; б—140 °C; в—195 °C.

Номера кривых	Скорости сдвига, сек ⁻¹		
	а	б	в
1	0,028	0,21	0,56
2	0,056	0,56	0,75
3	0,075	0,75	2,1
4	0,21	2,10	2,8
5	0,28	2,8	5,6
6	0,56	5,6	21
7	0,75	—	—
8	2,1	—	—

При низких скоростях сдвига кривые монотонные. С увеличением скорости сдвига изменяется вид кривой $\tau=f(\epsilon)$, и на ней появляется максимум напряжения (τ_m). Дальнейшее возрастание деформации приводит к снижению напряжения, достигающего постоянной величины (τ_s), соответствующей на-

чалу стационарного течения (на кривых рис. 42 и 43 начало стационарного течения отмечено черными точками). Следовательно, на кривой течения имеется два участка: первый участок кривой (до достижения τ_s) характеризует неустановившийся режим течения, второй участок (после достижения τ_s) — установившееся стационарное течение.

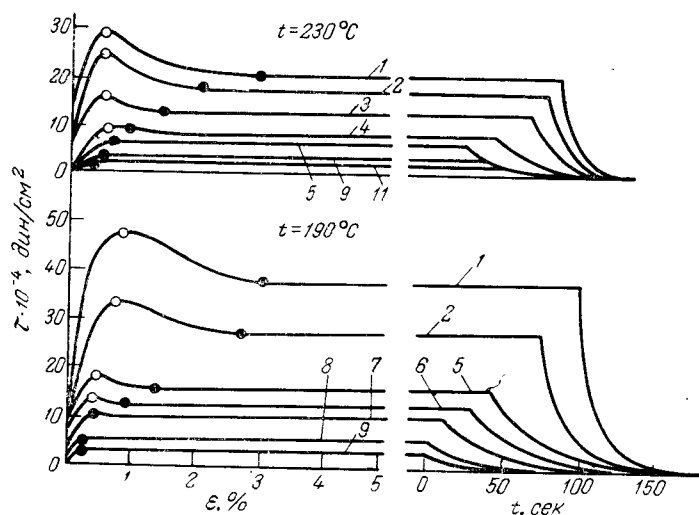


Рис. 43. Зависимость напряжения сдвига от деформации при различных температурах и скоростях сдвига (сек^{-1}) для расплава полипропилена: 1—0,80; 2—0,40; 3—0,24; 4—0,16; 5—0,12; 6—0,08; 7—0,04; 8—0,012; 9—0,016; 10—0,008; 11—0,004.

Своеобразный ход кривой $\tau = f(\epsilon)$ связан с наличием в расплаве полимеров структуры, способной к обратимому разрушению. Такая кривая характерна для расплавов полимеров, обладающих высокоэластическими свойствами, которым присуще явление тиксотропии. Если процесс деформирования остановить до достижения τ_m на кривой $\tau = f(\epsilon)$, то при повторном деформировании воспроизводится первоначальная кривая. При остановке деформации после достижения максимума на кривой при повторном деформировании наблюдается снижение τ_m , причем снижение происходит тем больше, чем при больших абсолютных деформациях останавливается процесс. Если деформирование остановить после выхода на стационарный режим течения, то при повторном деформировании максимум напряжения (τ_m) не наблюдается. Рассмотренные закономерности наблюдаются, когда повторное деформирование производится

сразу после остановки течения. Если же образец после испытания подвергнуть длительному «отдыху», то при повторном опыте воспроизводится начальная форма кривой, что свидетельствует о полном восстановлении структуры. В указанных опытах исключались необратимые изменения (деструкция) свойств полимера.

Таким образом, по приведенным данным, наиболее интенсивное разрушение структуры происходит в области τ_m . В первый момент деформирования с заданной скоростью увеличение напряжения сдвига опережает скорость релаксации напряжения, или, иными словами, за время опыта не успевает наступить равновесие между деформацией и напряжением. Только разрушение структуры после достижения τ_m приводит к рассасыванию напряжений, что достигается при деформации, равной ϵ_s , после чего наступает стационарный режим течения. Таким образом, режим установившегося течения при заданной скорости деформации соответствует максимальному разрушению структуры.

Максимум напряжения сдвига на кривой (τ_m), соответствующий интенсивному разрушению структуры, Г. В. Виноградовым и сотр.³³ назван пределом сдвиговой прочности надмолекулярных структур. Мерой прочности структуры служит отношение τ_m/τ_s , которое для полиэтилена не превышает 1,4, а для полипропилена — 1,35.

Величина τ_m зависит от природы полимера (структуры расплава) и времени релаксации напряжения, поэтому факторы, влияющие на время релаксации, изменяют величину τ_m на кривой течения $\tau = f(\epsilon)$. С увеличением температуры ($\gamma = \text{const}$) снижается сопротивление расплава деформированию, увеличивается скорость релаксационных процессов и соответственно уменьшаются τ_m и τ_s . В этом случае кривые течения $\tau = f(\epsilon)$ становятся более монотонными и при достижении определенной температуры τ_m исчезает и сразу же достигается установившийся режим течения. По этой причине для облегчения формирования волокна желательнее повышать температуру расплава, так как облегчается переход через предел сдвиговой прочности надмолекулярных структур.

При больших значениях скорости сдвига увеличиваются τ_m и τ_s . При малых скоростях сдвига кривые течения становятся монотонными, и стационарный режим течения достигается при $\tau = \tau_s$.

Влияние скорости сдвига на ϵ_m и ϵ_s (ϵ_m и ϵ_s — относительные деформации, соответствующие τ_m и τ_s) показано на рис. 44. Как и следовало ожидать, ϵ_m и ϵ_s увеличиваются при возрастании γ и уменьшаются с повышением температуры;

ϵ_s с увеличением скорости сдвига возрастает гораздо интенсивнее, чем ϵ_m . Зависимость между ϵ_s и $\dot{\gamma}$ в определенном интервале значений $\dot{\gamma}$ определяется приведенным ниже уравнением:

$$\epsilon_s = A + B \lg \dot{\gamma} \quad (18)$$

где A и B — постоянные, причем $B \approx 2$.

Из рис. 44 видно, что при $\dot{\gamma}$ порядка 10 сек^{-1} и выше, приближающейся к скорости сдвига полимера в процессе формирования волокна, деформации, соответствующие выходу на режим

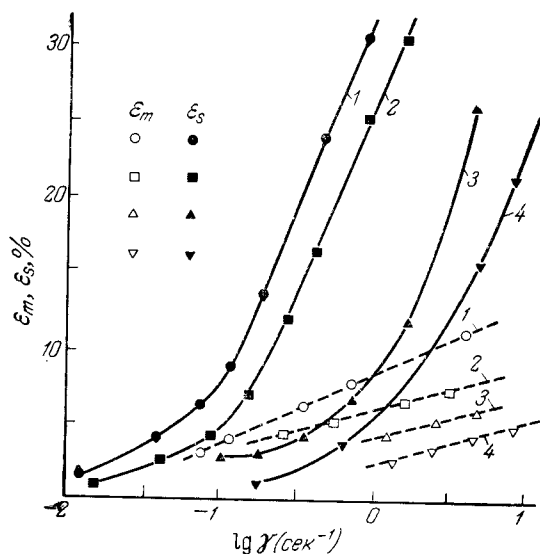


Рис. 44. Относительные деформации полипропилена, соответствующие переходу через предел сдвиговой прочности и выходу на режим установившегося течения при различных температурах (в °C):

1—190; 2—230; 3—250; 4—270.

стационарного течения, составляют тысячи процентов. Поэтому во время прохождения расплава по фильере не успевает развиться стационарный режим течения, и, следовательно, процесс течения расплава в канале фильеры сопровождается эластическими деформациями.

После прекращения деформации происходит уменьшение (релаксация) напряжений (рис. 43) и восстановление исходной структуры. Релаксация напряжения практически завершается^{33, 44, 46} по истечении 5—10 сек. Восстановление исходной структуры продолжается более длительное время: для полиэтилена 60 мин, для полипропилена 20 мин. Поэтому по завершению

релаксации нельзя судить о восстановлении структуры, скорость восстановления которой значительно меньше скорости релаксации. В процессе формирования волокна при обычно применяемой скорости (400—800 м/мин) релаксируется только небольшая часть деформаций с малыми временами релаксации. За время течения расплава в канале фильеры и по выходе из канала в зоне расширения струи разрушенная структура не успевает восстановиться.

Течение вязко-эластических систем сопровождается одним интересным явлением, известным под названием эффекта Вейссенберга⁴⁹. Сущность эффекта Вейссенберга заключается в том, что при течении в полимере возникают напряжения, нормальные к направлению сдвига. При продольном градиенте напряжения, реализуемом во время формирования волокна, появляются напряжения, перпендикулярные оси волокна. Эффект Вейссенберга наглядно показан на рис. 45. При вращении прибора в плоскости, перпендикулярной плоскости, на которой изображен рисунок, возникают нормальные напряжения, вызывающие подъем жидкости в капиллярах. Нормальное напряжение, обусловленное эффектом Вейссенберга, зависит от свойств расплава полимера и в простейшем случае определяется равенством:

$$P_b = \eta t \omega^2 \quad (19)$$

где P_b — нормальные давления;

η — вязкость расплава;

t — продолжительность релаксации;

ω — угловая скорость ротора.

Используя принцип Вейссенберга, предпринимались попытки создать бесчервячные экструдерные машины⁵⁰. Однако вряд ли подобные машины найдут применение для формирования волокна. Достаточно большие нормальные давления, необходимые для транспортировки расплава, можно получить при относительно больших эластических деформациях. Наличие же последних по многим причинам затрудняет процесс формирования, который протекает тем устойчивее, чем меньше эластические составляющие деформации. Идеальные условия формова-

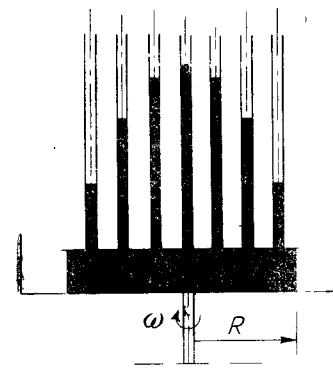


Рис. 45. Схема, иллюстрирующая эффект Вейссенберга.

ния реализуются, когда расплавы полимера претерпевают только пластические деформации, при этом эффект Вейссенберга не проявляется.

Формование волокон из расплавов полимеров (основные реологические закономерности)

В основе процесса формования волокна лежат различные физические явления: течение расплава, вытягивание струи, фазовые переходы (затвердевание плава, в ряде случаев кристаллизация полимеров), движение затвердевшего волокна, интенсивный теплообмен с окружающей средой. Формование волокна представляет собой очень сложный и теоретически недостаточно изученный процесс. Количественную оценку физических процессов, сопутствующих формованию, провести в настоящее время невозможно. Это объясняется сложностью протекающих явлений, большими скоростями формования (500—800 м/мин), а также отсутствием надежных методов характеристики свойств быстро движущейся струи в продольном направлении и при изменяющейся температуре.

Знание законов течения расплавов является одной из предпосылок создания теории формования волокна из вязко-текучего состояния полимеров. Результаты исследований последних лет дают возможность качественно оценить основные стадии процесса формования волокна.

Процесс формования волокна можно разбить на четыре основные стадии⁵¹: течение расплава полимера с постоянной скоростью в каналах фильеры; расширение струи после выхода из канала фильеры; вытягивание струи расплава и образование твердой фазы; движение образовавшегося твердого волокна, обработка полученной нити и прием ее на соответствующие приспособления.

ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ В КАНАЛАХ ОТВЕРСТИЙ ФИЛЬЕРЫ

Движение расплавов в каналах фильеры по характеру аналогично движению расплавов в капиллярах вискозиметров, применяемых для изучения свойств расплавов полимеров. Малая длина капилляра ($L/d_0 \leq 1-2$) и отклонение от ньютоновского течения оказывают существенное влияние на свойства расплава.

Несмотря на малую длину капилляра и непродолжительное время пребывания в нем расплава, за время течения успевает

сформироваться профиль распределения скоростей, форма которого зависит от показателя степени n (см. рис. 33). Для вязкой жидкости длина капилляра L , на которой устанавливается профиль скоростей, приближенно определяется выражением:

$$L = 0,03 \operatorname{Re} d_0 \quad (20)$$

где Re — критерий Рейнольдса;

d_0 — диаметр капилляра.

Так как при движении жидкости в капилляре $\operatorname{Re} \ll 1$, то отношение $L/d_0 \ll 1$ и формирование потока скоростей происходит в самом начале канала отверстий фильеры.

На режим течения существенное влияние оказывают входные эффекты. Как уже отмечалось выше, расплавы полимеров обладают вязко-эластическими свойствами. При входе в канал в расплаве возникают упруго-эластические деформации. Продолжительность нахождения расплава в капилляре составляет 10^{-4} — 10^{-2} сек, а продолжительность релаксации значительно больше (0,1—5 сек), поэтому в процессе течения не успевают реализоваться возникшие при входе упруго-эластические напряжения. Эти напряжения оказывают влияние на некоторые процессы, протекающие при течении расплава по каналам фильеры и после выхода расплава из фильеры. К ним относятся расширение (вспучивание) струи и «дробление» или нарушение равномерности расплава, приводящее к получению волокна с неравномерной поверхностью или спиралевидной формы. Интенсивность проявления этих процессов зависит от свойств расплавов, определяемых природой полимера и, в частности, упругой составляющей деформации и параметров процесса течения.

Дробление или «огрубление» поверхности наблюдается при многих технологических процессах: формовании волокон, литье пленок и других технологических процессах экструзии полимеров. Характер дробления полиэтиленовой жилки показан на рис. 46.

Причины и место возникновения дробления расплава в литературе описаны недостаточно; приводимые данные противоречивы. Однако довольно подробно изучено влияние отдельных факторов на дробление расплава, приводящее к получению изделий плохого качества, и установлены некоторые закономерности.

Многие исследователи дробление расплава связывают с величиной напряжения сдвига⁵²⁻⁵⁴. При определенной величине

напряжения сдвига на кривой течения $\lg \gamma = f(\lg \tau)$ появляется перегиб. Точка перегиба соответствует критическому значению напряжения сдвига ($\tau_{кр.}$), выше которого начинается неустойчивое течение и дробление расплавов. Повышение температуры приводит к перемещению точки перегиба в сторону больших значений напряжений сдвига. Величина критического напряжения и соответствующая ему критическая скорость сдвига определяют оптимальные условия переработки полимера, качество готовых изделий и производительность оборудования.

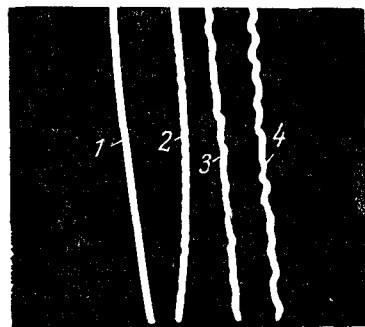


Рис. 46. Образцы полиэтилена, продавленные через капилляр при различных скоростях:

1—ровная гладкая струя; 2—начало неустойчивого режима (появление шероховатостей); 3—винтообразная струя; 4—распадающаяся струя полимера.

По данным Метцнера и сотр.⁵⁶, нарушение целостности экструдата нельзя определять по перегибу на кривой течения, так как иногда на кривой течения перегиб не наблюдается, а дробление расплава происходит; особенно заметно это несоответствие при использовании коротких капилляров, например при формировании волокна. Явление дробления расплава наблюдается при достижении определенной скорости сдвига, названной критической скоростью сдвига ($\gamma_{кр.}$). По мнению авторов работы⁵⁷, на дробление расплава более существенно влияет не сама скорость сдвига, а скорость ее изменения. Особенно большое значение $\gamma_{кр.}$ приобретает в связи со стремлением значительно увеличить скорость переработки термопластичных материалов. На величину $\gamma_{кр.}$ влияют многие факторы: вязкость расплава, молекулярный вес и природа полимеров, температура, упруго-эластические составляющие деформации, форма капилляра и другие факторы.

При входе расплава в капилляр происходит резкое увеличение градиента скорости, требующего значительного увеличения напряжения сдвига для снижения вязкости расплава. Снижение начальной высокой вязкости до значений, соответствующих достигнутому градиенту скорости, также протекает во времени. Если напряжение сдвига превышает его прочность расплава, происходит его разрушение (это наблюдается при резком возрастании градиента скорости).

По Метцнеру⁵⁶, изменение угла входа в предельных пределах от 40 до 180° оказывает небольшое влияние на $\gamma_{кр.}$, и только при угле входа меньше 20° наблюдается повышение $\gamma_{кр.}$. По Милсу⁴², конусообразная форма входного отверстия с углом в 40° способствует уменьшению шероховатости поверхности литевых изделий. Влияние входных эффектов на значение $\gamma_{кр.}$ наглядно показано в работе⁵⁶ с так называемым «бесконечным капилляром», в котором отсутствуют входные эффекты. Для моделирования бесконечного капилляра в капилляр с $L/d_0 = 54,8$ заливался и длительное время выдерживался расплав полимера, при этом происходила релаксация напряжения. Выдавливание расплава из капилляра при $\gamma = 135 \text{ сек}^{-1}$ приводит к получению

Влияние отношения длины (L) капилляра к его диаметру на величину $\gamma_{кр.}$ для полиэтилена видно из данных⁵⁶:

L/d_0	10—20	35—50	100—135	200
$\gamma_{кр.}, \text{сек}^{-1}$	25—70	40—90	75—120	160—170

Примечание. Исследования проводились при 160 °С, диаметр капилляра изменился от 0,575 до 2,25 мм.

Очевидно, что при увеличении длины капилляра уменьшается вероятность дробления расплава.

На величину $\gamma_{кр.}$ особенно заметное влияние оказывает геометрическая форма входного отверстия в капилляр. Установлено⁵⁹, что при течении расплава по капилляру на входе образуется естественный конус с углом 30—40°. Остальное пространство представляет собой мертвую зону, в которой расплав может только циркулировать.

Поэтому, если цилиндрическую форму входного отверстия изменить на коническую, ликвидируется мертвое пространство перед входом и создается более равномерное поле сил. На оптимальный угол входа влияет много факторов, поэтому имеющиеся в литературе данные противоречивы. Для длинных капилляров изменение угла входа в пределах 40—180° мало сказывается на $\gamma_{кр.}$. По данным⁵⁵, уменьшение угла входа приводит к увеличению $\gamma_{кр.}$ (рис. 47). При конической форме входного отверстия и углах входа 20 и 24° значение $\gamma_{кр.}$ увеличивается в 10—14 раз по сравнению с цилиндрической формой отверстия.

По Метцнеру⁵⁶, изменение угла входа в пределах от 40 до 180° оказывает небольшое влияние на $\gamma_{кр.}$, и только при угле входа меньше 20° наблюдается повышение $\gamma_{кр.}$. По Милсу⁴², конусообразная форма входного отверстия с углом в 40° способствует уменьшению шероховатости поверхности литевых изделий. Влияние входных эффектов на значение $\gamma_{кр.}$ наглядно показано в работе⁵⁶ с так называемым «бесконечным капилляром», в котором отсутствуют входные эффекты. Для моделирования бесконечного капилляра в капилляр с $L/d_0 = 54,8$ заливался и длительное время выдерживался расплав полимера, при этом происходила релаксация напряжения. Выдавливание расплава из капилляра при $\gamma = 135 \text{ сек}^{-1}$ приводит к получению

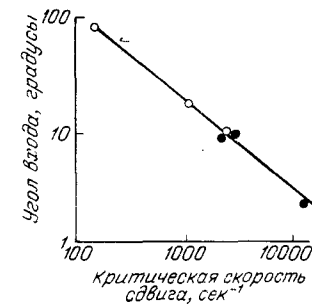


Рис. 47. Влияние угла входа расплава в капилляр на критическую скорость сдвига полиэтилена при 190 °С.

гладкого экструдата. Если при той же величине γ выдавливание осуществлять обычным методом, получается спиралевидный экструдат.

Геометрическая форма входного отверстия имеет особенно важное значение для коротких капилляров, к которым относятся фильеры. Формование волокон из расплавов обычно проводится на фильерах с коническим входным отверстием, обеспечивающим возможность применения более высоких градиентов скоростей. В одном из патентов⁵⁸ формование полипропиленового волокна при высоких напряжениях сдвига рекомендуется проводить на фильерах с конусом, имеющим угол не менее 14° , высоту конуса $0,75-2,5$ см и высоту цилиндрической части более 5 и менее 40% от суммарной высоты конической и цилиндрической частей фильеры. Такая форма фильеры дает возможность значительно увеличить напряжение сдвига без нарушения равномерности течения расплава. Так, например, при $\tau = 2,7 \cdot 10^6$ дин/см² и подаче расплава со скоростью $1,7$ г/мин формование полипропиленового волокна на фильерах, имеющих высоту конической части $1,25$ см, конусность 14° , длину цилиндрической части $0,31$ см и диаметр отверстия $0,05$ см, протекает устойчиво. Для аналогичных фильер с цилиндрическим каналом нарушение равномерности потока расплава наблюдается при скорости подачи $0,6$ г/мин и $\tau = 1,5 \cdot 10^6$ дин/см². При удлинении канала или уменьшении диаметра нарушение процесса формования происходит при более низких скоростях подачи или напряжениях сдвига.

Капилляры более сложного профиля с изменяющимся по длине углом дают возможность значительно увеличить скорость экструзии, но изготовление таких капилляров связано с большими трудностями. Профиль сечения отверстий фильеры следует подбирать с учетом свойств расплава полимера, и для каждого полимера должна быть своя оптимальная форма канала.

На дробление заметное влияние оказывает температура расплава полимера. В ряде работ^{42, 55} однозначно показано влияние температуры на $\dot{\gamma}_{кр}$. При увеличении температуры заметно возрастает критическая скорость сдвига. Значение критической скорости сдвига⁶⁰ для разных полимеров в широком диапазоне изменения температур показано на рис. 48.

Данные о влиянии температуры на критическое напряжение сдвига также противоречивы. Некоторые исследователи⁶¹ считают, что $\tau_{кр}$ полиэтилена уменьшается при повышении температуры, другие указывают на увеличение $\tau_{кр}$ и, наконец, третьи считают, что температура оказывает незначительное влияние на критическое напряжение сдвига. Как видно из

рис. 48, температура мало влияет на $\tau_{кр}$. Малая чувствительность $\tau_{кр}$ к температуре вытекает из свойств расплавов. Значение $\tau_{кр}$ определяется начальным модулем, который мало зависит от температур.

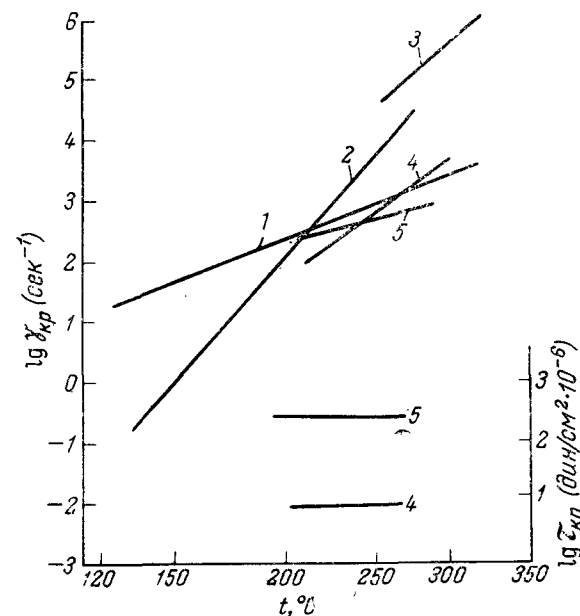


Рис. 48. Влияние температуры на $\tau_{кр}$ и $\dot{\gamma}_{кр}$ расплавов полимеров:
1—полиэтилен; 2—полиметилметакрилат; 3—нейлон 6,6; 4—полистирол; 5—полипропилен.

До настоящего времени не установлены причины, вызывающие дробление расплавов.

По Е. Е. Глухову и С. И. Клаз⁵³, причиной дробления расплава является пристенное скольжение полимера. Такое же мнение высказывается в работе⁵⁴. Многие авторы наблюдали пульсацию потока расплава при скоростях сдвига выше критической.

Большинство исследователей явление дробления связывают с эластическими свойствами расплава. Нарушение потока расплава возникает при обратимых деформациях сдвига, равных примерно 700%. Характерно, что величина обратимого сдвига остается примерно одинаковой для большинства полимеров⁶². В качестве доказательства этой точки зрения Баглей приводит

следующие доводы. Закон Гука для сдвига можно представить уравнением:

$$\tau_{кр.} \bar{M}_w = RT\rho\epsilon_{обр.} \quad (21)$$

где \bar{M}_w — средневесовой молекулярный вес;

T — температура, °К;

R — газовая постоянная;

ρ — плотность, г/см³;

$\epsilon_{обр.}$ — обратимое напряжение сдвига, дин/см².

При заданной температуре правая часть уравнения является постоянной величиной, так как критическое напряжение достигается при постоянной обратимой деформации. Тогда $\tau_{кр.} \bar{M}_w = \text{const}$, или $\tau_{кр.} = 1/\bar{M}_w$. Из теории эластической деформации известно, что модуль сдвига $G = 1/\bar{M}_w$, поэтому $\tau_{кр.}$ определяется эластической составляющей деформации. Постоянство произведения $\tau_{кр.} \bar{M}_w$ для полиэтилена показано в работе Спенсера⁶³. Торделла⁶⁴ также придает большое значение вязко-эластическим свойствам расплавов, причем, по его мнению, неравномерность течения связана с достижением критического соотношения между касательным и нормальным напряжением.

А. Я. Малкин и А. И. Леонов⁶⁰ в качестве критерия перехода течения расплава на неустановившийся режим ввели названный ими эластический критерий Рейнольдса $Re_{кр.}$, представляющий собой отношение сил вязкости к силам упругости. При некотором значении $Re_{кр.}$ силы упругости становятся равными силам вязкости; при этом упругие колебания не смогут гаситься за счет внутреннего трения. Значение $Re_{кр.}$ определяется по уравнению:

$$Re_{кр.} = \gamma \frac{\eta}{G} = \frac{\tau}{G} = \epsilon_{обр.} \quad (22)$$

где γ — скорость сдвига;

G — модуль упругости;

η — вязкость;

τ — напряжение сдвига;

$\epsilon_{обр.}$ — обратимые деформации.

Константа $Re_{кр.}$ является универсальной величиной, так как она не зависит от температуры, геометрической формы капилляра, материала и других факторов. Для определения $Re_{кр.}$ необходимо знать продолжительность релаксации и параметры потока. Баглей⁶² предложил метод прямого определения $Re_{кр.}$ из данных капиллярной вискозиметрии. По входным эффектам определяются нормальные напряжения, а касательные на-

пряжения находятся непосредственно из условий эксперимента. Значение $Re_{кр.}$ определяется из простого уравнения:

$$Re_{кр.} = \frac{\sigma}{\tau} \quad (23)$$

где σ — нормальное напряжение;

τ — напряжение сдвига.

Обязательным условием применимости этого уравнения является соблюдение закона Гука для высокоэластической сдвиговой деформации.

Нарушение потока различными исследователями объясняют по-разному. Сторонники пристенного скольжения считают, что эти явления возникают внутри капилляра. Другие исследователи допускают, что нарушения возникают внутри потока при входе расплава в капилляр, а затем проявляются на поверхности.

РАСШИРЕНИЕ ПОТОКА РАСПЛАВА ПОСЛЕ ВЫХОДА ИЗ КАНАЛА ФИЛЬЕРЫ

Расширение потока после выхода его из канала фильеры наблюдается при формировании волокна из растворов и расплавов полимеров и экструзии термопластов⁵¹. Картина расширения потока схематически показана на рис. 49. Забицкий⁵² в качестве критерия степени расширения струи предложил выражение

$$Q_{\max} = \frac{d_{\max}^2 - d_0^2}{d_0^2} = \left(\frac{d_{\max}}{d_0} \right)^2 - 1 \quad (24)$$

где Q_{\max} — критерий максимального расширения;

d_{\max} — диаметр струи при максимальном расширении;

d_0 — диаметр отверстия фильеры.

Явление расширения струи подробно исследовано при формировании волокна из расплава различных полимеров (поликапролактама, полиэферы, полистирол) и экструзии полимеров, особенно полиэтилена. Общая закономерность более или менее одинакова для всех полимеров, хотя особенности состава и строения полимера, а следовательно, и свойства расплава полимера оказывают влияние на качественную сторону процесса.

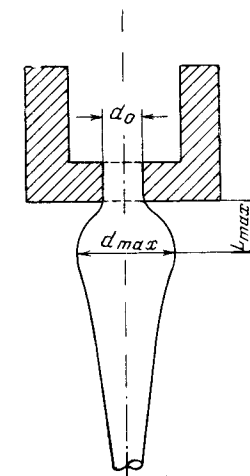


Рис. 49. Расширение струи расплава при выходе из канала фильеры (схема).

Факторы, определяющие степень расширения струи. Скорость (или градиент скорости) потока в канале фильеры. При увеличении скорости потока и сохранении прочих равных условий возрастает максимальное расширение струи (табл. 26).

ТАБЛИЦА 26

Влияние скорости потока на максимальное расширение струи поликапролактама⁵²

Параметры течения			Критерий максимального расширения Q_{\max}
скорость потока см/сек	градиент скорости сек ⁻¹	продолжительность пребывания расплава в фильере сек	
24,7	3940	0,811	0,42
36,0	5360	0,555	0,68
53,7	9950	0,373	0,90
77,3	12400	0,259	0,95

Примечание. Размеры канала: диаметр 0,05 см, длина 0,02 см. Температура 275 °С (формование под действием собственного веса).

Бейнон и Глайд⁵⁷ также наблюдали расширение струи при экструзии полиэтилена с увеличением градиента скорости, особенно в области малых градиентов скорости. По их данным, степень расширения струи в зависимости от градиента скорости проходит через максимум, причем максимум расширения соответствует началу разрушения расплава.

Метцнер и сотр.⁵⁶ определяли расширение струи полиэтилена высокого давления и полипропилена. Отмечено постепенное увеличение расширения с возрастанием градиента скорости, при этом максимума на кривой не обнаружено (рис. 50). Увеличение угла наклона кривой для полипропилена авторы объясняют большим по сравнению с другими полимерами проявлением эластичности при течении полипропилена. Кривая для полиэтилена высокого давления не характерна, так как она относится к полимеру с низким молекулярным весом. Полиэтилен высокого давления обладает меньшей текучестью, чем полипропилен, и для него эффект расширения должен быть выражен более заметно.

Давление или напряжение сдвига в канале. Расширение струи возрастает с увеличением напряжения сдви-

га, причем наиболее заметно влияние напряжения сдвига сказывается в области низких значений напряжений сдвига. Степень расширения струи при возрастании напряжения сдвига проходит через максимум (рис. 51). Начало разрушения расплава и искажение экструдата соответствуют появлению максимума на кривых течения.

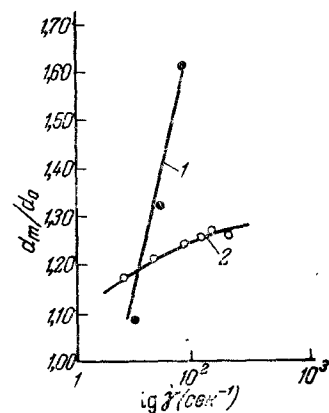


Рис. 50. Влияние скорости сдвига на расширение струи: 1—полипропилен, температура 200 °С (молекулярный вес 300 000); 2—полиэтилен высокого давления, температура 160 °С (молекулярный вес 18 000).

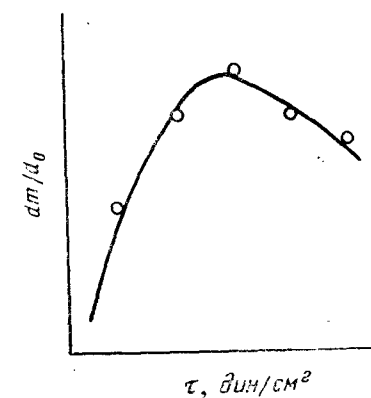


Рис. 51. Зависимость степени расширения струи от напряжения сдвига для полиэтилена

Длина канала или продолжительность пребывания расплава в канале. По данным Забицкого⁵², с увеличением длины канала или, что то же самое, продолжительности пребывания расплава в канале максимальное расширение струи уменьшается. Однако Клегом⁶⁶ было показано, что при низких скоростях потока расширение не зависит от длины мундштука, и только большие скорости сдвига вызывают эффект, наблюдаемый Забицким и другими авторами. Кастом⁶⁷ установлена линейная зависимость $\lg(Q_{\max} - Q_{\min}) = f(t)$ для медноаммиачных растворов, что указывает на релаксационный механизм этого явления. Для расплавов подобная закономерность не соблюдается.

Температура расплавов. Температура оказывает большое влияние на расширение струи. С понижением температуры происходит резкое увеличение диаметра струи в зоне расширения. При высоких температурах формования такое

явление не наблюдается. Влияние температуры связано с изменением вязкости и релаксационных свойств расплава. Увеличение вязкости расплава вызывает увеличение Q . Поэтому все факторы, определяющие вязкость расплава, влияют на расширение струи.

С повышением молекулярного веса полимера этот эффект проявляется в большей степени.

Диаметр отверстий фильер. По данным Н. В. Михайлова и сотр.⁶⁸, зона расширения зависит от диаметра отверстия фильеры. При малых диаметрах отверстий фильеры (0,25—0,50 мм) максимальный диаметр струи достигает двукратной величины по сравнению с диаметром отверстий фильеры.

Для фильеры с большим диаметром (1,0—1,5 мм) расширение гораздо меньше, но все же диаметр струи в 1,2 раза больше диаметра отверстия фильеры.

Расширение струи при формировании относится к нежелательным явлениям. В случае расширения создается неустойчивый поток расплава и может нарушаться стабильность процесса формирования. При максимальном расширении возможно растекание расплава, приводящее к появлению наплывов, получению волокна искаженной формы или, наконец, к обрыву формирующегося волокна. Поэтому необходимо, чтобы при формировании расширение струи было минимальным.

Важнейшими причинами расширения струи могут быть:

- перестройка потока скоростей (превращение параболического потока в плоский) при выходе из фильеры^{51, 69};
- дезорентация макромолекул или движущихся частиц на выходе из канала фильеры⁶⁷;
- релаксация напряжений, возникающих при входе в капилляр и не успевших реализоваться при течении расплава по каналу фильеры⁵¹;
- возникновение нормальных напряжений (эффект Вейсенберга) вследствие проявления присущих расплавам вязкоэластических свойств⁷¹;
- поверхностные явления, связанные с адгезией расплава к материалу фильеры.

При формировании волокон из расплава полимеров на расширение струи, видимо, большое влияние оказывают релаксационные процессы и возникающие нормальные напряжения. Этот вывод в известной мере подтверждается тем, что такие факторы, как повышение температуры, удлинение канала, уменьшение вязкости, благоприятствуют завершению процессов релаксации в канале фильеры и способствуют уменьшению расширения струи.

ЗОНА ВЫТЯГИВАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ВОЛОКНА

Формование волокна из расплавов полимеров производится на фильерах с диаметром отверстий 0,25—0,6 мм. После выхода из фильеры струя расплава дополнительно расширяется в 1,2—2 раза и ее диаметр увеличивается до 0,5—0,7 мм.

В процессе формирования при переходе от расплавленной струи к волокну происходит уменьшение диаметра в среднем в 10—12 раз, а с учетом расширения в 14—17 раз. Вытягивание струи расплава в процессе формирования волокна называется фильерной вытяжкой. Вытягивание осуществляется на третьей стадии формирования после выравнивания профиля скоростей (рис. 52) до затвердевания расплава в форме волокна. Вытягивание является наиболее ответственной стадией формирования волокна. Волокнообразующие свойства полимера при формировании волокна из расплава определяют главным образом его способность к вытягиванию. Получить волокно заданного номера (порядка 1000—6000) можно только в том случае, если расплавленная струя способна к большим фильерным вытяжкам, лежащим в пределах 1500—3000%. Увеличить номер волокна можно, применяя для формирования волокна фильеры с меньшим диаметром отверстий. Однако этот путь регулирования номера волокна ограничен, так как при малых диаметрах отверстий фильеры трудно осуществить формирование волокна из высоковязкой массы вследствие резкого изменения свойств потока в канале фильеры и при выходе из фильеры в зоне расширения струи (высокие напряжения сдвига и большие градиенты скорости, большое расширение струи, дробление расплава и др.).

При выходе расплава из канала фильеры происходит перераспределение профиля скоростей; исчезает трение о стенки канала и начинается выравнивание профиля скоростей — он приобретает плоскую форму (см. рис. 52). Одновременно изменяется характер градиента скорости. Вытягивание формирующегося волокна происходит в продольном поле сил при одноосном растяжении струи расплава. В этом случае реализуется продольный градиент скоростей (D) в отличие от поперечного градиента скоростей в расплаве, текущем в капиллярах филь-

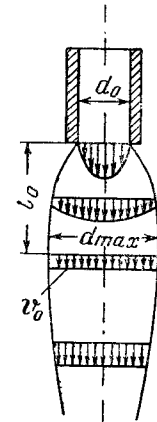


Рис. 52. Изменение распределения скоростей в струе, вытекающей из капилляра.

еры. Скорость движения расплава по длине канала остается постоянной, поэтому продольный градиент скорости в канале равен нулю.

Теория процесса формования волокна, особенно на стадии вытягивания, может быть создана только в результате всестороннего изучения свойств расплавов полимеров в поле продольного градиента скоростей. Однако исследований в этом направлении проведено очень мало. Огромное число работ по реологии расплавов проводилось только в поле с поперечным градиентом скоростей (сдвиг) и найденные при этом закономерности течения лишь частично могут быть использованы для понимания процесса формования волокна.

При формовании волокна из расплава происходит переход от движения жидкой струи к движению затвердевшего волокна. К процессу непрерывного растяжения вязкой струи применимо уравнение Трутона^{3, 65}:

$$\sigma = \lambda D \quad (25)$$

где σ — напряжение, дин/см^2 ;

λ — коэффициент вязкости (по аналогии с уравнением Ньютона), пз ;

D — продольный (осевой) градиент скорости, сек^{-1} .

Для полимерных систем величины η и λ не постоянны: при увеличении градиента скорости η уменьшается, а λ увеличивается.

Увеличение вязкости в поле продольного градиента скорости (трутоновская вязкость λ) и уменьшение эффективной вязкости (η) в поле поперечного градиента скорости обусловлено не различием в направлении поля скоростей, а совершенно другими причинами. Расплавы полимеров представляют собой систему, состоящую из надмолекулярных образований (агрегаты, пачки) и макромолекул или отрезков макромолекул, не входящих в состав пачек. Свойства расплавов (растворов) определяются размерами, продолжительностью «жизни» и прочностью связей макромолекул в пачке, а также гибкостью цепных макромолекул. Изменение конформации макромолекул и размеров агрегатов под влиянием напряжений обуславливает двойственную природу расплава полимеров. В результате разрушения пачек происходит уменьшение вязкости, а выпрямление макромолекул и обеднение конформационного набора вызывают увеличение вязкости системы. В зависимости от величины приложенного напряжения преимущественно может протекать тот или иной процесс, и, как следствие этого, вязкость расплавов может изменяться по-разному.

При малых внешних усилиях, возникающих в материале, напряжения не могут разрушить надмолекулярную структуру, но они вполне достаточны для того, чтобы вызвать распрямление макромолекул. Поэтому в указанных условиях процесс деформации сопровождается уменьшением конформационного набора, увеличением жесткости макромолекул и вязкости расплава. Такую картину в продольном градиенте скоростей наблюдали Нитчман и Шраде⁷², а также В. А. Каргин и Т. И. Соголова⁷³.

При больших напряжениях или градиентах скоростей главным фактором, определяющим реологические свойства расплавов, является разрушение структуры, а не изменение конформации макромолекул. Под влиянием больших напряжений происходит разрушение и постепенное уменьшение размеров агрегатов, сопровождающееся уменьшением вязкости. Пачки непрерывно распадаются и вновь возникают, образуя сетчатую структуру расплава полимера. Однако под влиянием приложенного напряжения активные центры, образующие углы связи в пачках, удаляются на большее расстояние, поэтому замедляется их восстановление и, как следствие этого, происходит снижение вязкости. В вискозиметрии чаще всего применяются относительно высокие напряжения сдвига, соответствующие второй ветви полной реологической кривой (см. рис. 28), поэтому процесс течения в этом случае сопровождается уменьшением вязкости (аномальная вязкость).

Влияние величины напряжения сдвига на характер изменения скорости деформации во времени при различных напряжениях сдвига наглядно показано в работе Г. М. Бартенева и Л. А. Вишницкой²⁸. Как видно из рис. 53, при малом напряжении сдвига скорость деформации полиизобутилена уменьшается (вязкость увеличивается), а при большом, наоборот, скорость деформации возрастает (вязкость уменьшается).

На структуру расплавов (растворов) полимеров существенное влияние оказывает температура. С повышением темпера-

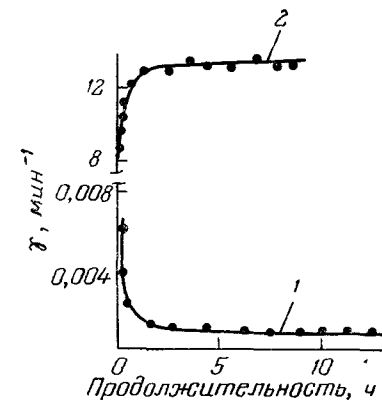


Рис. 53. Изменение скорости деформации сдвига во времени для полиизобутилена высокого молекулярного веса при 83 °С и различных постоянных напряжениях (в кгс/см^2):
1—0,014; 2—1,01.

туры вследствие увеличения кинетической энергии макромолекул уменьшается межмолекулярное взаимодействие, поэтому происходит распад пачек и наблюдается снижение вязкости расплавов. Одновременное воздействие повышенной температуры и напряжения вызывает более интенсивное снижение вязкости системы.

Факторы, влияющие на устойчивость процесса формирования. Самоупрочнение расплавленной струи во время вытягивания. Диаметр струи в зоне вытягивания непрерывно уменьшается и при постоянном усилии, создаваемом приемным механизмом, напряжение в струе возрастает. Предотвратить разрыв струи можно только путем ее непрерывного упрочнения. Эффект упрочнения достигается в результате увеличения трутоновской вязкости.

Течение расплавов в каналах фильеры в поле поперечного градиента скоростей происходит при больших напряжениях сдвига и высоких температурах. В этих условиях течение сопровождается или разрушением пачек и аномалией (снижением) вязкости, или вязкость остается неизменной (максимальная ньютоновская вязкость, если расплав выводится на режим ньютоновского течения). В зоне вытягивания (поле продольного градиента скоростей) реализуются небольшие напряжения, которые могут вызвать только изменение конформации макромолекул, поэтому на этой стадии процесс формирования сопровождается увеличением вязкости струи (формирующегося волокна). В процессе формирования вязкость резко возрастает также вследствие снижения температуры. По мнению Забицкого⁶⁵, решающее влияние на увеличение вязкости в этих условиях оказывает снижение температуры струи. Однако увеличение трутоновской вязкости в поле продольного градиента скоростей вследствие выпрямления макромолекул наблюдается также при деформации полимеров в изотермических условиях³.

Вероятно, оба фактора оказывают влияние на изменение трутоновской вязкости, но раздельное изучение этих процессов применительно к формированию по методическим причинам осуществить чрезвычайно трудно. В связи с этим возникает настоятельная необходимость разработки методов определения температуры формирующегося волокна.

Различие в поведении расплавов полимеров в поле поперечного и продольного градиентов скоростей проявляется не только в характере изменения вязкости, но в движении и ориентации макрочастиц, эластической деформации и временах релаксации, распределении и рассеянии энергии⁶¹.

Величина вязкости и характер течения расплава. Для волокнообразующих полимеров важной харак-

теристикой является их прядомость. Одним из критериев прядомости может служить величина фильерной вытяжки, определяющая возможность получения тонкой филаментной нити. Как было показано в работе Т. В. Дружининой, А. А. Конкина и Г. В. Виноградова¹⁰, на величину фильерной вытяжки существенно влияет вязкость расплава. Из данных табл. 27 видна четкая зависимость между прядомостью, определяемой по максимально

возможной величине фильерной вытяжки, и вязкостью расплава полиэтилена. При высокой вязкости расплава (5 000—30 000 пз) величина фильерной вытяжки не превышает 200% и даже при таких малых фильерных вытяжках формирование протекает неустойчиво, с частыми обрывами волокон. При вязкости расплава около 2000 пз значительно

улучшается устойчивость формирования и увеличивается фильерная вытяжка до величины, позволяющей, с учетом после-

дующего вытягивания, получить нить высокого номера. Из сопоставления данных табл. 27 и рис. 35 видно, что прядомостью обладают расплавы полиэтилена, течение которых приближается по свойствам к ньютоновской жидкости. Аналогичная закономерность наблюдалась для сополимеров этилена и пропилена. В связи с этим известный интерес представляет сопоставление режимов течения и прядомости других волокнообразующих полимеров. Были сняты кривые течения и определены вязкости расплавов полипропилена и поликапроамида при температурах, близких к температурам, применяемым при формировании волокна из этих полимеров. Кривые течения расплавов поликапроамида подчиняются закону Ньютона, а расплавов полипропилена приближаются к кривым течения ньютоновской жидкости. Соответственно для расплавов поликапроамида аномалия вязкости не наблюдается, а для расплава полипропилена она выражена слабо (рис. 54). Определение вязкости расплава поликапроамида на приборе АКВ-5 в широком интервале изменения напряжений сдвигов и температур, близких к условиям формирования, на капиллярах разной длины, в

ТАБЛИЦА 27

Зависимость величины фильерной вытяжки от вязкости расплава полиэтилена ($[\eta] = 1,6$)

Температура °С	Вязкость расплава* пз	Фильерная вытяжка %
260	$3 \cdot 10^4$	200**
280	$2,2 \cdot 10^4$	200**
300	$1,3 \cdot 10^4$	200**
320	$5 \cdot 10^3$	200
330	$4 \cdot 10^3$	500
340	$1,2 \cdot 10^3$	3800

* При $\epsilon = 1,04 \cdot 10^5$ дин/см².

** Формование проходит неустойчиво, наблюдаются частые обрывы волокон.

том числе на фильерах, показало также, что расплав поликапроамида ведет себя, как ньютоновская жидкость. Таким образом, на примере ряда полимеров показано, что устойчивое формирование возможно только при определенных оптимальных значениях вязкости, соответствующих выходу расплава на режим ньютоновского течения. По Мурроу и Эмура⁷⁴, формирование волокна из пластифицированного поливинилхлорида протекает устойчивее в системах, в которых меньше проявляется структурная вязкость.

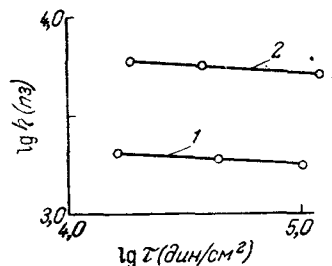


Рис. 54. Зависимость вязкости расплава поликапроамида и полипропилена от напряжения сдвига:

1—полипропилен, температура 250 °С; 2—поликапроамид, температура 300 °С.

Для каждого полимера существует свое оптимальное значение вязкости. На основании практических данных формирование волокон основных типов производится из расплавов полимеров с вязкостью от 800 до 3000 пз. Любопытно отметить, что формирование поликарбонатного волокна протекает довольно устойчиво при значительно больших вязкостях расплава (10 000—12 000 пз) и с высокими фильерными вытяжками (до 3000%). Но в этом случае, несмотря на относительно большую вязкость, течение расплавов поликарбонатов при температуре формирования (300—310 °С) подчиняется закону Ньютона⁷⁵.

Причины влияния режима течения на прядимость расплавов полимеров пока неясны. Видимо, аномалия вязкости отрицательно сказывается на устойчивости формирования в зоне расширения струи, вытекающей из фильеры. Наличие аномальной вязкости, согласно Багдея⁶², связано с проявлением упруго-эластических свойств расплавов полимеров. Вероятно, существует критическое значение упруго-эластической составляющей деформации течения, выше которого формирование волокна становится невозможным.

Переход режима течения расплава на ньютоновский может быть достигнут при повышении температуры или снижении молекулярного веса полимера. Пределы повышения температуры ограничиваются термостабильностью полимеров. Снижение молекулярного веса ниже определенного предела нежелательно, так как это отрицательно сказывается на свойствах готового волокна. Большой интерес представляет изучение процесса формирования волокна при значительном увеличении перепада давления на фильерах различного диаметра и капиллярах разной длины.

Непрерывность потока. Для того чтобы формирование происходило без обрывов, необходимо выполнение двух условий:

а) Непрерывность потока

$$SV\rho = W = \text{const} \quad (26)$$

Для круглого сечения отверстия это условие выражается формулой:

$$d^2V\rho = 4W/\pi$$

где S — площадь поперечного сечения волокна, см^2 ;

V — скорость истечения расплава, см/сек ;

ρ — плотность расплава, г/см^3 ;

W — скорость подачи расплава, г/сек ;

d — диаметр струи (волокна), см .

б) Сохранение соотношения:

$$\sigma_{\text{max}} \leq \sigma_1 \quad (27)$$

где σ_{max} — напряжение, возникающее в формируемом волокне; σ_1 — предел прочности при растяжении.

При этом возможны три рассматриваемых ниже случая. σ_{max} по длине пути (l) остается постоянным. В этом случае создаются наиболее благоприятные условия для формирования, и нить может быть вытянута до бесконечной длины. На практике этот вариант не наблюдается.

σ_{max} возрастает, но медленно, оставаясь меньше σ_1 . Формирование волокна возможно в пределах $\sigma_{\text{max}} < \sigma_1$.

Напряжение быстро возрастает вдоль пути волокна и при достижении предела прочности волокно обрывается и формирование становится невозможным.

Итак, критерием устойчивости формирования служит градиент напряжения вдоль волокна $d\sigma/dl$, определяемый уравнением:

$$\frac{d\sigma}{dl} = \frac{\rho}{W} \cdot F \cdot \frac{dV}{dl} \quad (28)$$

где F — растягивающее усилие.

Растягивающее усилие в процессе формирования остается постоянным, поэтому градиент напряжения пропорционален градиенту скорости. Идеальные условия $\frac{d\sigma_{\text{max}}}{dl} \leq 0$ соблюдаются, когда $\frac{dV}{dl} \rightarrow 0$, т. е. скорость приближается к постоянной величине. Этот вариант возможен при гравитационном формировании — течение расплава под действием собственного веса.

Для сохранения постоянства σ необходимо, чтобы увеличение скорости струи сопровождалось увеличением трутоновской вязкости, что наблюдается на практике.

Изменение профиля, скорости и вязкости струи расплава. При формовании происходит непрерывная деформация вязкой жидкости, ведущая к образованию волокна. Изменения скорости, вязкости и температуры в значительной мере влияют на процесс формования. В связи с этим необходимо знание реологических характеристик расплава в продольном градиенте скоростей в широком диапазоне изменения D и T . Таких данных в литературе нет. В условиях формования, протекающего с большой скоростью, трудно определить основные реологические параметры. Наиболее обстоятельные работы в этом направлении выполнены Забицким и сотр.^{51, 52, 65}. Авторы систематически исследовали процесс формования полиамидного, полиэфирного и полистирольного волокон.

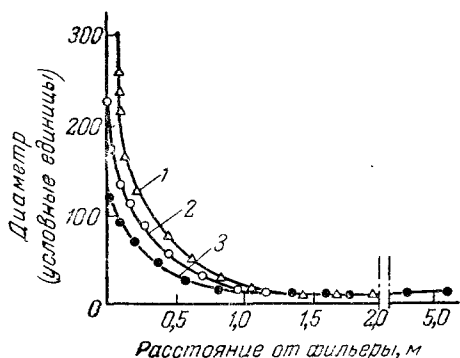


Рис. 55. Распределение диаметров нити при различных диаметрах d_0 отверстий фильеры (в см) во время формования капронового волокна при скорости формования 656 м/мин:

1—0,2 см; 2—0,1 см; 3—0,05 см.

при определении некоторых реологических характеристик служит изменение диаметра струи расплава (волокна).

Как указывалось выше, по выходе из канала фильеры наблюдается расширение струи. После достижения максимального значения происходит уменьшение диаметра струи, продолжающееся вплоть до зоны затвердевания расплава. Изменение диаметра формирующегося капронового волокна показано на рис. 55. По Забицкому⁶⁵, различие в диаметрах отверстий фильер влияет на диаметр струи только на первом участке кривой (в зоне за расширением). Этот участок пути (см. рис. 55), на котором диаметр струи уменьшается вдвое, пропорционален диаметру отверстия фильер. Далее кривые соединяются, и d_0 уже не влияет на величину конечного диаметра (d_k). Скорость приема на первом участке кривой не влияет на профиль струи, на втором участке — влияет. Чем больше скорость, тем длиннее путь до достижения d_k и тем, естест-

венно, меньше d_k . С уменьшением скорости подачи расплава угол наклона первого участка кривой $d=f(l)$ возрастает и уменьшается участок, на котором изменяется диаметр волокна.

Несколько неожиданные результаты были получены при различных температурах формования. Оказалось, что изменение температуры в пределах 255—285 °С не влияет на профиль капроновой струи. Эти данные вызывают сомнения, так как температура расплава определяет температурный градиент по длине пути, а следовательно, текучесть и реологические параметры, которые влияют на прочность струи. Кривые $d=f(l)$ для различных полимеров (поликапроамид, полиэтилентерефталат, полистирол) имеют форму гиперболы. При повышении вязкости расплава (полистирола) кривая $d=f(l)$ располагается ниже аналогичных кривых для других полимеров.

Зная зависимость $d=f(l)$ и скорость подачи расплава W , по уравнению непрерывности потока, принимая постоянной плотность, можно вычислить скорость (V) и градиент скорости ($D = \frac{dV}{dx}$) вдоль пути формования волокна. При одинаковой скорости приема нити скорость движения струи в зоне расширения и вытягивания вследствие изменения диаметра непрерывно изменяется, оставаясь в каждой точке постоянной.

В зоне расширения струи линейная скорость V_x уменьшается, достигая минимального значения при d_{max} (см. рис. 52). Соответственно градиент скорости D имеет отрицательное значение, постепенно увеличиваясь и достигая нуля при d_{max} . В дальнейшем скорость и градиент скорости начинают возрастать. По данным Забицкого⁵², в зоне вытягивания продольный градиент скорости изменяется в пределах от 0 до 50 сек⁻¹. Поперечный градиент скорости (γ) при течении расплавов по каналу фильеры составляет 10²—10⁵ сек⁻¹.

На рис. 56 показано изменение скорости и градиента скорости вдоль пути движения струи. Кривые охватывают участок от $x=l_0$, т. е. с момента наибольшего расширения струи (рис. 52), до $x=l_\infty$. Кривая $V_x=f(x)$ имеет S-образную форму, и при достижении $x=l_\infty$ скорость становится постоянной. Продольный градиент скорости в зоне вытягивания вначале резко возрастает, достигая максимального значения при $x=l_c$ (на расстоянии 0,25—0,33 м от фильеры), а затем снижается до нуля при $x=l_\infty$, соответствующей установлению постоянной скорости (на расстоянии 0,7—1,5 м от фильеры, при скорости формования 214—656 м/мин). На кривых рис. 56 четко выделяются три участка: участок I ($l_0 \leq x \leq l_c$), на котором скорость и градиент скорости увеличиваются, участок II ($l_c \leq x \leq l_\infty$), на

котором скорость увеличивается, градиент скорости (D) уменьшается; участок III ($l_{\infty} \leq x$), на котором скорость остается постоянной и, соответственно, градиент скорости равен нулю.

На распределение скоростей и градиента скоростей влияют условия формирования и реологические свойства расплава. Повышение скорости формирования и вязкости расплава, при прочих равных условиях, приводит к увеличению градиента скорости. Независимо от скорости приема максимальный градиент

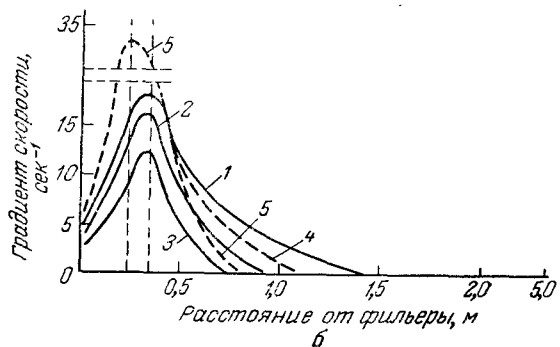
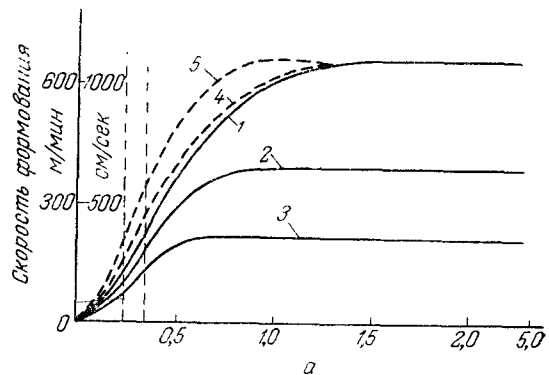


Рис. 56. Распределение скоростей (а) и градиентов скоростей (б) вдоль пути при формировании различных волокон из расплава:

1—поликапроамид ($V=656$ м/мин); 2—то же ($V=381$ м/мин); 3—то же ($V=214$ м/мин); 4—полиэтилентерефталат ($V=656$ м/мин); 5—полистирол ($V=656$ м/мин).

скорости достигается на пути нити, равном 0,33 м. Надо полагать, что условия охлаждения струи в шахте также влияют на величину градиента скорости.

Зная распределение скоростей (V_x), изменение площади (S_x) вдоль пути нити и тянущие усилия (F) для каждой точки, можно рассчитать напряжения (σ_x). По найденным значениям напряжений и градиента скоростей определяется кажущаяся трутоновская вязкость по уравнению:

$$\lambda = \frac{1}{3} \left(\sigma_x / \frac{dV_x}{dx} \right) \quad (29)$$

На рис. 57 показано изменение трутоновской вязкости струи вдоль пути формирования волокна⁷⁶. На расстоянии l_c от фильеры, соответствующем максимальному значению градиента скорости, резко возрастает вязкость струи и происходит затвердевание расплава. С момента затвердевания вытягивание струи уменьшается, поэтому снижаются скорость и градиент скорости. После завершения процесса затвердевания вытягивание прекращается, скорость становится постоянной, равной скорости приема нити.

В процессе охлаждения струи из-за низкой теплопроводности полимера возникает радиальный температурный градиент, приводящий к изменению вязкости по поперечному сечению. При условии однородного распределения скоростей по поперечному сечению различие вязкости по диаметру вызывает неоднородность напряжения. Ниже показана схема распределения вязкости, напряжения и скорости потока по поперечному сечению⁷⁷.

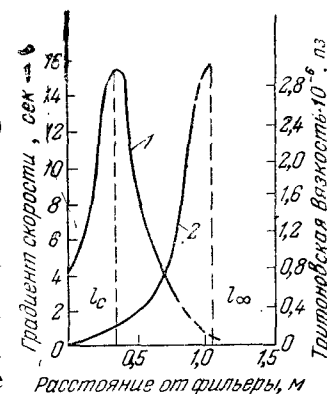
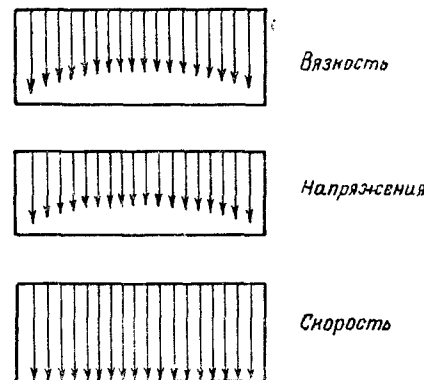


Рис. 57. Изменение градиента скорости и трутоновской вязкости вдоль пути струи при формировании капронового волокна:

1—градиент скорости; 2—трутоновская вязкость.

Из-за различной вязкости и напряжения при одинаковой скорости деформации получается структурно-неоднородное по поперечному сечению волокно. Во внешнем и внутреннем слоях ориентация элементов структуры неодинаковая, вследствие чего образуются ядро и оболочка. Структурная неоднородность капронового моноволокна (щетина) была показана в работе Рутера и согр.⁷⁸

ДВИЖЕНИЕ ЗАТВЕРДЕВШЕГО ВОЛОКНА

На участке от l_{∞} до приемного приспособления происходит движение затвердевшего волокна. В этой зоне отсутствует деформация волокна, поэтому реологические факторы не оказывают влияния на движение и свойства волокна. Здесь завершается образование структуры свежеформованного волокна, которая закладывалась на предыдущих стадиях.

Кристаллизация и ориентация элементов структуры во время формования волокна имеют большое значение, так как определяют поведение волокна на последующих технологических операциях (особенно на стадии вытягивания) и свойства готового волокна. Это наглядно было показано на примере формования капронового⁷⁹ и полипропиленового⁸⁰ волокон (см. гл. IV).

Ориентация элементов структуры происходит в канале фильеры. В зоне расширения струи наблюдается частичная дезориентация с малыми периодами релаксации. Такахашии⁸¹ полагают, что для полиэтилена с большой вязкостью расплава частично сохраняется ориентация, достигнутая в канале фильеры.

В зоне вытягивания в поле продольного градиента скоростей интенсивно протекает процесс ориентации^{81, 82}. Степень ориентации свежеформованного волокна определяется главным образом величиной продольного градиента скоростей⁸². В зоне движения затвердевшего волокна, которое происходит с постоянной скоростью, видимо, ориентация почти не происходит. Это справедливо для обычных скоростей формования. При значительном увеличении скорости формования (до 4000 м/мин) вытягивание и ориентация распространяются, вероятно, на зону движения затвердевшего волокна. Ориентированное волокно при скоростях формования⁸³ ниже 2000 м/мин можно получить, если повысить температуру воздуха в шахте (выше 120 °С), так как это влечет за собой увеличение зоны вытягивания⁸³.

Кристаллизация зависит от свойств полимера и условий формования. Легко кристаллизуются гибкоцепные полимеры: полиэтилен, полипропилен, поликапроамид. Зародыши кристаллов сохраняются в расплавленном полимере, но кристаллизация

протекает с максимальной скоростью после отверждения расплава. Существенное влияние на скорость кристаллизации оказывает температура формования и условия охлаждения струи в шахте. С увеличением скорости охлаждения уменьшается степень кристалличности свежеформованного волокна^{81, 84}.

Следует иметь в виду, что процессы ориентации и кристаллизации взаимно связаны и определяются природой полимера (гибкость цепи, агрегация макромолекул в расплаве), реологическими свойствами расплавов (вязкость, градиент скорости) и условиями формования (температура, скорость и другие факторы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Додж Д. В., в сб. «Вопросы экструзии термопластов», Издательство, 1963, стр. 17.
2. Уилсон У. Л., Ньютоновские жидкости, Изд. «Мир», 1964.
3. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., в кн. «Краткие очерки по физико-химии полимеров», Изд. Московского университета, 1960, стр. 81.
4. Porter R. S., Johnson J. F., J. Appl. Polymer Sci., 3, № 8, 194 (1960).
5. Überreiter K., Orthman H. J., Koll. Z., 126, № 2—3 (1952).
6. Келлер А., Химия и технология полимеров, № 7, 3 (1959).
7. Compostella H., Coen A., Bertinotti F., Angew. Chem., 74, № 16, 618 (1962).
8. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Конюх И. В., Журн. ВХО им. Менделеева, 4, № 4, 417 (1961).
9. Едельман К., Химия и технология полимеров, № 1, 23 (1960).
10. Дружинина Т. В., Конкин А. А., Виноградов Г. В., Хим. волокна, № 1, 25 (1963).
11. Rheology theory and application (Ed. F. R. Eriien), New York, v. 2, 1958, p. 131.
12. Файнштейн Р. М., Корытова Е. А., Конюх И. В., Виноградов Г. В., Пласт. массы, № 11, 31 (1964).
13. Барамбой Н. К., ЖФХ, 32, 806 (1958).
14. Догадкин Б. А., Тугорский П. А., ДАН СССР, 112, 449 (1957); Колл. ж., 20, 279 (1958).
15. Meggill E. W., Mickleley H. S., Ram A., Stockmayer W. H., J. Polymer Sci., A, 1, № 4, 1201 (1963).
16. Chinai S. N., Schneider W. C., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 3, 909 (1963).
17. J. Schurz, Koll.-Z., 155, № 1, 45 (1957).
18. Badley E. V., Birks A. M., J. Appl. Phys., 31, № 3, 556 (1960).
19. Gaskins F. H., Philippoff W., J. Appl. Polymer Sci., 2, № 5, 143 (1959).
20. Шанин Н. П., Левин А. Н., Пласт. массы, № 1, 59 (1959); Балашов М. М., Левин А. Н., Пласт. массы, № 1, 23 (1961).
21. Schott H., Kagan W. S., Ind. Eng. Chem., 51, № 7, 844 (1959).
22. Сяницин В. В., Константинов А. А., Виноградов Г. В., в кн. «Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии», Изд. АН СССР, 1956 г. стр. 113; Корецкая А. И., Константинов А. А., Виноградов Г. В., Хим. волокна, № 2, 36 (1960).
23. Виноградов Г. В. и др., Высокомолекуляр. соед., 6, 1646 (1964).

24. Трапезников А. А., Колл. ж., 21, № 1, 108 (1959).
25. Канавец И. Ф., Багалов Л. Г., Ромашева А. Г., Пласт. массы, № 1, 63 (1960).
26. Бейнон Д., Глайд Б., в кн. «Вопросы экструзии термопластов», Издательство, 1963, стр. 262.
27. Davidse P., Waterman H., Westerdijk J., Vreest. Chem., 41, 300 (1960).
28. Баргенов Г. М., Вишницкая Л. А., Высокомолекулярное соединение, 6, 751 (1964); Баргенов Г. М., Высокомолекулярное соединение, 6, 2155 (1964); Баргенов Г. М., ДАН СССР, 133, 88 (1960).
29. Schott H., Kagan W., J. Appl. Polymer Sci., 5, № 14, 175 (1963).
30. Клаз С. И., Глухов Е. Е., Пласт. массы, № 3, 28 (1961).
31. Глухов Е. Е., Клаз С. И., Пласт. массы, № 5, 30 (1962).
32. Райдер Л. Б., в кн. «Вопросы экструзии термопластов», Издательство, 1963, стр. 24.
33. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Исмаилов Т. М., Ермолова Г. А., Хим. волокна, № 2, 7 (1965).
34. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Прозоровская Н. В., Каргин В. А., ДАН СССР, 150, 574 (1963); ДАН СССР, 154, 890 (1964).
35. Porter R., Johnson J., J. Appl. Polymer Sci., 3, 200 (1960).
36. РЖхим, 1956, реф. 25867.
37. РЖхим, 1959, реф. 14475.
38. Perticolas W., Watkins J., J. Am. Chem. Soc., 79, 5083 (1957).
39. Виеше Ф., J. Polymer Sci., 43, 527 (1960).
40. Schreiber H., Bagley E., J. Polymer Sci., 58, 49 (1962).
41. Tullg H., J. Polymer Sci., 46, 409 (1960).
42. Mills D., Moore G., Pugh D., SPE J., 1, № 1, 40 (1961).
43. Saiba R., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 1, 347 (1963).
44. De Vries A., Тоспол А., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 1, 315 (1963).
45. Виноградов Г. В., Белкин И. М., Каргин В. А., ДАН СССР, 148, № 2, 369 (1963).
46. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Каргин В. А., ДАН СССР, 154, 1421 (1964).
47. Глухов Е. Е., Установка для реологических исследований термопластов (РИТ), ЦИТЭИ, ГНТК Сов. Мин. РСФСР, 1961.
48. Bagley E. V., Trans. Soc. Rheol., 5, 355 (1961).
49. Малинин Н. И., Колл. ж., 22, 201 (1960).
50. Морозов В. И., Штаркман Б. П., Рылов Е. Е., Пласт. массы, № 4, 56 (1962).
51. Забицкий А., Хим. волокна, № 2, 8 (1964).
52. Ziabicki A., Kedzierska K., Koll.-Z., 171, 111 (1960).
53. Глухов Е. Е., Клаз С. И., Пласт. массы, № 5, 22 (1960).
54. Tordella J., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 1, 215 (1963).
55. Шулькен Р. М., Бой Р. Е., Вопросы экструзии термопластов, Издательство, 1963, стр. 242 (1957); J. Appl. Phys., 27, 454 (1956).
56. Метцнер А. Б., Карли Е. Л., Парк И. Р., в кн. «Вопросы экструзии термопластов», Издательство, 1963, стр. 37.
57. Weupol D., Glyde V., Brit. Plast., 51, 797 (1959).
58. Англ. пат. 871875, 5/VII, 1961.
59. Schott H., Kagan W., J. Appl. Polymer Sci., 4, № 12, 362, 368 (1960).
60. Малкин А. Я., Леонов А. И., ДАН СССР, 151, 380 (1963).
61. Westover R. F., Maxwell B., SPE J., 13, № 8, 27 (1957).
62. Bagley E. V., Trans. Soc. Rheol., 5, 355 (1961).
63. Spenser R. S., J. Polymer Sci., 5, 591 (1950).

64. Tordella J. P., Rheol. Acta, 1, 216 (1958).
65. Ziabicki A., Kedzierska K., Koll.-Z., 171, 51 (1960).
66. Clegg P. L., The Rheology of Elastomers, Pergamon Press, Ind., 1957., p. 174.
67. Kast W., Koll.-Z., 187, 89 (1963).
68. Михайлов Н. В., Буков Г. А., Горбачева В. О., Макарова Т. П., Хим. волокна, № 1, 33 (1959).
69. Middleman S., Gavis J., Phys. Fluids, 4, 355 (1961).
70. Spenser R., Dillon R., J. Coll. Sci., 3, 163 (1948).
71. Gaskins F., Philipoff W., Trans. Soc. Rheol., 3, 181 (1959); Metzner A. et al., Trans. Soc. Rheol., 5, 133 (1961).
72. Nitschman N., Schrade J., Hely. chim. acta, 31, 297 (1948).
73. Каргин В. А., Соголова Т. И., ЖФХ, 23, 551 (1949).
74. Мурои Т., Эмура Ю., J. Soc. Text. a. Cell. Ind., Japan, 13, 817 (1957).
75. Ведерникова Л. Г., Конкин А. А., Хим. волокна, № 3, 26 (1964).
76. Ziabicki A., Koll.-Z., 175, 14 (1961); Ziabicki A., Chemia Stosowana, 4, 475 (1961).
77. Ziabicki A., Koll.-Z., 175, 14 (1961).
78. Рутер Х., Греббе В., Верзамер Н., Химия и технология полимеров, № 12, 88 (1961).
79. Reichle A., Prietzch A., Angew. Chem., 74, 562 (1962).
80. Дячик И., Ямбрих М., Ковач Я., Хим. волокна, № 4, 2 (1964); Compostella H., Coep A., Vertipotti F., Angew. Chem., 74, 618 (1962).
81. Takahashi M., J. Soc. Text. a. Cell. Ind., Japan, 15, 368 (1959); Ziabicki A., Chemia Stosowana, 7, № 1 (1964).
82. Ziabicki A., Kedzierska K., J. Appl. Polymer Sci., 2, 14 (1959); 6, 111, 361 (1962).
83. Гриль В., Верзамер Н., Химия и технология полимеров, № 4, 95 (1959).
84. Ruscher Ch., Gröbe J., Versauer H., Faserf. u. Textil., 12, 214 (1959).

ФОРМОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

Полиолефиновые волокна можно формировать из расплава или из раствора полимера. Однако последний метод не нашел применения. Формование волокна из расплава полимера имеет технологические преимущества перед формированием из раствора, заключающиеся в отсутствии необходимости регенерации растворителя и осадителя, значительном увеличении скорости формирования, получении более широкого ассортимента волокон, включая моноволокно.

ТРЕБОВАНИЯ К ПОЛИОЛЕФИНАМ

Одной из важнейших характеристик, определяющих способность полимера к формированию, как указывалось ранее (см. гл. III), является вязкость расплава, величина которой должна составлять около 1000—3000 *пз*. В производственных условиях характеристикой вязкости расплава служит индекс плавления* — количество полимера (в *г*), выдавливаемое в течение 10 *мин* при постоянной температуре (190 °С) и нагрузке 5—10 *кгс* через отверстие с определенным диаметром. Для линейного полиэтилена индекс плавления 7 является нижним пределом, обеспечивающим переработку полимера в моноволокно¹, а индекс 2 — верхним пределом, при котором вязкость расплава становится очень высокой, что затрудняет переработку полимера методом экструзии. Для полипропилена индекс плавления при том же молекулярном весе полимера значительно выше, так как вязкость расплава ниже, несмотря на более высокую температуру плавления полимера по сравнению с полиэтиленом. Это объясняется различной гибкостью макромолекул этих полимеров. В. А. Каргин с сотр.^{2,3,4} на основании изучения сорбции полиолефинами низкомолекулярных веществ в широком интервале температур показали, что гибкость воз-

* Эта величина является условной и зависит от диаметра отверстия, температуры и нагрузки.

растает в ряду: полиэтилен, полипропилен, полибутилен. Величина сегмента для этих полиолефинов соответственно равна: 60, 45, 30 углеродных атомов.

Для ряда полиолефинов установлены зависимости между значениями индекса плавления и характеристической вязкостью^{5,6}. Для полиэтилена низкого и высокого давления эта зависимость описывается соответствующими эмпирическими уравнениями:

$$[\eta] = 1,064 - 0,183 \lg (MI)$$

$$[\eta] = 0,966 - 0,189 \lg (MI)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера в *о*-ксилоле при 105 °С;

(*MI*) — индекс плавления (при 210 °С, нагрузке 10 *кгс*).

Формование полиолефиновых волокон можно осуществлять из полимера только определенного молекулярного веса (80 000—150 000), поскольку при переработке высоковязких полиолефинов возникают механические напряжения, релаксация которых на выходе из фильеры приводит к появлению волнистости и неровности волокна (см. гл. III). Для предотвращения этого явления следует уменьшить напряжение сдвига путем введения в полиолефины низкомолекулярных или высокомолекулярных пластификаторов, повышения температуры формирования или понижения молекулярного веса полиолефинов.

При введении пластификаторов снижается вязкость полимеров, а следовательно, и температура формирования, но значительно усложняется технологический процесс получения волокна. Например, при добавлении в полипропилен низкомолекулярных пластификаторов — дикумилметана, дитоллилметана⁷, в количестве 2% наблюдается заметное повышение текучести, однако необходимость дальнейшего удаления и регенерации этих веществ затрудняет технологический процесс.

При введении в полиолефины таких высокомолекулярных пластификаторов, как аморфный или стереоблокполимерный полипропилен, полиизобутилен (в количестве 8%), не только ухудшаются физико-механические свойства волокон, но волокна становятся липкими, что осложняет их дальнейшую текстильную переработку⁸.

Влияние изменения структурного состава полипропилена на физико-механические свойства волокна видно из табл. 28.

Полипропиленовые волокна с удовлетворительными свойствами получают при содержании в полимере эфирорастворимых и гептанорастворимых структур около 4—7%. Для уменьшения напряжения сдвига расплава полиолефинов при

ТАБЛИЦА 28

Влияние структурного состава полипропилена на физико-механические свойства волокна⁸

Структуры полимера, %			Прочность ркл	Относительное удлинение %
экстрагируемые эфиром	экстрагируемые n-гептаном	изотактические		
—	—	100	68,3	22,5
7	—	93	60,8	21,7
—	7	93	55,0	25,0
5	11	84	56,0	25,0
16	—	84	55,5	24,6

формовании волокна технологически наиболее целесообразно применять полимер строго определенного молекулярного веса. В тех случаях, когда молекулярный вес полимера значительно выше 150 000, полиолефины подвергают деструкции при грануляции или при формовании волокна. По данным некоторых исследователей⁹, деструкцию полиолефинов при формовании из них волокон следует осуществлять в присутствии сульфосодержащих соединений, которые при температурах формования образуют свободные радикалы, сенсibiliзирующие процесс деструкции полиолефинов (табл. 29). В качестве сенсibiliза-

ТАБЛИЦА 29

Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ полипропилена от содержания сульфосоединений и температуры формования

Содержание сульфосоединений %	Температура формования, °C		
	280	290	300
0,0	2,3	2,0	1,6
0,5	1,8	1,5	1,2
1,0	1,6	1,3	0,9
1,5	1,6	1,2	0,7

торов рекомендуются тиофенолы, меркаптаны и вещества, имеющие слабые химические связи между серой и другими атомами, например диалкил-(арил)-моносульфиды, которые добавляют к полимеру в количестве до 1,5%.

В качестве сенсibiliзаторов рекомендуются вещества, которые при температуре ниже 150°C являются стабилизаторами против термоокислительной деструкции полимера (табл. 30).

ТАБЛИЦА 30

Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ полипропилена от химической природы сульфосоединений и температуры формования

Сульфосоединение	Температура формования °C	Характеристическая вязкость полипропилена	
		после формования	после 100 ч прогрева волокна при 140°C
Без сульфосоединений	290	2,6	Менее 0,1
То же	280	2,2	Менее 0,1
» »	250	3,3	Менее 0,1
4,4'-тио-бис-(3-метил-5-трет-бутилфенол)	290	1,3	1,3
2,2'-тио-бис-(3-трет-бутил-5-метилфенол)	280	1,3	1,3
4,4'-тио-бис-(2-метил-5-трет-бутилфенол)	290	1,3	1,3

Кроме молекулярного веса большое влияние на свойства полиолефиновых волокон оказывает полидисперсность. Опытным путем установлено¹⁰, что при одном и том же молекулярном весе полимера прочность волокна тем выше, чем меньше полидисперсность. При одинаковой степени полидисперсности прочность до определенных значений молекулярного веса возрастает, а затем становится зависимой от него в меньшей степени (рис. 58); величина относительного удлинения также зависит от степени полидисперсности (рис. 59).

Обычно на заводы химических волокон поступает полимер в виде гранул, содержащий стабилизаторы и красители. Если прибывающие на завод гранулы нужно окрасить или требуется осуществить модификацию полимера путем введения второго компонента, производится повторная грануляция полимера на экструзионной машине, имеющей несколько зон обогрева. Такие машины обычно применяют при производстве волокон или пленок; они отличаются только тем, что вдоль цилиндра в одном или нескольких местах расположены отверстия для удаления летучих продуктов из полимера. В зоне удаления летучих продуктов подерживается разрежение 100—150 мм рт. ст. Отношение диаметра червяка к его длине составляет 1:20; 1:24. Степень уменьшения объема 3:1; 4:1. Диаметр отверстия фильеры — около 1,5 мм.

Температурный режим при грануляции зависит от молекулярного веса полиолефинов, а для полипропилена — также от структурного состава полимера. Максимальная температура

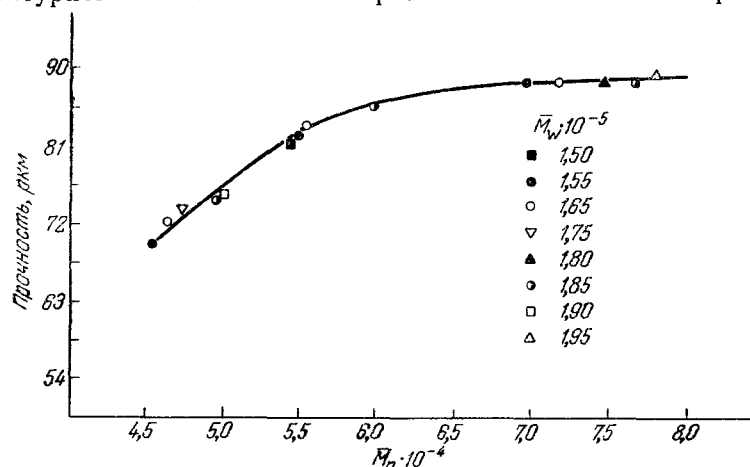


Рис. 58. Зависимость прочности полипропиленового волокна от величины среднечислового молекулярного веса.

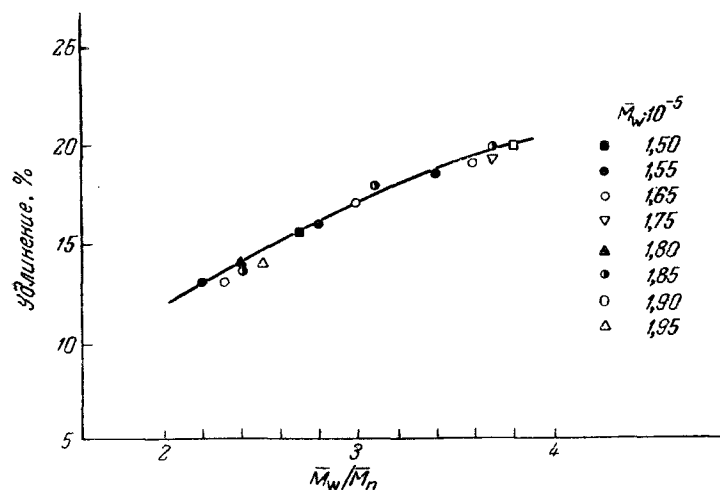


Рис. 59. Зависимость величины удлинения от степени полидисперсности.

при грануляции поддерживается в зоне эвакуации летучих продуктов; для полиолефинов эта температура на 70—100 °С выше температуры плавления соответствующего полимера. Во время грануляции, предшествующей формованию, в полиолефины вво-

дят стабилизаторы (до 1%), высокодисперсные пигменты-красители (до 2%) и другие полимеры (для модификации свойств волокон).

Полиолефины выходят из машины через экструзионную головку в виде прутков диаметром не более 4—5 мм и после охлаждения нарезаются вращающимися ножами или, чаще, вращающимся ножом непосредственно на плоскости головки. При этом получают гранулы от чечевицеобразной до почти сферической формы, обладающие удовлетворительными характеристиками текучести, необходимыми для последующей переработки полимера в волокно.

Размер вводимых при грануляции частиц пигментов-красителей не должен превышать 1 мк. Большинство органических красителей не обладает достаточной термостабильностью и поэтому не может применяться при формовании полиолефиновых волокон. Обычно вводят неорганические пигменты-красители¹¹, например:

Требуемый цвет полимера	Красный	Желтый	Оранжевый	Синий
Пигмент-краситель . .	Красный кадмий	Желтый кадмий	Оранжевый кадмий	Зеленый фталоцианин, подкрашенный желтым кадмием + газовая сажа
Требуемый цвет полимера	Черный	Коричневый	Белый	Серый
Пигмент-краситель . .	Газовая сажа	Красный кадмий + газовая сажа	Двуокись титана	Газовая сажа + двуокись титана + желтый кадмий

Формование волокон из расплавов полиолефинов

Формование полиолефиновых волокон из расплавов полиолефинов, по литературным данным, можно производить на прядильных головках, которые используются для формования других волокон.

Прядильные головки, оснащенные плавильными решетками. Для получения полиолефиновых волокон могут быть использованы плавильные решетки, применяемые для формования полиамидных и полиэфирных волокон¹²⁻¹⁵ (рис. 60).

Гранулированный полимер из бункера поступает на обогреваемую плавильную решетку. Расплавленный полимер стекает с решетки в плавильное болото, откуда он подается насосом

к фильере. Для предотвращения окисления полиолефинов, в результате которого изменяется их цвет и происходит деструкция полимера, в герметически закрытый бункер подают азот под давлением. Это предотвращает доступ воздуха и способствует продавливанию расплава со дна плавильного болота через канал к дозирующему насосу, который

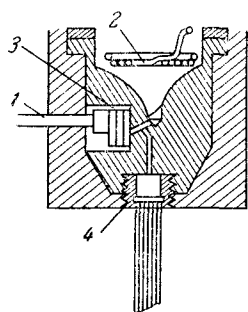


Рис. 60. Прядильное устройство:

1—привод насоса; 2—плавильная решетка; 3—насосный блок; 4—фильерный комплект.

обеспечивает равномерную подачу расплава полимера на фильерный комплект. Ввиду высокой вязкости расплава полиолефинов, значительно превышающей вязкость гетероцепных полимеров, формование полиэтиленового и полипропиленового волокон на плавильных решетках возможно только при температурах, близких к температурам термического разложения соответствующего полиолефина. Так, формование полиэтиленового волокна, имеющего номер 1500—6000, осуществляется при 350—370 °С (температура, близкой к термическому распаду полимера)¹². Температура формования полипропиленового волокна на 40—60 °С ниже температуры формования линейного полиэтилена, так как расплав полипропилена имеет меньшую вязкость¹⁵. Вследствие более низких плотностей расплавов полиолефинов по сравнению с плотностями гетероцепных полимеров (плотность расплава полипропилена составляет 0,6—0,7 г/см³, а полиэтиленотерефталата 1,1—1,2 г/см³) и повышенной вязкости полиолефинов производительность плавильных решеток при формовании полиолефиновых волокон значительно ниже, чем при формовании других волокон.

В табл. 31 приведены данные о производительности прядильных головок, оснащенных плавильными решетками при формовании полипропиленового волокна из полимера различного молекулярного веса (для сравнения приводятся данные для полиэтиленотерефталата).

Из данных табл. 31 видно, что производительность прядильной головки при формовании полипропиленового волокна меньше, чем для волокна из полиэтиленотерефталата (лавсан).

Уменьшение молекулярного веса полипропилена способствует повышению производительности прядильной головки. По-видимому, при дальнейшем снижении молекулярного веса полипропилена или повышении температуры нагревательного элемента производительность оборудования будет возрастать.

Уменьшение молекулярного веса полипропилена способствует повышению производительности прядильной головки. По-видимому, при дальнейшем снижении молекулярного веса полипропилена или повышении температуры нагревательного элемента производительность оборудования будет возрастать.

ТАБЛИЦА 31

Производительность прядильной головки при формовании волокон из полипропилена различного молекулярного веса и полиэтиленотерефталата (в г/мин)

Полимер	Характеристическая вязкость полимера	Производительность прядильной головки
Полипропилен	1,46 (в о-ксилоле при 120 °С)	14
	1,14 (то же)	18
Полиэтиленотерефталат	0,94 (» »)	26
	0,30 (в трикрезоле)	56

Для увеличения производительности рекомендуется плавильная решетка с большой поверхностью обогрева и продавливающим шнеком. При этом сокращается продолжительность пребывания полимера в зоне высоких температур и увеличивается производительность оборудования^{16, 17}. На рис. 61 приведена схема прядильной головки, снабженной шнеком. Шнек подает гранулы полимера на плавильную решетку штыревого типа с увеличенной поверхностью обогрева, одновременно выполняя роль поршня, прижимающего полимер к плавильной решетке. При этом часть давления передается расплаву, поступающему к шестерчатому насосу. Шнек вращается внутри цилиндра с определенной скоростью и имеет возможность свободно перемещаться вверх и вниз. Этим достигается постоянное давление расплава полимера внутри цилиндра. Спиральная пружина, производящая давление на шнек и обеспечивающая возвратно-поступательное движение шнека, может быть расположена на цилиндре или внутри цилиндра.

В табл. 32 приведены данные о влиянии температуры формования полипропиленового волокна и волокна из полиэтилен-

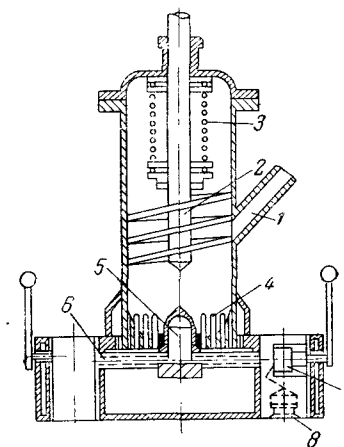


Рис. 61. Прядильная головка с продавливающим шнеком:

1—загрузочная воронка; 2—шнек; 3—спиральная пружина; 4—плавильная решетка; 5—болото; 6—расплавопровод; 7—прядильный насос; 8—прядильный блок.

терефталата на производительность плавильной решетки прядильной головки с подавливающим шнеком¹⁵. В этой же таблице указаны свойства перечисленных волокон.

ТАБЛИЦА 32

Производительность плавильной решетки прядильной головки с подавливающим шнеком и свойства получаемых волокон

Полимер	Температура греющего элемента °С	Производительность		Характеристика волокна		
		г/мин	см ³ /мин	характеристическая вязкость полимера после формования	прочность ркм	удлинение %
Полипропилен	280	45,0	64,0	0,940	—	—
»	290	60,0	86,0	0,815	54,0	22,0
»	300	70,0	100,0	0,717	51,0	19,8
»	310	75,0	106,8	0,560	45,0	19,2
»	325	80,0	113,7	0,460	38,8	17,5
Полиэтилентерефталат	285	130	108	0,270	45,0	20,0

Из данных таблицы 32 видно, что объемная производительность плавильной решетки с подавливающим шнеком увеличивается при повышении температуры формования полипропилена и при температуре 325 °С достигает объемной производительности, получаемой при формовании полиэтилентерефталата. Повышение производительности при формовании полипропиленового волокна связано с уменьшением вязкости полимера. Однако при этом ухудшаются физико-механические свойства полипропиленового волокна вследствие деструкции полимера при высоких температурах.

Прядильные головки экструзионного типа. Более целесообразно формование волокон из полиолефинов производить на прядильных головках экструзионного типа, которые создают принудительную транспортировку высоковязкого полимера. В таких машинах предусматривается минимальная продолжительность пребывания полимера в зоне высоких температур. В результате перемешивания расплава полимера не создается местных перегревов, приводящих к понижению физико-механических свойств волокон.

Схема прядильной головки экструзионного типа с горизонтальным червяком представлена на рис. 62. Гранулированный и стабилизированный полимер поступает из бункера через загрузочную воронку в канал червяка. Гранулы полимера, продвигаясь вдоль канала червяка, расплавляются и поступают в расплавопровод. Из расплавопровода полимер, находящийся в вяз-

котекучем состоянии, захватывается прядильным шестеренчатым насосиком, который обеспечивает равномерность подачи расплава полимера на фильерный комплект. Червяк является основной частью прядильной экструзионной машины. На рис. 63 представлена наиболее распространенная типовая схема червяка, разделенного на основные зоны¹⁸. В зоне питания глубина

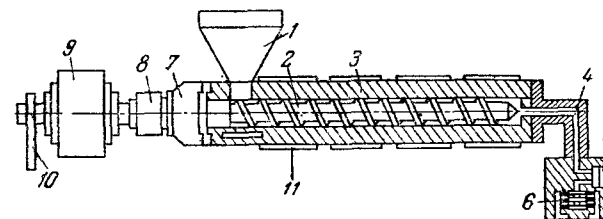


Рис. 62. Прядильная головка экструзионного типа с горизонтальным червяком:

1—загрузочная воронка; 2—червяк; 3—цилиндр; 4—расплавопровод; 5—прядильный насосик; 6—фильерный комплект; 7—упорный подшипник; 8—эластичная муфта; 9—редуктор; 10—привод к мотору; 11—ленточный нагреватель.

нарезки максимальна; в зоне плавления глубина нарезки постепенно уменьшается до глубины нарезки дозирующей зоны. По мере приближения к головке машины для компенсации изменений плотности при переходе полимера из твердого в расплав-

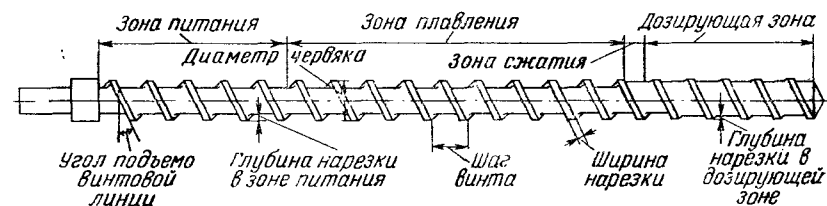


Рис. 63. Дозирующий червяк.

ленное состояние (для полипропилена плотность меняется от 0,9 до 0,7 г/см³) площадь поперечного сечения канала червяка уменьшается. Это достигается путем уменьшения глубины канала червяка или шага либо в результате одновременного изменения этих размеров. Степень уменьшения объема, или, как обычно неправильно называют, «степень сжатия», составляет от 3:1 до 5:1. Увеличение давления, которое обычно наблюдается в зоне питания, незначительно (возникает оно вследствие течения расплава в цилиндре по винтовой поверхности) и

не вызывает сколько-нибудь заметного увеличения гидростатического давления. Таким образом, в зоне плавления изменяются размеры нарезки червяка (от размера в зоне питания до размера в дозирующей зоне) и происходит изменение агрегатного состояния полимера — переход из твердого состояния в вязко-текучее. В зоне плавления полимер нагревается за счет тепла, поступающего в результате теплопередачи от стенок корпуса, а также за счет тепла вязкого трения. Одновременно изменяется характер движения материала; в начале зоны происходит скольжение и перекачивание твердого тела и затем по мере плавления полимера движение приобретает характер ламинарного течения.

Дозирующая зона определяет производительность экструзионной головки. В дозирующей зоне существует два основных потока. Вынужденный поток (прямой поток) представляет собой поступательное течение расплава, которое возникает вследствие движения червяка. Течение расплава в обратном направлении (противоток) возникает под действием развивающегося в экструзионной головке повышенного давления вследствие ограничения прямого потока. На величину противотока (точнее на ограничение прямого потока) оказывают влияние глубина канала, диаметр и длина червяка, вязкость расплава и величина давления расплава в головке. Таким образом, производительность дозирующей зоны равна разности между расходом прямого потока и противотока расплава полимера и определяется по следующему уравнению:

$$G = \frac{F_d \pi^2 D^2 N h \left(1 - \frac{nl}{t}\right) \sin \varphi \cos \varphi}{2} - \frac{F_p \pi D h^3 \left(1 - \frac{nl}{t}\right) \sin^2 \varphi \Delta p}{12 \mu L}$$

где G — производительность экструзионной головки, $см^3/мин$;
 F_d — коэффициент прямого потока, который определяется отношением глубины нарезки к ее ширине;
 D — диаметр червяка, $см$;
 N — число оборотов червяка в единицу времени, $об/мин$;
 h — глубина нарезки, $см$;
 n — число заходов червяка;
 l — ширина нарезки, $см$;
 t — шаг червяка, $см$;
 φ — угол подъема винтовой линии;
 F_p — коэффициент противотока;
 μ — вязкость, $кгс \cdot сек/см^2$;
 L — длина червяка, $см$;
 Δp — давление, $кгс/см^2$.

Утечкой полимера через кольцевой зазор между гребнем стенки канала червяка и внутренней поверхностью корпуса обычно пренебрегают.

Производительность прядильной головки экструзионного типа составляет до $1 кг/мин$; одна прядильная головка может обеспечить расплавом несколько прядильных мест (до четырех).

Одной из важных характеристик прядильной головки для формования волокна является отношение длины червяка к диаметру (L/D), которое обычно составляет от 20:1 до 24:1. При таком отношении длины червяка к диаметру снижается пульсация равномерно нагретого материала и обеспечивается лучшее смешение и, следовательно, большая однородность расплава.

Цилиндр (см. рис. 62) обогревается электрическим током (индукционными нагревателями или нагревателями сопротивления) или при помощи теплоносителя. Привод червяка осуществляется от электродвигателя через понижающий редуктор. Осевое усилие червяка воспринимается упорными подшипниками.

ТАБЛИЦА 33

Некоторые параметры формования
полипропиленового волокна различного
молекулярного веса

Параметры процесса формования	Характеристическая вязкость полимера (в α -ксилоле при 120 °C)	
	$[\eta] = 1,10$	$[\eta] = 1,46$
Температура, °C		
зоны загрузки	25	25
зон цилиндра	160—345	160—370
раславопровода	260—280	260—290
фильерного комплекта	260—280	260—290
Давление в раславопроводе, ат .	15—35	15—35

В табл. 33 приведены примерные технологические параметры формования полипропиленового волокна различного молекулярного веса на прядильной головке экструзионного типа¹⁵, имеющей отношение длины червяка к диаметру 20:1. Червяк снабжен торпедой для выравнивания вязкостных характеристик расплава полимера. Обогрев прядильной головки осуществлялся с помощью элементов сопротивления с автоматическим регулированием температуры. Схема регулирования давления в

расплавопроводе обеспечивала не только одинаковую продолжительность пребывания расплава полимера в расплавопроводе, но и одинаковое давление перед дозирующим насосом. Несмотря на то, что давление в расплавопроводе изменялось в пределах до 20 ат, свойства волокна при постоянном температурном режиме оставались одинаковыми. Это объясняется большой величиной отношения длины червяка к диаметру (L/D), и следовательно, небольшим изменением окружной скорости червяка, что практически не влияет на продолжительность пребывания полимера в зоне высоких температур. Температура в расплавопроводе и в прядильных головках должна быть на 80—100 °С ниже, чем в зонах червяка. Такое снижение температуры вызвано тем, что в расплавопроводе и в фильерном комплексе отсутствует перемешивание, а это, естественно, приводит к местным перегревам и к ухудшению свойств волокна.

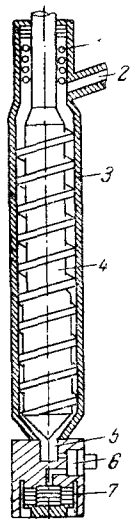


Рис. 64. Прядильная головка экструзионного типа с вертикальным червяком:

1—спиральная пружина; 2—загрузочная воронка; 3—цилиндр; 4—червяк; 5—расплавопровод; 6—прядильный насосик; 7—фильерный комплект.

обогрева) в 10 и более раз больше теоретической мощности. В связи с этим были предприняты усилия к созданию других конструкций прядильных головок экструзионного типа^{19, 20} (рис. 64), к которым предъявляются следующие требования:

1. Максимальное превращение механической энергии в тепловую для перевода полимера в вязко-текучее состояние.

2. Равномерный обогрев полимера в каждой точке рабочего пространства.

3. Использование червяка в качестве чувствительного элемента для регулирования температуры по вязкости полимера. (С увеличением вязкости полимера возрастает расход энергии двигателем для привода червяка, при уменьшении вязкости полимера расход энергии двигателем для привода червяка понижается.)

Производительность головок, удовлетворяющих указанным требованиям, определяется по формуле, выражающей пропорциональность между механической и тепловой энергиями:

$$G = \frac{\tau \omega \eta}{\theta C_m J}$$

где G — производительность, кг/сек;

τ — напряжение при вращении червяка, кгс/см²;

ω — момент сопротивления поперечного сечения червяка, см³;

ω — угловая скорости, 1/сек;

η — коэффициент полезного действия, величина которого уменьшается с увеличением разности температуры;

θ — разность температур полимера на выходе и входе, °С;

C_m — средняя удельная теплоемкость, ккал/кг · град;

J — механический эквивалент тепла, кгс · см/ккал.

Максимальная производительность прядильной головки такой конструкции может быть достигнута при максимальной угловой скорости, которая в свою очередь зависит от числа оборотов червяка. Линейная скорость червяка в таких головках составляет от 400 м/мин и выше, в то время как линейная скорость прядильных головок с высоким отношением L/D составляет не более 80 м/мин.

Возвратно-поступательное движение червяка обеспечивает равномерную подачу полимера и постоянное давление внутри цилиндра. Отношение L/D в таких прядильных головках составляет от 8 до 12, так как не требуется зональный обогрев. Вследствие уменьшения отношения длины к диаметру червяка возрастает коэффициент полезного действия. Вязкость полимера и зависящая от нее температура устанавливаются автоматически, поэтому отпадает необходимость в приборах, регулирующих температуру.

Высокоскоростные прядильные головки экструзионного типа просты по устройству и удобны в работе.

Как указывалось ранее, в процессе формования волокна из полиолефинов на машинах различных конструкций происходит деструкция макромолекул вследствие длительного (от 15 мин и выше) пребывания полимера в зоне высоких температур, что приводит к ухудшению физико-механических свойств волокна.

Особенностью высокоскоростных червяков является незначительная продолжительность пребывания полимера в зоне высоких температур (не более 5—10 сек); при этом практически не происходит деструкции полимера. Поэтому для получения волокна с удовлетворительными физико-механическими свойствами следует применять полимер с невысоким молекулярным весом, соответствующим молекулярному весу полимера в волокне. В этих условиях изменить молекулярный вес полимера можно только путем увеличения скорости вращения червяка (табл. 34).

ТАБЛИЦА 34

Влияние скорости вращения червяка на свойства полипропиленового волокна (температура греющих элементов 280 °С)¹⁵

Скорость вращения червяка м/мин	Характеристическая вязкость полимера после формования	Прочность р/км	Удлинение %
165	1,02	—	—
330	0,90	62,0	25,0
440	0,70	58,0	23,0

Таким образом, формование полиолефиновых волокон можно проводить на оборудовании, которое применяется для получения других волокон из полимеров, находящихся в термopластическом состоянии. Однако технологически целесообразно осуществлять формование на экструзионных машинах. При этом высокоскоростные прядильные головки экструзионного типа имеют преимущества по сравнению с малоскоростными, которые заключаются не только в том, что они просты в работе, но также и в том, что при использовании их сокращается продолжительность пребывания полимера при высокой температуре. Последнее обстоятельство особенно важно для полиолефинов, термостойкость которых невелика.

Температура формования полиолефиновых волокон зависит от молекулярного веса, величина которого, при получении по-

липропиленового волокна с удовлетворительными физико-механическими свойствами, определяется характеристической вязкостью полимера²¹ от 1 до 1,5 (в декалине при 135 °С). При формовании полиэтиленового волокна характеристическая вязкость полимера²² (в декалине при 135 °С) составляет 1—1,2. Эти значения характеристических вязкостей полиолефинов соответствуют молекулярным весам полимеров 80 000—150 000. При таком молекулярном весе полимера температура формования на экструзионных головках составляет 260—310 °С.

Прядильная экструзионная машина. Принципиальная схема прядильной экструзионной машины приведена на рис. 65. Полимер после расплавления поступает на фильеры (изготовленные из специальной стали) диаметром 110 мм и выше, в которых имеются конические отверстия размером от 0,25 до 0,6 мм. Величина и расположение отверстий фильеры имеют важное значение для создания одинаковых условий истечения полимера, проходящего через каждое отверстие, и одинакового охлаждения волокна. Для предотвращения слипания волокон расстояние между отверстиями фильеры должно быть максимальным, а располагать их следует радиально. Расплав полимера вытекает из отверстий фильеры в виде тонких жидких струй и, охлаждаясь, затвердевает. Теплообмен между струей расплавленного полимера и охлаждающей воздушной средой осуществляется в результате теплопроводности и конвекции.

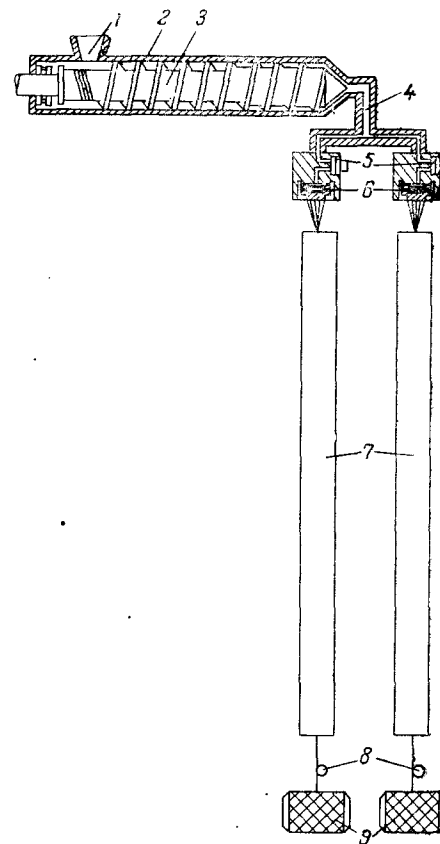


Рис. 65. Схема прядильной экструзионной машины для формования волокна:

1—загрузочная воронка; 2—цилиндр; 3—червяк; 4—расплавопровод; 5—прядильный насосик; 6—фильерный коллектор; 7—шахта; 8—шайбы для замасливателя; 9—приемное устройство.

Внутри струи для теплообмена решающую роль играет теплопроводность, а на поверхности — конвекционная теплопередача от струи к воздушной среде. Усиление теплообмена под влиянием конвекции обычно осуществляется путем продувки воздуха в направлении, перпендикулярном движению волокна в шахте. Для решения проблемы теплообмена в процессе формования необходимо знать коэффициент теплопередачи α . Попытки определения α не дали положительных результатов^{23, 24} в связи с тем, что до настоящего времени не описаны способы вычисления коэффициента теплопередачи для движущейся тонкой струи в неподвижном слое и не определены температуры волокна в процессе формования.

А. Забицкий²⁵ измерял среднюю температуру толстых полиамидных моноволокон, сформованных «гравитационным способом» (под действием собственного веса) со скоростью приемки порядка 100—300 м/мин. В таких условиях можно принимать волокно непосредственно в калориметр и таким образом измерять температуру. Однако этот метод не дает возможности измерить температуру при производственных скоростях формования, а следовательно, рассчитать α .

После охлаждения в шахте волокна собираются вместе и направляются на приемку. Полученная филаментная нить проходит замасливающие шайбы и поступает на ведущую бобину, на которой производится намотка с постоянной скоростью^{14, 26} от 450 до 600 м/мин. Обработка нити замасливателем производится для снятия электростатических зарядов. В качестве препарирующих веществ для полиолефиновых волокон рекомендуются реагенты, придающие волокнам гидрофильность; к числу препарирующих реагентов относятся алкилфосфаты²⁷.

По литературным данным^{10, 26}, филаментные нити и штапельное волокно с номером 600—6000 в промышленном масштабе выпускают только из полипропилена.

В лабораторных условиях филаментная нить получена из полиэтилена, сополимеров этилена с бутиленом²⁸ и этилена с пропиленом²⁹. Количество второго компонента в сополимере не превышало 7—10%.

Волокно из сополимера этилена с бутиленом обладает значительно меньшим криппом и более высокой эластичностью по сравнению с полиэтиленовым волокном.

Формование волокон из этих сополимеров осуществляется при температуре, близкой к температуре формования полиэтиленового волокна. Температура формования полиэтиленового волокна примерно на 40—60 °С выше температуры формования волокна из полипропилена при одинаковом индексе расплава.

Получено также волокно из поли-4-метил-пентилена-1, которое имеет более высокую температуру плавления по сравнению с температурой плавления полипропиленового волокна³⁰. Формование этого волокна осуществляется при температуре около 300 °С.

Формование моноволокна

Формование, упрочнение и термофиксация моноволокна в отличие от филаментной нити осуществляются непрерывным методом на агрегате (рис. 66).

Моноволокно выпускают из полипропилена и из полиэтилена.

Гранулированный и стабилизированный полимер поступает из бункера через загрузочную воронку в канал червяка. Гранулы полимера, продвигаясь вдоль канала червяка, расплавляются, и расплав направляется в расплавопровод, откуда

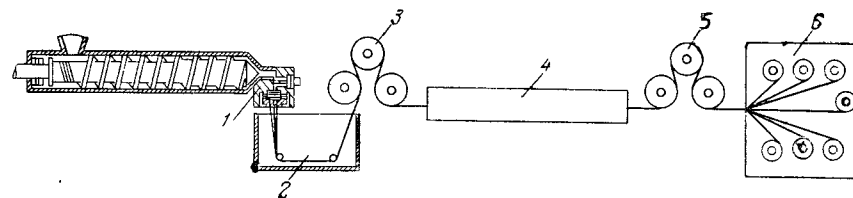


Рис. 66. Схема агрегата для получения моноволокна из полиолефинов: 1—прядильная головка; 2—ванна для охлаждения волокна; 3, 5—вальцы; 4—вытяжная камера; 6—приемное устройство.

полимер, находящийся в вязко-текучем состоянии, захватывается прядильным шестеренчатым насосиком и поступает на фильеру. Расплав полимера после выхода из фильеры направляется в ванну с водой, имеющую температуру 45—50 °С. Ванна для закаливания волокна помещается непосредственно под фильерным комплектом на расстоянии 100—150 см.

Сформованное волокно характеризуется неупорядоченной структурой. В неориентированном состоянии волокна обладают низкой прочностью и высокими значениями относительного удлинения. Для упрочнения волокна его вытягивают при высоких температурах с помощью системы валков, вращающихся с различной скоростью. При получении моноволокна из полиэтилена высокого давления кратность вытягивания составляет 5:1; при производстве волокна из полиэтилена низкого давления и изотактического полипропилена кратность вытягивания 8—10:1. Чем больше кратность вытягивания волокна, тем выше прочность и меньше удлинение при разрыве. Температура вытягивания для полиолефиновых волокон должна быть высокой, однако не должна превышать температуру плавления полимера. Вытягивание полиэтиленовых моноволокон обычно проводят в горячей воде при температуре около 100 °С, полипропиленового моноволокна — в среде перегретого пара или на воздухе при температуре 105—130 °С.

Упрочненное моноволокно курлен фирмы «Куртольдз» (Англия), изготовленное из полиэтилена высокого давления, имеет разрывную прочность 15 ркм, а моноволокно курлен Х-3, сформованное из полиэтилена низкого давления³¹, 40—45 ркм. Разрывная прочность моноволокна из полипропилена³² составляет 45—55 ркм.

ТАБЛИЦА 35

Некоторые технологические параметры производства моноволокна из полиолефинов

Параметры	Полимер			
	полиэтилен плотностью 0,96 г/см ³ (индекс расплава 0,2)	полиэтилен плотностью 0,95 г/см ³ (индекс расплава 0,3)	полиэтилен плотностью 0,95 г/см ³ (индекс расплава 1,2)	полипропилен плотностью 0,91 г/см ³
Температура, в °С				
в зоне загрузки	25	25	25	25
цилиндра	215—265	215—265	215—265	215—265
головки	290	265	250	230
на фильерном комплекте	290	270	260	195
ванны для охлаждения волокна	50	50	50	70
Диаметр отверстий в фильере, мм	0,635	0,635	0,635	0,570
Число отверстий в фильере	30	30	30	20
Скорость первого валика, м/мин	12	12	12	12
Скорость второго валика, м/мин	102	102	102	102
Степень вытягивания, %	750	750	750	750
Температура вытягивания, °С	99	99	99	105—120
Диаметр неориентированного волокна, мм	0,58	0,58	0,58	0,53
Скорость вращения червяка, об/мин	40	40	40	—

Моноволокна из полиолефинов после вытягивания подвергаются термообработке (на рис. не показано) путем выдерживания их под напряжением в токе горячего воздуха или перегретого пара. Термообработка стабилизирует волокно, предохраняя его от усадки. При 100 °С усадка термофиксированного волокна¹, изготовленного из полиэтилена низкого давления, составляет 35%, а волокна из полипропилена 10—15%. После термообработки нити охлаждаются и принимаются, как правило, на отдельную шпулю.

В табл. 35 приведены некоторые технологические параметры производства моноволокон из полиолефинов^{33—35} на агрегате с диаметром червяка 38 мм.

Изменение физико-химических свойств в полиолефинов при формовании волокон

В процессе формования волокон из полиолефинов в результате термоокислительной и механической деструкции происходит изменение среднего молекулярного веса, образование разветвленных структур, вследствие реакции передачи цепи, а также изменение структурного состава полипропилена. Все это приводит к снижению физико-механических свойств волокон. Поэтому температура формования и продолжительность пребывания полимера в зоне высоких температур должны быть минимальными.

Гелейн, Бодор и Дутк³⁶ исследовали влияние температуры формования волокна из расплава полипропилена на молекулярный вес, плотность и структурный состав полимера. Авторы установили, что при повышении температуры расплава от 240 до 265 °С характеристическая вязкость полипропилена (которая определялась в декалине при 135 °С) снижается от 1,6 до 0,8, плотность — от 0,9050 до 0,9000 г/см³ и содержание атактических структур увеличивается с 6,5 до 8,0%.

В работе³⁷ показано, что с повышением температуры формования независимо от исходного молекулярного веса полипропилена значения молекулярных весов получающихся волокон становятся близкими друг к другу (рис. 67). Установлено, что чем ниже молекулярный вес сформованного волокна, т. е. чем выше температура формования, тем меньше величина двойного лучепреломления, которая характеризует ориентацию волокна. Понижение ориентации приводит к образованию менее совершенной структуры и тем самым способствует лучшему последующему вытягиванию волокон³⁸. Повышение температуры формования от 218 до 288 °С, как это указывается в работе³², приводит к понижению прочности волокна с 52,2 до 47,2 ркм.

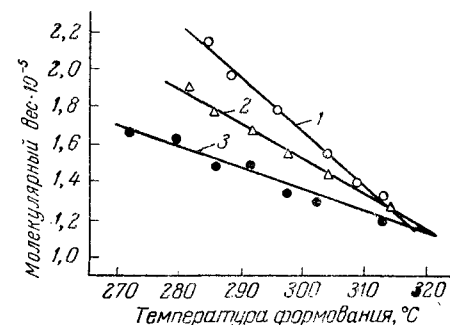


Рис. 67. Зависимость температуры формования от величины молекулярного веса полипропилена:

1—380 000; 2—270 000; 3—175 000.

Исследование влияния температуры формования волокна из расплава полиэтилена и сополимера этилена с пропиленом на скорость формования и величину фильерной вытяжки было проведено А. А. Конкиным и З. А. Роговиным с сотр.^{22, 39}

В табл. 36 приведены данные о влиянии температуры формования на скорость формования и характеристическую вязкость сформованного волокна. Из таблицы видно, что повышение температуры формования приводит к увеличению скорости формования и к понижению характеристической вязкости полимера. Независимо от молекулярного веса исходного полимера в результате деструкции получается волокно с примерно одинаковым молекулярным весом.

ТАБЛИЦА 36

Зависимость скорости формования и величины характеристической вязкости от температуры формования для полиэтилена разного молекулярного веса²²

Температура формования °С	Характеристическая вязкость исходного полимера (в декaline при 135 °С)			
	[η] = 1.6		[η] = 2.1	
	скорост. формования м/мин	характери- стическая вязкость сформо- ванного волокна	скорость формования м/мин	характери- стическая вязкость сформо- ванного волокна
260	14,5	1,6	—	—
280	14,5	1,25	—	—
300	14,5	1,2	3,0	1,75
320	14,4	—	3,0	1,25
340	—	1,0	23,0	—
345	114,0	—	47,0	1,0

Температура формования полипропиленового волокна не оказывает влияния на образование различных структурных модификаций, поскольку она всегда выше 200 °С (см. стр. 41), но условия охлаждения расплава полимера и величина фильерной вытяжки волокон оказывают влияние на свойства волокна. Менее совершенная смектическая структура возникает в волокне из изотактического полипропилена при быстром охлаждении расплава ниже температуры стеклования и низкой фильерной вытяжке. В противоположность этому термодинамически устойчивая моноклинная структура образуется при медленном охлаждении расплава волокна или при высокой фильерной вытяжке⁴⁰.

На рис. 68 приведены рентгенограммы полипропиленового волокна, полученного при разных температурах охлаждения: —65 °С и +22 °С. Несовременная паракристаллическая или смектическая структура волокна, полученная охлаждением при —65 °С, устойчива при комнатной температуре. Это подтверждают результаты рентгенографического анализа волокон, исследованных в различное время после их получения в течение

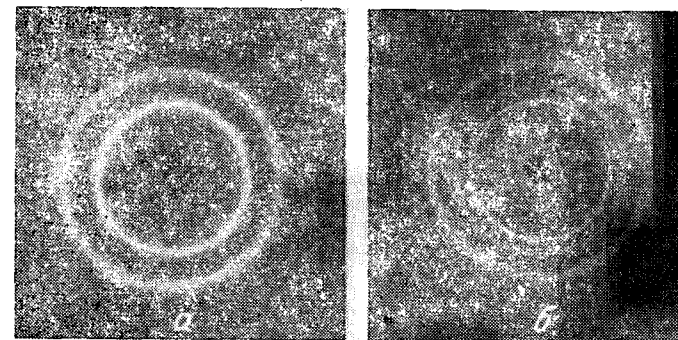


Рис. 68. Рентгенограммы полипропиленового волокна, полученного при различных температурах охлаждения:
а—минус 65 °С; б—плюс 22 °С.

года. Во всех случаях дифракционные картины не изменялись. При нагревании волокон, имеющих смектическую структуру, выше 70 °С получаются волокна, дающие дифракционную картину, которая характерна для моноклинной структуры изотактического полипропилена, полученного охлаждением при 22 °С. Данные инфракрасного спектра поглощения подтверждают результаты рентгенографического анализа⁴⁰. Для кристаллического изотактического полипропилена в инфракрасном спектре поглощения характерна линия поглощения 999 см⁻¹, интенсивность которой выше для волокон, обладающих смектической структурой.

Исследование влияния температуры охлаждения на образование различных структурных модификаций полиэтиленового волокна проводилось не в таком широком диапазоне температур, как для полипропиленового волокна. Для полиэтиленового волокна не установлено образование структурных модификаций. Однако данные рентгеноструктурного анализа показывают^{22, 39}, что сформованное полиэтиленовое волокно, охлажденное водой при температуре 3 и 60 °С, имеет различную ориентацию элементов структуры и плотность 0,9305 г/см³

(температура воды 3 °С) и 0,9315 г/см³ (температура воды 60 °С). Ориентация элементов структуры в волокне появляется при формировании волокон в воду, имеющую температуру 60 °С.

В процессе формования волокна происходит фильерная вытяжка, вызывающая ориентацию макромолекул и молекулярных структур, влияющая на свойства получающихся волокон. По литературным данным, максимальная фильерная вытяжка

для полиэтиленового волокна составляет 16 000%, а для полипропиленового — 40 000%. В результате фильерной вытяжки создаются условия для получения более совершенной структуры.

На рис. 69 приведена зависимость плотности полипропиленового волокна от величины фильерной вытяжки; при увеличении фильерной вытяжки получается полимер с более плотной структурой, что приводит к образованию более совершенной моноклинной структуры⁴⁰.

В работах^{41, 42} показано, что увеличение фильерной вытяжки полипропиленового волокна связано с образованием полимерных кристаллов, в которых ось

с элементарной ячейки (см. стр. 40), т. е. ось макромолекул, расположена параллельно направлению оси волокна. Такое расположение кристаллов оказывает отрицательное влияние на последующее упрочнение волокна и его физико-механические свойства (табл. 37).

Плотность невытянутого полиэтиленового волокна при увеличении фильерной вытяжки в пределах от 600 до 6000% возрастает³⁹ соответственно с 0,9328 до 0,9345 г/см³. Данные рентгеноструктурного анализа, однако, не указывают на существенное изменение кристалличности и появление ориентации элементов структуры при увеличении фильерной вытяжки.

Таким образом, для полипропиленового волокна в зависимости от скорости охлаждения и величины фильерной вытяжки возможно образование смектической и моноклинной структур. Для получения волокна с хорошими эксплуатационными свойствами целесообразно иметь невытянутые полипропиленовые волокна с термодинамически менее стабильной смектиче-

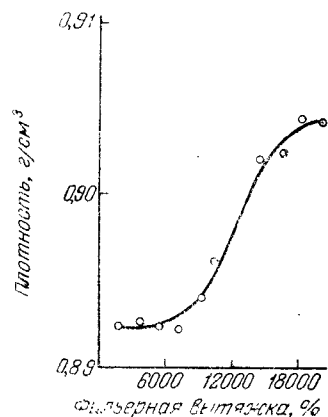


Рис. 69 Зависимость плотности полипропиленового волокна от величины фильерной вытяжки.

ТАБЛИЦА 37

Влияние фильерной вытяжки полипропиленового волокна на его физико-механические свойства

Фильерная вытяжка %	Кратность последующего вытягивания					
	10		15		20	
	прочность ркм	степень кристалличности %	прочность ркм	степень кристалличности %	прочность ркм	степень кристалличности %
300	44,1	—	69,3	—	83,7	—
620	20,1	53	34,2	51	44,1	44,7
930	17,1	61	27,0	61	35,1	58,0

ской структурой. Такие волокна легче деформируются, вследствие чего создаются условия для более высокой ориентации молекулярных цепей в процессе вытягивания. Волокна такой структуры можно получать при определенном сочетании величины фильерной вытяжки и условий охлаждения полипропиленового волокна.

Формование волокон из растворов полиолефинов

В литературе^{7, 8, 43, 44} имеются указания на возможность получения полипропиленового волокна из раствора полимера. Ранее указывалось (гл. I), что стереорегулярный полипропилен при нормальных условиях не растворяется ни в каких известных углеводородах, поэтому растворение проводят при температуре выше температуры плавления кристаллов полимера в высококипящих растворителях. В качестве растворителей можно применять тетралин, декалин, дикумилметан, дитоллилметан⁷, а также фракции нефти^{8, 22} с температурой кипения 200—250 °С. Формовать волокна из концентрированных (20—25%-ных) растворов полипропилена в углеводородах можно как сухим, так и мокрым методом. Концентрация полимера в прядильном растворе зависит не только от молекулярного веса полимера, но и структурного состава полипропилена, так как температура перехода на режим ньютоновского течения определяется также и структурным составом. Так, при исследовании реологических свойств 20%-ного раствора полипропилена различного структурного состава показано⁴⁴, что температуры перехода на режим вязкого течения для атактического полимера, стереоблокполимера, экстрагируемого *n*-гептаном, и изотактического полимера составляют 40—60 °С, 80—100 °С и 150—160 °С соответственно.

Показано, что энергия активации вязкого течения раствора полипропилена различных структур в углеводородных фракциях нефти, имеющих температуру кипения 200—250 °С, равна 5 ккаль/моль.

Одинаковое значение энергии активации вязкого течения указывает, что переход этих структур на режим ньютоновского течения определяется температурой и напряжением сдвига и не зависит от структурного состава полипропилена. Формовать волокно из растворов изотактического полипропилена можно только при температуре, близкой к температуре плавления кристаллов полимера. При формовании волокна из расплава для снижения вязкости используют полимеры, содержащие атактические и стереоблокполимерные структуры, играющие роль пластификаторов. Однако, как указывалось выше, это связано с ухудшением физико-механических свойств волокна. При формовании волокна из раствора роль пластификатора выполняет растворитель, который затем удаляется; вязкость раствора можно регулировать количеством добавляемого растворителя. Это дает возможность использовать полимеры с большим молекулярным весом по сравнению с полимерами, используемыми для формования волокна из расплава.

В патенте⁴⁵ указывается, что волокно из полиолефинов, включая полипропилен, поли-4-метилпентилен-1, поли-3-метилбутилен-1 и другие полимеры, синтезируемые на катализаторах Циглера—Натта, можно формовать непосредственно из раствора полимера, получающегося при полимеризации олефина.

Если формование волокна производится по сухому методу, растворитель испаряется в шахте, куда подается воздух или перегретый пар. В полученном таким методом полипропиленовом волокне имеются микропоры, образующиеся в результате диффузии растворителя из толщи волокна на поверхность. Эти микропоры легко устраняются при вытягивании волокна (рис. 70).

При формовании волокна по мокрому методу в качестве осадительной ванны рекомендуется использовать спирт или ацетон⁴³. В прядильный раствор необходимо вводить стабилизаторы, предотвращающие деструкцию полимера в процессе формования, а также при его эксплуатации.

Несмотря на технологические недостатки формования волокон из растворов полимера, этот метод может найти применение для получения полипропиленового волокна высоких номеров (выше 6000) и повышенной прочности, а также для получения волокон из высших полиолефинов (поли-4-метилпентилен-1, поли-3-метилбутилен-1), температура плавления которых близка к температуре термического разложения.

По опубликованным данным⁸, из полипропилена молекулярного веса 200 000, растворенного в углеводородных фракциях нефти, имеющих температуру кипения 200—250 °С, получено волокно с номером 6000; волокно с таким номером можно получить из расплава полимера, молекулярный вес которого составляет 80 000—150 000. При формовании волокна из растворов,

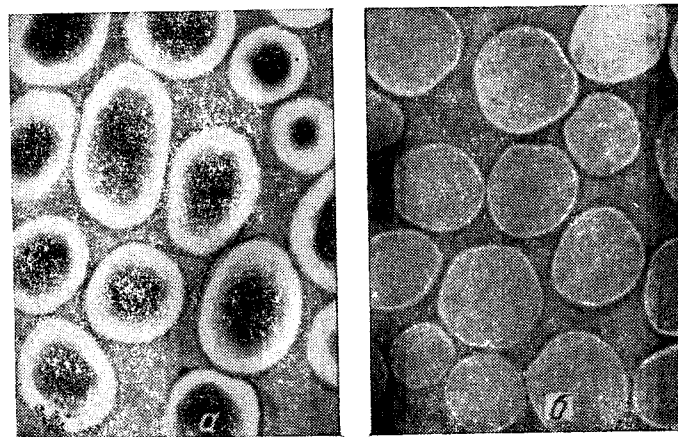


Рис. 70. Срезы полипропиленового волокна, сформованного из раствора
а—невытянутое волокно; б—вытянутое волокно.

как показано в работе⁴⁴, в нем остается до 40% растворителя, который удаляется в среде пара при 100 °С с одновременным вытягиванием волокна.

Влияние растворителя на механические свойства волокна показано в табл. 38.

ТАБЛИЦА 38

Зависимость физико-механических характеристик полипропиленового волокна от содержания в нем растворителя

Содержание растворителя в волокне до вытягивания %	Номер нити после вытягивания	Прочность ркм	Удлинение %
0	23,1	42,1	17,8
9	22,7	44,9	22,6
18	23,1	46,0	23,0
40	24,0	48,4	20,6

Из данных таблицы видно, что волокна, вытянутые в присутствии растворителя, характеризуются более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с волокнами, не содержащими растворителя. Это, по-видимому, связано с тем, что в присутствии растворителя повышается структурная ориентация полимера.

Вытягивание волокна, сформованного из раствора полипропилена, осуществляется на оборудовании, применяемом для упрочнения волокна, полученного из расплава полимера (см. гл. V).

ЛИТЕРАТУРА

1. Erlich V., J. Text. Res., 29, 679 (1959); Ivett R., American Dyestuff Reportet, 54, № 6, 42 (1965).
2. Гатовская Т. В., Павлюченко П. М., Берестнев В. А., Каргин В. А., ДАН СССР, 143, 590 (1962).
3. Павлюченко Г. М., Гатовская Т. В., Каргин В. А., ДАН СССР, 147, 150 (1962).
4. Павлюченко Г. М., Гатовская Т. В., Каргин В. А., Высокомол. соед., 6, 1190 (1964).
5. Moore L., J. Polymer Sci., 36, 155 (1959).
6. Mortimer G., Dames G., Hammer W., J. Appl. Polymer Sci., 8, 839 (1964).
7. Зверев М. П., Клименков В. С., Высокомол. соед., 1, 758 (1959).
8. Клименков В. С., Зверев М. П., Груздев В. А., Бондаренко В. М., Мичурина Г. А., Хим. волокна, № 4, 19 (1959).
9. Francis R., Eric L., Regald S., Англ. пат. 931417, 17/VII 1963.
10. Натта Д., Коен А., Бертиноцци Ф., Креспи Г., Химия и технология полимеров, № 11, 13 (1964).
11. Brit. Plast., 34, № 1, 10 (1961).
12. Англ. пат. 82191; J. Text. Inst., 51, № 2 (1960).
13. Magagliao D., Финск. пат. 32176, 30/VI 1962.
14. Яп. пат. 7262/64, 13/V 1964.
15. Зверев М. П., Бондаренко В. М., Гершанович Ю. Г., Хим. волокна, № 6, 10 (1965).
16. Пат. США 2898628, 11/VIII 1959.
17. Яп. пат. 12009, 25/VIII 1962.
18. Бернхард Э., Переработка термопластичных материалов, Госхимиздат, 1962, стр. 179.
19. Beck E., Kunststoffe, 46, 1 (1956).
20. Beck E., Kunststoffe, 49, 315 (1959).
21. Magagliao D., Denfi F., Итал. пат. 681155, 30/VIII, 1957.
22. Дружинина Т. В., Андрюченко Д. Ю., Конкин А. А., Роговин З. А., Хим. волокна, № 2, 17 (1962).
23. Andrews E., Brit. J. Appl. Phys., 10, 39 (1959).
24. Reshol V., Faserf. u. Textil., 10, 62 (1952).
25. Забицкий А., Хим. волокна, № 2, 8 (1964).
26. Кресслер Т., Полипропилен, Издательство, 1963.
27. Онода К., Салгуса О., J. Japan Oil Chemists Soc., 11, № 2, 69 (1962).

28. Pritchard I., McGlamery R., Bocke B., Brit. Plast., 33, 58 (1960).
29. Конкин А. А., Андрюченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Андреева И. Н., авт. свид. 157457, 5/X 1963. (Бюлл. изобр. и товарн. знак., № 18, 1963.)
30. Campbell T. W., J. Appl. Polymer Sci., 5, 184 (1961).
31. Henstead W., Man-Made Text., 34, № 406, 43 (1958).
32. Chem. Eng. News, 38, № 26, 23 (1960).
33. Brit. Plast., 34, № 1, 10 (1961).
34. Ranalli F., Crespi G., Materie Plastishe, 25, № 4, 277 (1959); Химия и технология полимеров, № 9, 95 (1959).
35. Пат. ГДР 25601, 8/VII 1963.
36. Geleji F., Bodor G., Dutka G., Deut. Akad. Wiss., Kl. Chem., Geol., Biol., № 1, 421 (1963).
37. Ross Stanley E., Text. Res. J., 34, № 7, 565 (1964).
38. Compostella M., Coen A., Bertinotti F., Angew. Chem., 74, 618 (1962).
39. Дружинина Т. В., Андрюченко Ю. Д., Конкин А. А., Роговин З. А., Хим. волокна, № 3, 15 (1963).
40. Дячик И., Ямбрих М., Ковач Я., Хим. волокна, № 4, 2 (1964).
41. Ishizuka O., Kobajashi K., Mutsumura S., Ногрио М., J. Chem. Soc., Japan, 65, № 6, 990 (1962).
42. Sheehan W., Cole T., J. Appl. Polymer Sci., 8, 239 (1964).
43. Англ. пат. 822080, 21/X 1959.
44. Мичурина Г. А., Зверев М. П., Бычков Р. А., Клименков В. С., Хим. волокна, № 4, 18 (1963).
45. Пат. США 3032384, 1/V 1962.

**ВЫТЯГИВАНИЕ И ОТДЕЛКА
ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН**

Полиолефиновые волокна, состоящие из беспорядочно расположенных структур, можно необратимо вытянуть в несколько раз. В результате вытягивания повышается разрывная прочность и уменьшается величина относительного удлинения волокна. Только после вытягивания полиолефиновые волокна могут быть использованы для текстильной переработки как в виде непрерывной нити, так и в виде штапельного волокна.

Физико-химические основы деформации волокон из кристаллических полиолефинов

Деформация волокон из кристаллических полимеров, к которым относятся полиолефиновые волокна, происходит с образованием «шейки», которая по мере вытягивания удлиняется за счет невытянутой части волокна, причем диаметр «шейки» остается постоянным (рис. 71). Образование «шейки» в волокнах из полиэтилена, полипропилена, а также других поли- α -олефинов связано с превращением полимера со случайно ориентированными кристаллическими участками в полимер с ориентированными кристаллами вдоль волокна. В отличие от пленок для полиолефиновых волокон, по данным рентгенографического и электроноскопического анализов, характерна фибриллярная структура, включаю-

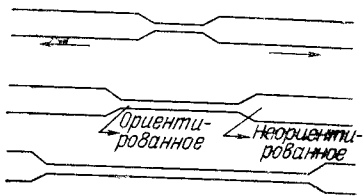


Рис. 71. Эффект «шейки» при деформации волокна из кристаллического полимера.

щая аморфные и кристаллические участки, чередующиеся вдоль оси фибрилл. Доказательством существования структурной неоднородности вдоль фибрилл является наличие так называемого большого периода, который обнаруживается рентгенографическими исследованиями под малыми углами.

Согласно работам ряда исследователей¹, фибриллы в неориентированных полимерах существенно отличаются от фибрилл в ориентированном состоянии своим внутренним строением. В неориентированных полимерах макромолекулы расположены перпендикулярно осям фибрилл, а в ориентированных — вдоль осей. Поэтому переход при ориентации от исходной фибриллярной структуры к конечной ориентированной структуре сопровождается разрушением начальной и формированием новой.

Деформация волокон из кристаллических полимеров зависит от температуры. Зависимость напряжения, возникающего в волокне в процессе вытягивания, от степени вытягивания при различных температурах показана на рис. 72.

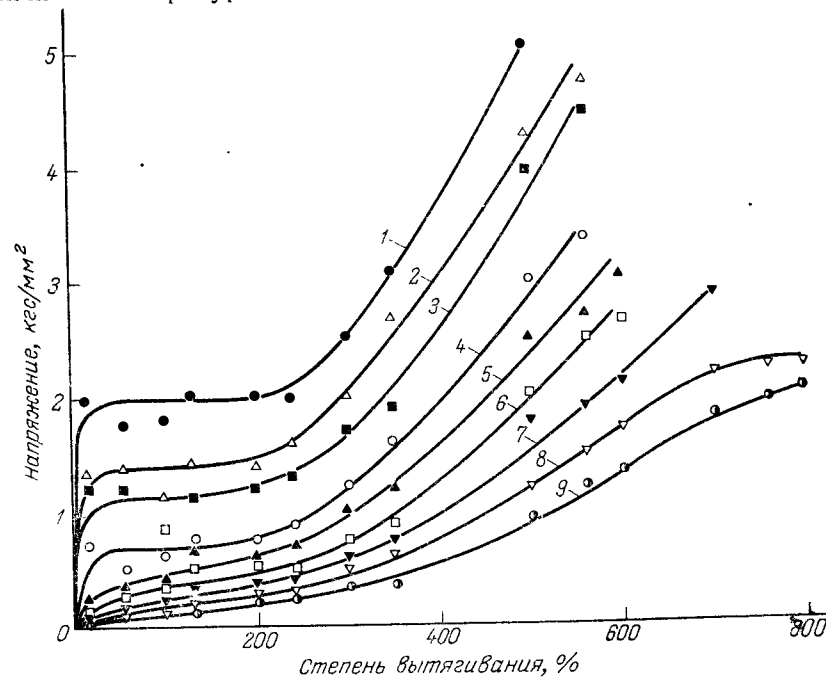


Рис. 72. Зависимость напряжения, возникающего в полипропиленовом волокне от степени вытягивания при различных температурах (t в °C): 1—30; 2—45; 3—60; 4—75; 5—90; 6—105; 7—120; 8—135; 9—145.

Из этих данных² видно, что по мере понижения температуры наблюдается постепенное возрастание величины напряжения, связанное с переориентацией структуры. При повышении температуры величина напряжения переориентации уменьшается и при температурах, близких к температуре плавления кристаллов полимера, наблюдается зависимость напряжения от дефор-

мации, которая характерна для аморфных полимеров. Аналогичное явление характерно и для волокна из полиэтилена низкого давления (линейного), но эта зависимость сильно отличается для волокна из полиэтилена высокого давления (разветвленного)^{3, 4}. Например, величина предельного напряжения при комнатной температуре для линейного полиэтилена и изотактического полипропилена обычно в 2—3 раза больше, чем для разветвленного полиэтилена. Высокие напряжения, которые возникают в полимере при переориентации кристаллов при низкой температуре, приводят к возникновению дефектов в структуре кристаллов. Так, если подвергать вытягиванию линейный полиэтилен при комнатной температуре и скорости около 0,5 м/мин, получается непрозрачное волокно белого цвета, в противоположность разветвленному полиэтилену, который после ориентации становится прозрачным. Однако если линейный полиэтилен вытягивать при 100 °С, когда напряжение понижается, то волокно остается прозрачным. Непрозрачность обычно приписывают рассеиванию света пустотами, которые получаются в кристаллической структуре линейного полиэтилена и изотактического полипропилена.

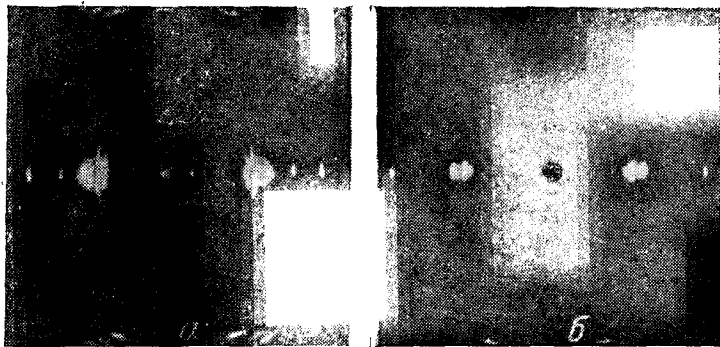


Рис. 73. Рентгенограммы волокон из линейного полиэтилена: а—образец, вытянутый при комнатной температуре со скоростью 0,025 м/мин; б—образец, вытянутый при 100 °С со скоростью 0,125 м/мин. Степень вытягивания—около 1000%.

Структурные различия, связанные с неодинаковыми условиями вытягивания волокна из линейного полиэтилена, ясно видны на рентгенограммах, которые представлены на рис. 73. На рис. 73,а приведена рентгенограмма линейного полиэтилена, вытянутого при комнатной температуре со скоростью 0,025 м/мин, экваториальные рефлексы которого довольно равномерно и распределены под большими углами. Диффузность ре-

флексов соответствует или появлению дефектов в кристаллах, или уменьшению размеров кристаллических образований. На рентгенограмме для линейного полиэтилена, вытянутого при высокой температуре (рис. 73,б), наблюдаются точечные рефлексы⁵.

На основании рентгенографических исследований (рис. 74) установлено, что в полиэтиленовом волокне, вытянутом при температуре, близкой к температуре плавления кристаллов полимера (рис. 74,а), ось с кристаллической ячейки, т. е. ось макромолекул, отклонена на несколько градусов от оси волокна при любой степени вытягивания. В волокне, вытянутом при комнатной температуре (рис. 74,б), ось а кристаллов сначала устанавливается перпендикулярно оси растяжения, а оси в и с располагаются беспорядочно, и только при высоких степенях вытягивания цепи начинают поворачиваться так, что ось с приближается к направлению растяжения волокна⁷.

Слихтер⁵, пользуясь методом ядерного магнитного резонанса, сделал вывод относительно структуры волокон из линейного полиэтилена, подвергнутых вытягиванию при различных температурах. На рис. 75 приведена температурная зависимость ширины резонансной линии для неориентированного полиэтилена и для волокон, подвергнутых вытягиванию при комнатной температуре и деформированных при повышенной температуре. Для сравнения на рис. 75 приведены кривые образцов волокна из разветвленного полиэтилена⁸. В неориентированном линейном полимере наблюдается небольшое движение, так как ширина резонансной линии почти постоянна в широком интервале температур.

В противоположность этому резонансная кривая для разветвленного полиэтилена заметно сужается в этом интервале температур, что обусловлено возникновением движения кристалли-

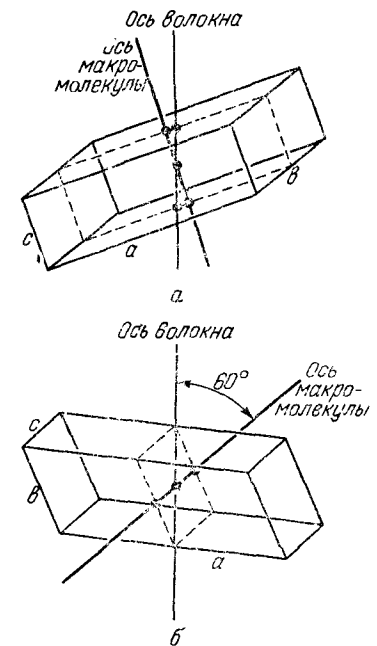


Рис. 74. Преимущественные ориентации в полиэтиленовом волокне: а—волокно, вытянутое при повышенной температуре; б—волокно, вытянутое при комнатной температуре.

ческих участков, по-видимому, вызванного дефектами в местах разветвления. В случае линейного полиэтилена, который вытянут при комнатной температуре, резонансная линия сужается с повышением температуры. Вероятно, кристаллы содержат достаточное число дефектов в структуре, которые приводят

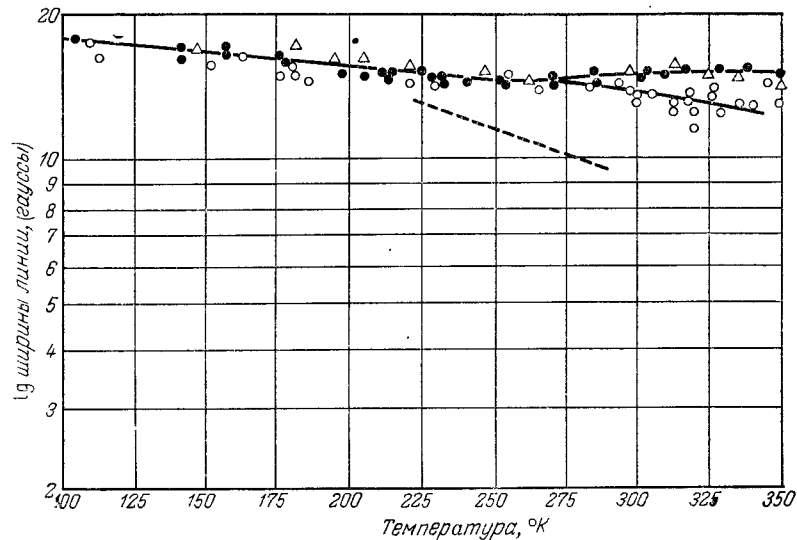


Рис. 75. Температурная зависимость ширины линии ядерного магнитного резонанса для полиэтилена:

● — неориентированный линейный полиэтилен; ○ — образец, подвергнутый вытягиванию при комнатной температуре; △ — образец, вытянутый при высокой температуре. Пунктирная линия — образец из разветвленного полиэтилена.

к возникновению заметного движения. Резонансные линии образцов, вытянутых при повышенных температурах, не изменяются в исследуемом интервале температур, так же как и образцы неориентированного волокна. Это, по-видимому, связано с отсутствием дефектов в кристаллической решетке полиэтилена. Для волокна, изготовленного из разветвленного полиэтилена, не установлено различия между неориентированными и подвергнутыми вытягиванию при комнатной температуре образцами, так как в самой структуре разветвленного полимера заложены дефекты. Образование дефектов в кристаллах в виде пустот удалось установить на микрофотографии однооснорастянутых пленок кристаллического полистирола⁹. Пустоты при деформации образцов принимают довольно правильные геометрические очертания и размеры их в несколько раз превышают размеры сферолитов.

Дефекты проявляются также и в заметном понижении плотности в зависимости от температуры и скорости вытягивания. Данные по плотности полиэтиленового волокна приведены в табл. 39. Так как плотность аморфного полиэтилена⁶ равна 0,85 г/см³, то ясно, что в процессе вытягивания волокна появляются пустоты, образование которых зависит от скорости и температуры деформации.

ТАБЛИЦА 39

Зависимость плотности волокна из линейного полиэтилена от скорости деформации и температуры^{3,5}

Скорость вытягивания м/мин	Температура вытягивания °C	Плотность, г/см ³	
		исходная	после вытягивания
0,5	20	0,9604	0,7500
0,0125	20	0,9604	0,8476
0,125	100	0,9600	0,9600

Изменение структуры полиолефиновых волокон в зависимости от температуры вытягивания оказывает влияние на физико-механические свойства. В табл. 40 приведены показатели свойств полипропиленового волокна, вытянутого при 30 и 120 °C (скорость вытягивания 0,31 м/мин)².

Прочность, пересчитанная на истинное сечение, определяется по уравнению:

$$\sigma_n = \sigma_n \frac{l_1}{l_0}$$

где σ_n — прочность образца, пересчитанная на истинное сечение в момент разрыва;

σ_n — прочность образца, рассчитанная на начальное сечение;

l_1 — длина образца в момент разрыва;

l_0 — начальная длина образца.

Прочность, пересчитанную на истинное сечение (σ_n), следует рассматривать как величину, связанную с изменением числа межмолекулярных и внутримолекулярных связей в процессе вытягивания волокон. Действительно, прочность σ_n представляет произведение двух величин: прочности, рассчитанной на первоначальное сечение (σ_n), и удлинения ($\frac{l_1}{l_0}$). Величина σ_n зави-

сит от числа химических связей, а удлинение $\frac{l_1}{l_0}$ определяется гибкостью цепных молекул. Величина σ_n не изменится только в том случае, если число межмолекулярных и внутримолекулярных связей в процессе вытягивания волокна остается постоянным. При этом σ_n возрастает пропорционально уменьшению $\frac{l_1}{l_0}$. Если же в процессе вытягивания волокна происходит изменение числа связей, т. е. разрыхление или уплотнение структуры, то разрывная прочность σ_n не будет оставаться постоянной, ввиду того что σ_n и $\frac{l_1}{l_0}$ будут изменяться различно². Высказанные представления о корреляции между изменением разрывной прочности, пересчитанной на истинное сечение (σ_n), и числом межмолекулярных и внутримолекулярных связей в равной степени относятся как к аморфным, так и к кристаллическим полимерам, поскольку упорядочение надмолекулярных структур любого полимера в первую очередь связано с расположением молекулярных цепей. Из данных табл. 40 видно, что

ТАБЛИЦА 40

Свойства упрочненного полипропиленового волокна

Температура вытягивания °С	Степень вытягивания %	Свойства волокна				
		начальный модуль E кгс/мм ²	прочность, рассчитанная на начальное сечение σ_n кгс/мм ²	удлинение %	прочность, пересчитанная на истинное сечение σ_n кгс/мм ²	плотность ρ г/см ³
Исходное волокно	—	—	—	—	—	0,8875
30	300	76,1	14,5	110,0	30,4	0,8870
30	300	87,0	15,1	101,6	29,6	—
30	430	100,0	16,6	58,3	26,2	0,8865
120	300	86,5	17,2	62,4	28,1	0,8980
120	350	—	18,1	56,9	28,8	—
120	430	118,0	21,2	52,0	32,2	0,9025
120	600	155,0	30,7	41,3	43,5	0,9035

прочность, пересчитанная на истинное сечение (σ_n), и плотность (ρ) зависят от температуры и степени вытягивания полипропиленового волокна. Увеличение степени вытягивания волокна при 120 °С приводит к возрастанию σ_n и ρ , а при 30 °С наблюдается понижение значений этих величин, в то время как начальный модуль (E) и прочность, рассчитанная на первоначальное сечение (σ_n), с увеличением степени вытягивания возрастают как

при 120 °С, так и при 30 °С. Такое различие в свойствах волокон обусловлено не только переориентацией структур в направлении приложенных усилий (возрастание E и σ_n , уменьшение ϵ), но связано также с изменением структуры в зависимости от температуры вытягивания. При низкой температуре деформации вследствие высоких напряжений происходит разрушение надмолекулярных структур, а при высокой температуре — уплотнение.

Вероятность перегруппировки макромолекул с повышением температуры возрастает по закону Больцмана:

$$W = Ae^{-\Delta E/RT}$$

где A — константа;

ΔE — энергия активации;

R — газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

В соответствии с этим уравнением, чем выше температура, тем больше вероятность перегруппировки макромолекул.

Физико-механические свойства волокна, вытянутого при 30 °С и затем прогретого при 120 °С, повышаются по сравнению с исходным волокном (табл. 41), но эти показатели ниже, чем для волокна, вытянутого при 120 °С. Это указывает на образование более совершенных молекулярных и надмолекулярных структур при вытягивании волокон при температуре 120 °С.

При увеличении скорости вытягивания полипропиленового волокна повышается напряжение, возникающее в волокне (рис. 76), и понижается прочность, пересчитанная на истинное сечение, а также плотность волокна. Так, плотность образцов,

ТАБЛИЦА 41

Зависимость свойств полипропиленового волокна от условий вытягивания

Волокно	Начальный модуль E кгс/мм ²	Прочность σ_n кгс/мм ²	Удлинение %	Прочность σ_n кгс/мм ²	Плотность ρ г/см ³
Вытянутое при 30 °С	100,0	16,6	58,3	26,2	0,8865
Вытянутое при 30 °С и прогретое в напряженном состоянии при 120 °С	116,0	19,3	47,3	28,3	0,8985
Вытянутое при 120 °С	118,0	21,2	52,0	32,2	0,9025

вытянутых на 430% при скорости деформации 0,31 и 4,55 м/мин, при 30 °С составляет 0,8870 и 0,8860 г/см³, а при 120 °С — 0,9025 и 0,8970 г/см³ соответственно².

На рис. 77 приведены рентгенограммы для полипропиленового волокна, из которых видно, что с увеличением температуры и степени вытягивания улучшается текстура рентгенограммы¹⁰. Изучению физико-механических свойств и структуры волокон из линейного полиэтилена в зависимости от степени вытягивания в среде жидкого теплоносителя при 110 °С посвящена работа¹¹.

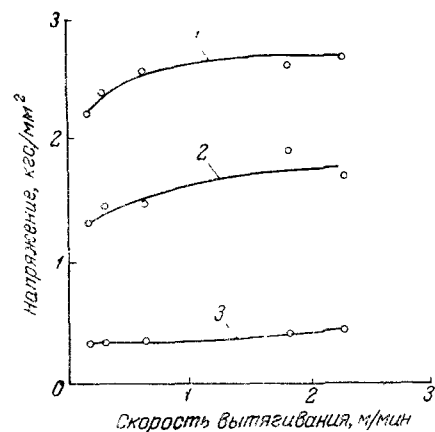


Рис. 76. Зависимость напряжения, возникающего в полипропиленовом волокне, от скорости вытягивания при разных температурах (t °С): 1—21; 2—45; 3—120.

Зависимость механических свойств полиэтиленового волокна от степени вытягивания приведена на рис. 78, из которого видно, что прочность, рассчитанная на начальное сечение (σ_n), повышается, а относительное удлинение (ϵ) понижается. Наиболее резкое изменение σ_n и ϵ происходит при вытягивании волокна на 800—1000%. При этих степенях вытягивания прочность σ_n возрастает почти вдвое, а удлинение ϵ уменьшается до 7%. При дальнейшем увеличении степени вытягивания относительное изменение этих показателей невелико. Начальный модуль (E) при вытягивании непрерывно возрастает. В табл. 42 приведены значения плотности

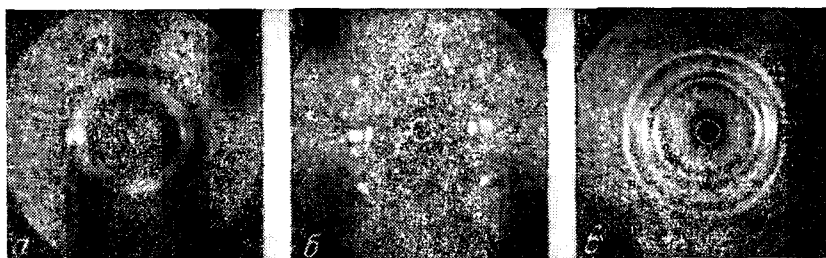


Рис. 77. Рентгенограммы, полученные для полипропиленового волокна при различных температурах и кратности вытягивания: а—120 °С, кратность вытягивания 1,5; б—120 °С, кратность вытягивания 4,0; в—20 °С, кратность вытягивания 1,5.

полиэтиленового волокна при различной степени вытягивания, а также расчетные данные больших периодов фибрилл, разме-

ров кристаллов и аморфных участков, которые получены на основании рентгеновских исследований волокон под малыми углами.

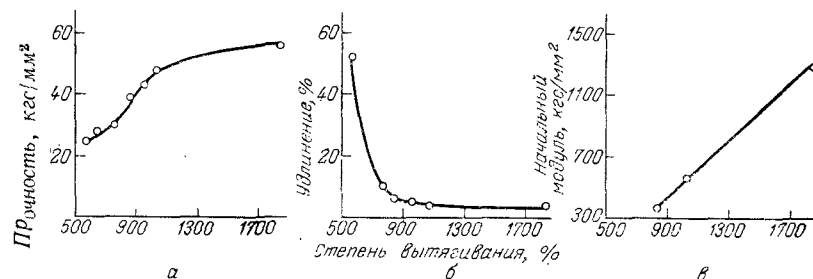


Рис. 78. Зависимость механических свойств полиэтиленового волокна от степени вытягивания:

а—прочность; б—удлинение; в—начальный модуль.

Из данных таблицы видно, что величина большого периода в основном изменяется на первых стадиях вытягивания до 270%. Затем она остается практически постоянной до степени вытягивания 1000%. Плотность волокна (ρ) непрерывно возрастает при вытягивании, однако наиболее резкое изменение наблюдается при увеличении степени вытягивания от 770 до 1070%. На первой стадии вытягивания происходит переориентация кри-

ТАБЛИЦА 42

Влияние степени вытягивания полиэтиленового волокна на изменение структуры и плотность

Степень вытягивания %	Большой период Å	Размеры кристаллов Å	Размер аморфного участка Å	Плотность ρ г/см ³
0	220	—	—	0,9435
270	173	120	53	0,9448
770	182	130	52	0,9452
1070	185	139	46	0,9568
1680	205	160	45	—
1900	212	165	47	0,9539

сталлов, которая сопровождается уменьшением величины большого периода. При дальнейшем повышении степени вытягивания происходят внутрифибрилярные изменения, связанные с увеличением размеров кристаллов и, следовательно, повышением степени кристалличности. Повышение плотности волокна обусловлено только уплотнением аморфных областей. Сопоставляя по-

лученные данные, авторы делают вывод о том, что повышение прочности при вытягивании волокна на 800—1000% связано как с процессом переориентации, так и с увеличением степени кристалличности. Дальнейшее вытягивание волокна, приводящее к получению однородных по плотности фибрилл, очень мало влияет на прочность, но вызывает резкое увеличение начального модуля. По-видимому, начальный модуль зависит в основном от структурной однородности полимерного материала.

Таким образом, в зависимости от температуры и степени вытягивания полиолефиновых волокон происходит изменение физико-механических и структурных свойств волокон. Волокна, вытянутые при низкой температуре, обладают невысокими физико-механическими свойствами вследствие недостаточной высокой ориентации и образования дефектов в структуре кристаллического полимера.

Волокна, вытянутые при температуре, близкой к температуре плавления полимера, когда выравнивается напряжение между кристаллическими и аморфными областями, характеризуются увеличением числа межмолекулярных и внутримолекулярных связей и образованием более совершенных надмолекулярных структур. Это согласуется с представлениями, развиваемыми С. Н. Журковым, о прочности полимерных материалов¹²⁻¹⁴. По С. Н. Журкову, прочность полимерных материалов, находящихся в условиях статических нагрузок, определяется уравнением:

$$\sigma = \frac{U_0 - 2,303 kT (\lg \tau - \lg \tau_0)}{\gamma}$$

где σ — напряжение при разрыве;
 U_0 и γ — коэффициенты, определяющие прочностные свойства материала;
 k — постоянная Больцмана;
 T — абсолютная температура;
 τ — долговечность;
 τ_0 — величина, которая для всех изученных волокон принимается равной 10^{-13} сек.

Величина U_0 соответствует энергии химической связи (для полипропиленового волокна она равна 56 ккал/моль).

Коэффициент γ зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия. Усиление межмолекулярного взаимодействия, которое происходит при ориентации волокон, приводит к уменьшению γ и, следовательно, к повышению прочности σ . Если при вытягивании химических волокон не произошло усиления взаимодействия между цепными молекулами, как это наблюдается при вытягивании полимерных волокон при низких температурах⁸, коэффициент γ будет увеличиваться, а это приведет к по-

нижению прочности в уравнении С. Н. Журкова и к понижению прочности, пересчитанной на истинное сечение.

Влияние кристаллических структур на упрочнение волокон. Способность полиолефиновых волокон к вытягиванию, а также свойства вытянутых волокон зависят от кристаллических структур, которые получаются в процессе формования.

В гл. IV указывалось, что смектическая, или паракристаллическая, структура получается при быстром охлаждении расплава полипропилена и невысокой фильерной вытяжке; при медленном охлаждении расплава и значительной фильерной вытяжке образуется моноклинная структура^{10, 15, 16}.

На рис. 79 приведена зависимость кратности вытягивания полипропиленового волокна от величины молекулярно-структурной ориентации после выхода из фильеры*. Из рисунка видно, что волокно с менее ориентированной структурой (кривая 1) можно вытянуть больше, чем волокно, предварительно закристаллизованное¹⁷ (кривая 2).

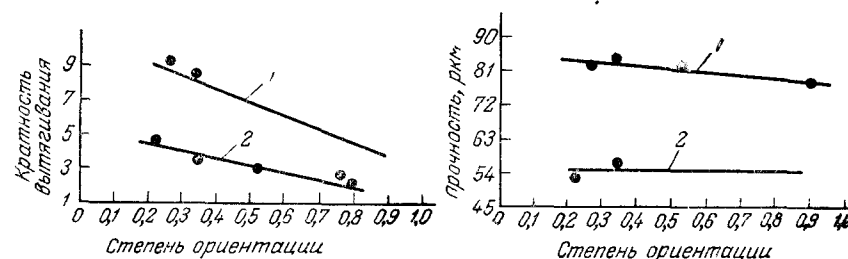


Рис. 79. Зависимость кратности вытягивания полипропиленового волокна от степени предварительной ориентации:

1—волокно смектической структуры;
 2—волокно моноклинной структуры.

Рис. 80. Зависимость прочности вытянутого волокна от степени его предварительной ориентации:

1—волокно смектической структуры; 2—волокно моноклинной структуры.

Зависимость прочности вытянутого полипропиленового волокна от степени фильерной (предварительной) ориентации приведена на рис. 80, из которого видно, что большей прочностью обладает волокно с меньшей степенью фильерной ориентации. Для полиэтиленового волокна также наблюдается понижение кратности вытягивания при увеличении фильерной ориентации¹⁸. Следует отметить, что полиэтилен в отличие от полипропилена не образует смектической структуры.

* Средняя степень ориентации вычисляется по формуле¹⁷:

$$f = 1/2 (3 \cos^2 \Phi - 1)$$

где Φ — угол, образованный осью макромолекулы и осью волокна.

Для получения волокон с высокими физико-механическими свойствами их следует вытягивать сразу же после формования, так как даже при комнатной температуре с течением времени происходит кристаллизация, которая приводит к увеличению внутренних напряжений, а это препятствует последующей ориентации.

Таким образом, на всех стадиях технологического процесса получения полиолефиновых волокон необходимо контролировать степень кристалличности. Следует добиваться высокой степени кристалличности в вытянутом волокне и небольшой степени кристалличности в невытянутом волокне. При этом

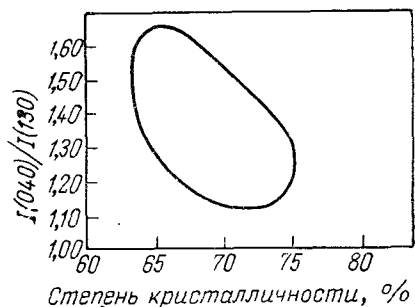


Рис. 81. Кривая, ограничивающая область получения объемной нити при определенной степени кристалличности и ориентации полипропиленовых волокон.

При этом надо иметь в виду, что из невытянутой филаментной нити с высокой степенью кристалличности и фальерной ориентации можно получать объемные нити путем их релаксации и вытягивания при нагревании.

На рис. 81 по оси абсцисс отложены значения степени кристалличности, а по оси ординат — соотношения величин интенсивностей экваториальных рефлексов, характеризующих степень поперечной ориентации волокна. Площадь, ограниченная кривой, соответствует таким значениям кристалличности и степени ориентации, при которых возможно получение объемных нитей¹⁷.

ТЕРМОФИКСАЦИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

Вытянутые полиолефиновые волокна, находящиеся в анизотропном состоянии, при нагревании переходят в изотропное состояние^{11, 19, 20} (рис. 82). Переход полипропиленовых волокон в изотропное состояние зависит не только от температуры, но также и от структурного состава.

Волокна, содержащие в своем составе атактические структуры, характеризуются большой усадкой вследствие пластифицирующего действия этих структур на изотактический полипропилен²¹. Величина обратимой деформации должна повышаться с увеличением степени вытягивания волокон. В действительности для полиолефиновых волокон этого не наблюдается. Макси-

мальную усадку имеют полиэтиленовые и полипропиленовые волокна, вытянутые на 100% (рис. 83). Следует отметить, что даже при этой степени вытягивания полиолефиновые волокна не возвращаются в начальное анизотропное состояние. Такое явление, очевидно, связано с ограниченным перемещением кристаллических структур под влиянием температуры.

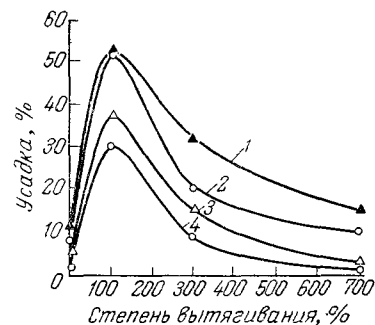


Рис. 82. Зависимость усадки полипропиленового волокна от степени вытягивания и температуры ($^{\circ}\text{C}$): 1—140; 2—120; 3—100; 4—80.

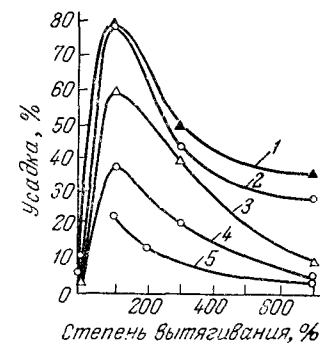


Рис. 83. Зависимость усадки полипропиленового волокна, содержащего 20% атактической структуры, от степени вытягивания и температуры ($^{\circ}\text{C}$): 1—140; 2—120; 3—100; 4—80; 5—60.

Для уменьшения величины обратимой деформации волокна подвергают термообработке, в результате которой они сохраняют свои размеры постоянными при всех температурах. В процессе термообработки происходит снятие напряжений и образование новых связей вследствие изменения конформационного набора макромолекул, т. е. происходят релаксационные процессы. В результате терморелаксации полиолефиновых волокон изменяется разрывная прочность, относительное удлинение, плотность и другие свойства. Процесс термофиксации волокон осуществляется как в свободном, так и напряженном состоянии.

Исследования термофиксации полипропиленового волокна под натяжением и в свободном состоянии показывают, что на свойства волокна оказывают влияние участки цепей, не вошедшие в кристаллы¹⁵. Если вытянутое волокно термофиксируется в свободном состоянии, то происходит повышение кристалличности вследствие дезориентации аморфных участков, но ориентация кристаллов не изменяется. При этом происходит понижение начального модуля и возрастание относительного удлинения при разрыве. При термофиксации волокна в напряженном состоянии

ориентация кристаллов также не меняется, но прочность при разрыве и начальный модуль возрастают. Такое поведение объясняется растущей ориентацией цепей, находящихся в аморфных участках. Следовательно, нагревание и натяжение оказывают наиболее сильное действие на отрезки цепей, расположенных в аморфных участках, изменение ориентации которых влияет на механические свойства волокна.

В работе¹⁸ показано, что температура обработки полиэтиленового волокна в свободном состоянии в интервале температур 50—90 °С не вызывает изменения механических свойств. При более высоких температурах наблюдается резкое понижение прочности при одновременном повышении удлинения. Окружающая среда, в которой происходит термообработка волокон, также оказывает влияние на изменение свойств. Волокна, обработанные в среде теплоносителя, в котором происходит даже незначительное набухание полимера, имеют большую величину усадки, чем в инертной среде. Изменение свойств полиолефиновых волокон, термофиксированных в свободном состоянии и под натяжением, приведены в табл. 43.

ТАБЛИЦА 43

Механические свойства полиолефиновых волокон, термофиксированных в свободном состоянии и под натяжением^{2, 18}

Условия обработки	Прочность р _{км}	Удлинение %	Плотность г/см ³
Исходное полиэтиленовое волокно	47,6	5,6	—
Термофиксация в свободном состоянии	43,1	9,1	—
Термофиксация в напряженном состоянии	48,1	5,1	—
Исходное полипропиленовое волокно	45,0	24,0	0,8955
Термофиксация в напряженном состоянии	47,0	22,0	0,8990

Полиолефиновые волокна, термофиксированные в напряженном состоянии, имеют меньшую величину равновесной усадки по сравнению с волокном, термофиксированным в свободном состоянии^{2, 18, 22}. Ю. А. Зубов и Д. Я. Цванкин²³ исследовали процесс термофиксации полипропиленового волокна при разных температурах методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (табл. 44). При использовании этого метода авторы исходили из фибриллярной модели кристаллического полимера.

Из данных табл. 44 видно, что при термофиксации полипропиленового волокна при 100 и 130 °С величина большого периода и кристалличность практически не изменяются; при температу-

рах, близких к температуре плавления полимера (165, 167 °С), большой период возрастает более чем вдвое. Размеры кристаллов увеличиваются также более чем в два раза, а средний размер аморфных участков возрастает в полтора раза. При этом степень кристалличности, рассчитанная на основании рентгенографических данных, возрастает на 5%, а по плотности—на 10%.

Степень кристалличности α по плотности рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a}$$

где ρ —плотность, определенная экспериментально;
 ρ_a —плотность аморфных областей, равная 0,850 г/см³;
 ρ_k —плотность кристаллов, равная 0,936 г/см³.

ТАБЛИЦА 44

Влияние температуры термофиксации на структуру полипропиленового волокна

Характеристика волокна	Большой период Å	Размеры кристаллов Å	Размеры аморфного участка Å	Степень кристалличности %	Плотность г/см ³	Степень кристалличности, рас- считанная по плотности %
Волокно, вытянутое на 500% (исходное)	198	139	59	70	0,903	65
Температура термофиксации, °С						
100	195	135	60	69	—	—
130	207	145	62	70	—	—
165	260	190	70	73	—	—
167	420	315	105	75	0,915	75

Повышение плотности полипропиленового волокна, по мнению авторов, связано не только с изменением кристалличности, но и улучшением степени ориентации.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при термофиксации полиолефиновых волокон в напряженном состоянии происходит повышение физико-механических свойств.

Вытягивание филаментной нити

Филаментную полиолефиновую нить можно вытягивать на оборудовании, применяемом для вытягивания других синтетических волокон. Полиолефиновые волокна, вытянутые при низкой

температуре, обладают невысокими физико-механическими свойствами²⁵ (рис. 84).

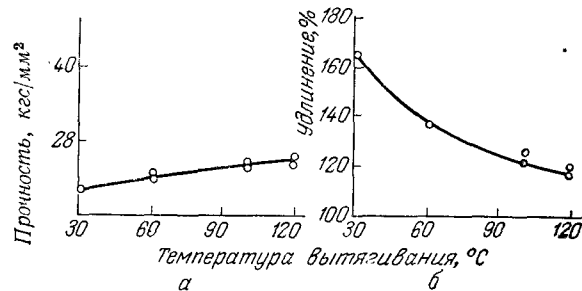


Рис. 84. Зависимость физико-механических свойств полипропиленового волокна от температуры вытягивания:
а—прочность б—удлинение.

Схема вытягивания полиолефиновых волокон приведена на рис. 85. Нить с бобины 1 через нитепроводник 2 поступает на вытяжное устройство, состоящее из вращающегося питающего цилиндра 4 с питающим роликом 3 и приемного ролика 6 с приемным цилиндром 7. Элементы обогрева 5 расположены между цилиндром 4 и приемным роликом 6. Вытянутая нить через нитепроводник 8 проходит под бегунком 9 и поступает на патрон 10, вращающийся с веретеном 11. Направляющая планка 12 передвигается вверх и вниз, обеспечивая раскладку и наматывание нити на патрон по его высоте. В процессе вытягивания происходит кручение нити; величина крутки составляет до 60 витков/м.

Степень вытягивания нити определяется соотношением скоростей питающего цилиндра 4 и приемного ролика 6 и составляет для филаментной нити из полиолефинов от 400 до 800%. Вытягивание полиолефиновых волокон можно проводить не только на обогреваемых элементах (металлическая поверхность), но также в среде горячего воздуха и перегретого пара²⁶. Температура вытягивания полиэтиленовой нити составляет от 100 до 125 °C, а полипропиленовой^{2, 25-27} — от 105 до 140 °C. Вытягивание при более высоких температурах приводит к слипанию волокон, при этом наблюдается понижение начального модуля, которое, по-видимому, связано с частичной дезориентацией элементов структуры²⁵.

Для получения более равномерного по номеру и прочности волокна из полипропилена, согласно английскому патенту²⁷, рекомендуется предварительное натяжение нити перед питающим цилиндром, а также предварительный подогрев волокна

на этом цилиндре. При этом величина натяжения должна быть рассчитана так, чтобы в волокне не образовывалась «шейка».

Допустимая степень вытягивания нити и возможность осуществления этого процесса без обрыва волокон зависят от многих факторов, в частности от качества полимера и условий обработки на всех предыдущих стадиях технологического процесса. Основными причинами, обуславливающими обрыв волокон в процессе вытягивания, являются: наличие утолщенных участков на волокне, которые получают при пониженных температурах формования или при формовании загрязненного механическими примесями полимера; присутствие внутри волокна пузырьков воздуха, образовавшихся в результате интенсивного разложения полимера; неравномерная толщина нити; наличие на волокне препарирующего состава (при недостаточном количестве препарирующего реагента увеличивается трение, при повышенном — загрязняются детали крутильно-вытяжных машин).

В зависимости от морфологии надмолекулярных структур, образовавшихся в процессе формования волокна, можно получить при вытягивании полипропиленовые нити с прочностью до 60 ркм и удлинением^{24, 28} 20—25%. В опытных условиях¹⁷ получены полипропиленовые нити с прочностью 75 ркм, а в лабораторных — до 115 ркм. Текстильные нити с номерами 100 и выше получают с прочностью 40—45 ркм и относительным удлинением 25—30%.

Для предотвращения усадки вытянутых нитей при повышенных температурах их подвергают термофиксации в напряженном состоянии. Для этого нити перематывают на перфорированные бобины, изготовленные из прочного материала, и прогревают острым паром. Перематку филаментных нитей с перфорированных бобин на конусные патроны производят на бобинажно-перематочных машинах.

Из полипропиленовых филаментных нитей получают также объемную пряжу, ко-

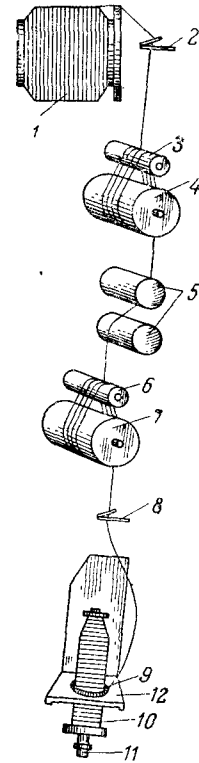


Рис. 85. Схема вытягивания полиолефиновых волокон на обогреваемой металлической поверхности:

1—бобина; 2, 8—нитепроводники; 3—питающий ролик; 4—питающий цилиндр; 5—элементы обогрева; 6—приемный ролик; 7—приемный цилиндр; 9—бегунок; 10—патрон; 11—веретено; 12—направляющая планка.

торая отличается мягким грифом и предназначена для изготовления трикотажных изделий²⁹. Для этого применяют метод ложной крутки. Нить, сходящую с паковки 1 (рис. 86), с помощью питающей пары цилиндров 2 подводят к камере термофиксации 3, пропускают через нее и заправляют в канал вращающегося с большой скоростью трубчатого выюрка 4 ложной крутки.

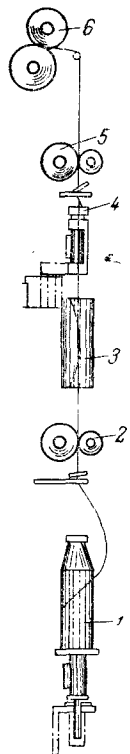


Рис. 86. Схема получения объемной нити:
1—паковка; 2—питающие цилиндры; 3—камера термофиксации; 4—выюрка; 5—диски; 6—приемное устройство.

Вытягивание нитей для получения штапельного полипропиленового волокна

Штапельное пропиленовое волокно получают так же, как другие волокна, сформованные из расплава полимера. Как известно, существует два способа вытягивания нитей для получения штапельного волокна: соединение отдельных невытянутых нитей

После выхода из выюрка нить с помощью отводящей пары дисков 5 передают на приемное устройство 6, где наматывают на бобину. По обоим концам вращающегося выюрка на нити образуются витки ложного кручения. Крученая нить находится между выюрком и питающей парой дисков, т. е. там, где установлена камера термофиксации.

Вследствие термопластичности полипропиленового волокна все деформации, вызванные этой круткой, оказываются термически зафиксированными во время движения нити вдоль камеры. Охлажденная нить, выходящая с противоположной стороны выюрка, раскручивается. При этом все ранее полученные и зафиксированные деформации развиваются в обратном направлении. В результате полученных деформаций нить приобретает высокообъемную структуру и эластичность. Такая нить статически не уравновешена, поэтому ее тростят с другой нитью, скрученной при вращении выюрка в противоположном направлении.

в общий жгут с последующим его вытягиванием в среде пара или горячего воздуха или вытягивание нити на горячей поверхности, аналогично тому, как это производится при вытягивании филаментных нитей низких номеров с последующим соединением их в общий жгут. Способ получения жгута из невытянутых нитей проще, чем способ получения жгута из вытянутых нитей, с точки зрения аппаратного оформления процесса, но путем вытягивания отдельных нитей на горячей поверхности можно получить штапельное волокно более равномерное не только по номеру, но и по физико-механическим свойствам.

Схема получения штапельного волокна представлена на рис. 87. Жгут образуется на шпулярнике 1. Вытягивание жгута производится в камере при 120—130 °С в среде нагретого воздуха или перегретого пара.

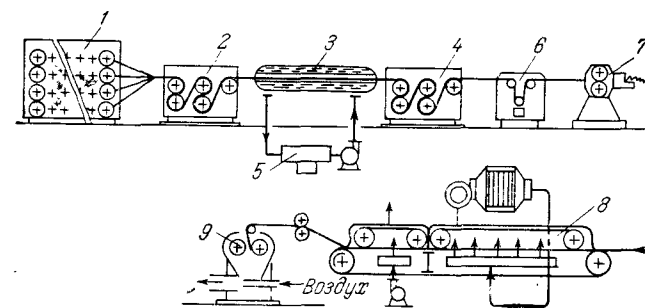


Рис. 87. Схема получения полипропиленового штапельного волокна:

1—шпулярник; 2, 4—вытяжные станы; 3—нагревательная камера; 5—нагреватель теплоносителя; 6—компенсатор натяжения; 7—машина для гофрирования жгута; 8—машина для термофиксации; 9—резательная машина.

Жгут вытягивается между вытяжными станами 2 и 4; отношение скоростей вращения станом определяет степень вытягивания. Между вытяжными станами находится нагревательная камера 3. После вытягивания жгут, проходя через компенсатор натяжения 6, поступает на гофрировочную машину 7 для придания извитости и повышения тем самым сцепляемости волокна при последующей текстильной переработке.

Для устранения усадки и выравнивания возникшего в вытянутом волокне напряжения жгут после гофрировки подвергают термической обработке при 120—130 °С горячим воздухом или паром.

Термообработка жгута производится в секции машины для термофиксации 8, после чего жгут поступает на резку. Резка

жгута осуществляется на машине 9, аналогичной по конструкции машинам, применяемым для этой цели в производстве других химических волокон.

Разрезанное на штапельки различной длины (в зависимости от условий последующей переработки) волокно подается на упаковку. Прочность штапельного волокна¹⁷ составляет до 45 ркм и относительное удлинение 60—200%.

Вытягивание моноволокна

Упрочнение моноволокна из полиолефинов производится на агрегате, на котором получают волокно (см. стр. 163). Полиэтиленовое моноволокно обычно вытягивается в горячей воде при 100°C; полипропиленовое моноволокно — при 105—130°C в среде перегретого пара или воздуха. Термофиксация волокна проводится на том же агрегате.

Таким образом, из полиолефинов можно получить моноволокно, филаментные нити обычной и повышенной прочности, штапельное волокно для переработки в смеси с шерстью и хлопком и объемную пряжу.

* * *

Несмотря на то, что полиолефиновые волокна обладают ценными физико-механическими свойствами, им присущи недостатки, ограничивающие их применение в народном хозяйстве. К числу этих недостатков относятся: плохое сродство к красителям, низкая гидрофильность, ползучесть и некоторые другие.

Вопросам устранения недостатков полиолефиновых волокон путем их модификации посвящена гл. VII.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sasgurik R., Hoshino S., Stain R., J. Appl. Phys., 35, 47 (1964); Громов А. Е., Слуцкер А. И., в сб. «Карбоцепные высокомолекулярные соединения», Изд. АН СССР, 1963, стр. 247; Журков С. Н., Мясников Л. П., Слуцкер А. И., Высокомол. соед., 7, 1041 (1965).
2. Зверев М. П., Костина Т. Ф., Половихина Л. А., Хим. волокна, № 4, 2 (1965).
3. Richard K., Gaube K., Kunststoffe, 46, 262 (1956).
4. Jones R., Voske P., Ind. Eng. Chem., 48, 1155 (1956).
5. Слехтер В., Химия и технология полимеров, № 9, 15 (1959).
6. Matthews J., Peiser H., Richards R., Acta Cryst., 2, 85 (1949).
7. Банн Ч., Волокна из синтетических полимеров, под ред. Хилла Р., Издатинлат, 1957, стр. 268.
8. McCall D., Slichter W., J. Polymer Sci., 26, 171 (1957).

9. Каргин В. А., Соколова Т. И., Рапопорт-Молодцова Н. Я., Высокомол. соед., 6, № 9, 1559 (1964).
10. Дячик И., Ямбрих М., Ковач Я., Хим. волокна, № 4, 2 (1964).
11. Андриченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Зубов Ю. А., Конкин А. А., Цванкин Д. Я., Высокомол. соед., 7, 2131 (1965).
12. Журков С. Н., Нарзулаев Б. Н., ЖТФ, 23, 1677 (1953).
13. Журков С. Н., Томашевский Э. Е., ЖТФ, 25, 66 (1955).
14. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомол. соед., 3, 441, 450 (1961).
15. Compustella M., Goepp A., Bertinotti F., Angew. Chem., 74, 619 (1962).
16. Селихова В. И., Маркова Г. С., Каргин В. А., Высокомол. соед., 6, 1132 (1964).
17. Натта Д., Коен А., Бертинетти Ф., Креспи Д., Химия и технология полимеров, № 11, 13 (1964).
18. Дружинина Т. В., Андриченко Ю. Д., Конкин А. А., Роговин З. А., Хим. волокна, № 3, 15 (1963).
19. Клименков В. С., Зверев М. П., Груздев В. А., Бондаренко В. М., Мичурина Г. А., Хим. волокна, № 4, 4 (1959).
20. Клименков В. С., Каргин В. А., Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, вып. 3, Изд. АН СССР, 1955, стр. 46.
21. Зверев М. П., Клименков В. С., Высокомол. соед., 1, 158 (1959).
22. Ivett R., Amer. Dyestuff Reporter, 54, № 6, 42 (1965).
23. Зубов Ю. А., Цванкин Д. Я., Высокомол. соед., 6, 2131 (1964).
24. Зверев М. П., Хим. волокна, № 3, 78 (1964).
25. Зверев М. П., Клименков В. С., Костина Т. Ф., Высокомол. соед., 2, 1620 (1960).
26. Пат. США 3048467, 7/VIII 1962.
27. Англ. пат. 931642, 17/VII 1963.
28. Erglich V., Text. Res. J., 29, 679 (1960).
29. Text. Mercury Internat., 150, № 3904, 9 (1964).

СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

Свойства полиолефиновых волокон

Свойства волокон определяются главным образом химической природой и физической структурой полимера (см. гл. I), а также макроструктурой волокна.

Первичными элементами структуры полимера являются макромолекулы с различным молекулярным весом (или степенью полимеризации — СП).

На примере многих волокнообразующих полимеров было показано, что с увеличением молекулярного веса полимера улучшаются механические свойства волокна. Для каждого типа полимера существует минимальное значение СП, ниже которого начинается резкое ухудшение механических свойств волокна; о верхнем пределе значения СП имеются разноречивые мнения. По данным ранних работ, при достижении определенного значения СП, характерного для каждого полимера, дальнейшее его увеличение мало сказывается на прочности волокна. В последние годы ряд исследователей высказывают мнение, что механические свойства волокна непрерывно улучшаются с увеличением СП полимера. Известно, что с увеличением СП повышается вязкость растворов и расплавов полимеров и затрудняется их переработка в волокно, особенно на стадии формования. Поэтому для переработки в волокна целесообразно использовать полимеры с СП от 350 до 2000.

Обычно для гетероцепных полимеров оптимальное значение СП ниже, чем для карбоцепных полимеров. Влияние молекулярного веса на условия переработки полимера и свойства полипропиленового волокна описано в гл. IV и V.

Полимеры характеризуются молекулярной полидисперсностью, роль и значение которой изучены недостаточно. Наиболее полные исследования проведены с целлюлозой. Во многих работах показано, что наличие низкомолекулярных фракций отрицательно сказывается на механических и особенно усталостных показателях вязкого волокна. Особенно четко эта закономерность проявляется при производстве высокопрочного корда. Влияние молекулярной полидисперсности на механические свойства полиолефиновых волокон почти не исследовалось. Отчасти

это объясняется трудностями фракционирования полиолефинов. В работе¹ отмечается, что из полипропилена с узким молекулярным распределением получаются волокна с несколько лучшими механическими свойствами.

Большую роль играет также строение макромолекул. Нарушение регулярности расположения элементарных звеньев или заместителей в макромолекуле затрудняет образование надмолекулярных структур (кристаллизацию), которые оказывают непосредственное влияние на свойства волокна. Влияние этого фактора особенно наглядно показано на примере стереорегулярного полипропилена и линейного полиэтилена.

На первом этапе изучения взаимосвязи между структурой и свойствами волокна большое значение придавалось ориентации макромолекул вдоль оси волокна. По мере увеличения ориентации повышается однородность материала, уменьшается расстояние между макромолекулами и возрастает межмолекулярное взаимодействие. Однако исследования последних лет показали, что исходя только из этих представлений нельзя объяснить многообразие физико-механических свойств полимерных материалов.

Наряду с молекулярными структурами к одному из решающих факторов, определяющих свойства полимеров и волокон, относятся надмолекулярные структурные образования. На основании современных представлений, в реальных кристаллических и аморфных полимерах содержатся надмолекулярные образования. Полимеры, как правило, представляют собой структурно неоднородные системы, состоящие из областей с упорядоченным и беспорядочным расположением макромолекул. Надмолекулярные структурные образования обычно подразделяются на первичные и вторичные элементы структуры. Первичные структурные элементы образуются в результате строго закономерного расположения макромолекул относительно друг друга. Для кристаллических полимеров к подобным элементам структуры относятся кристаллы, а для аморфных полимеров — макрофибриллы или пачки самых разнообразных форм и размеров. Размеры первичных структурных элементов составляют около 100 Å. Эти структурные образования по размеру меньше макромолекул², длина которых для обычных волокнообразующих полимеров составляет до 10000 Å. Вторичные структурные элементы образуются из первичных структур. К ним относятся сферолиты и макрофибриллы. В кристаллических полимерах имеются кристаллические и аморфные области. В аморфных полимерах надмолекулярные образования не содержат кристаллических образований, но тем не менее по степени упорядоченности макромолекул они являются структурно неоднородными.

Вторичные структурные элементы (сферолиты, макрофибриллы) по размерам значительно превосходят первичные и могут достигать величины нескольких миллиметров. Макрофибриллы имеют обычно асимметричную форму — большую длину и относительно небольшую толщину. Сферолиты, как это следует из названия, приближаются к сферической форме. Сферолиты образуются при медленном охлаждении расплавов полимеров. Для волокон, как правило, характерна фибриллярная структура. К сожалению, строение первичных и вторичных структурных образований мало изучено. В ряде обзорных статей рассматривается структура полимера и делаются попытки увязать структуру с механическими свойствами полимеров². Большинство исследователей считают, что механические свойства волокон определяются соотношением между кристаллической (упорядоченной) и аморфной (неупорядоченной) структурами, размерами надмолекулярных образований и ориентацией элементов структуры вдоль оси волокна.

На механические свойства волокна оказывает также большое влияние их макроструктура, которая характеризуется неоднородностью по поперечному срезу волокон, наличием пор и трещин, а также неоднородностью каждого волокна. Изучение макронеоднородности волокон было начато гораздо раньше, чем изучение физической структуры полимера; это объясняется доступностью и простотой применяемых для этих целей микроскопических методов исследования. Многие волокна по поперечному срезу являются структурно неоднородными³ и состоят из оболочки (внешний слой) и сердцевины (внутренний слой), которые отличаются по физическим и механическим свойствам. Такое деление на оболочку и сердцевину только в первом приближении характеризует макронеоднородность волокна. Электронномикроскопические исследования ультратонких срезов и реплик показали, что волокна имеют сложное строение⁴ наподобие колец Лезиганга.

Макроструктурная неоднородность присуща волокнам, сформированным из растворов и расплавов полимеров, и обусловлена различными условиями массо- и теплообмена внешних и внутренних слоев формирующегося волокна, а также одновременным протеканием химических процессов, если таковые имеют место, по поперечному сечению волокна.

Одним из видов неоднородностей является наличие в волокнах пор или макропустот, которых особенно много в вязких волокнах. В синтетических волокнах, сформированных преимущественно из расплавов, макропор сравнительно мало. При наличии пор уменьшается истинное сечение по сравнению с монолитным волокном; к тому же при приложении внешнего усилия в порах

могут возникать более высокие напряжения, приводящие к преждевременному разрушению материала.

Получение строго однородного монолитного волокна не представляется возможным. Реальные волокна отличаются по диаметру, а также наличием в них различных включений и макродефектов. Вследствие неодинаковых условий формования отдельные волокна по прочности могут отличаться в 2—4 раза⁵. Вот почему для получения волокна с определенными свойствами необходимо процесс формования проводить в стандартных условиях и строго выдерживать параметры формования.

Физико-химические свойства волокон, в том числе термостойкость, определяются преимущественно химическим составом полимера. Присутствие в основной цепи гетероатомов, реакционноспособных групп или подвижных атомов снижает химическую стойкость волокна. Наличие гидрофильных групп приводит к повышению гигроскопичности и снижению электроизоляционных характеристик. Увеличение степени кристалличности полимера и ориентации макромолекул вызывает некоторое уменьшение гигроскопичности и повышение химической стойкости.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

Характерной особенностью полиолефиновых волокон является их малая по сравнению с другими волокнами плотность (меньше единицы). Сочетание малой плотности и высокой прочности создает условия для изготовления из этих волокон легких и прочных изделий.

Физические свойства полиолефиновых волокон приведены в табл. 45.

Как видно из табл. 45, кристалличность полиэтиленового волокна из линейного полимера и полипропиленового волокна составляет 50—70%. Полиэтиленовое волокно из полимера разветвленной структуры характеризуется более низким содержанием кристаллической фракции. С увеличением степени кристалличности несколько возрастает плотность волокна.

К недостаткам полиэтиленового волокна относится низкая температура размягчения и плавления. Полипропиленовое волокно по этому показателю выгодно отличается от полиэтиленового, однако температура его плавления также недостаточно высока.

Для полиолефиновых волокон характерна низкая, близкая к нулю гигроскопичность. Поэтому они практически не теряют

ТАБЛИЦА 45

Физические свойства полиолефиновых волокон^{1,6}

Характеристики	Волокно					из СЭП*
	из полиэтилена высокого давления (ПВД)	из полиэтилена низкого давления (ПНД)	из полипропилена	из стереорегулярного полистирола	из поли-4-метилстирола	
Плотность, г/см ³	0,925	0,95—0,96	0,92	1,08	—	0,93—0,94
Степень кристалличности, %	40—50	55—70	50—70	55	50—60	—
Температура плавления, °С	110	130—132	160—168	235	226	—
Температура размягчения, °С	108	127—130	154—161	228	218	—
Гигроскопичность, %	—	0,1—0,15	0,15	Низкая	Низкая	0,1—0,3

* Сополимер этилена и пропилена.

прочности в мокром состоянии. Вследствие незначительных диэлектрических потерь полиолефиновые волокна могут служить прекрасными электроизоляционными материалами.

Полиолефиновые волокна довольно стойки к органическим растворителям. При обычной температуре они не растворяются в большинстве органических растворителей и только в некоторых набухают. Степень набухания зависит от природы растворителя, температуры и продолжительности воздействия. При высокой температуре полиолефиновые волокна растворяются в ароматических и алифатических углеводородах и их производных.

Полиолефиновые волокна обладают своеобразными физико-механическими свойствами. В ряде случаев отсутствует корреляция между отдельными взаимосвязанными показателями. Особенности физико-механических свойств полиолефиновых волокон всецело определяются степенью кристалличности полимера и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия.

До недавнего времени считали, что из гибкоцепных полимеров, к которым относятся полиолефины, нельзя получить волокна с удовлетворительными механическими свойствами. Обычно к волокнообразующим относили только такие линейные полимеры, в которых содержатся полярные группы, обуславливающие снижение гибкости макромолекул и обеспечивающие интенсивное межмолекулярное взаимодействие. Исследования в области полиолефиновых волокон показали, что из гибкоцепных полимеров можно получить высокопрочные волокна. Одним из факто-

ров, определяющих свойства этих волокон, является степень кристалличности полимера. Именно вследствие высокой кристалличности полиолефиновые волокна обладают высокой прочностью, небольшими разрывными деформациями и имеют характерные кривые на диаграмме напряжение — деформация. Большие модули эластичности высокомолекулярного полиэтиленового волокна обусловлены высокой кристалличностью полимера.

Любой гибкоцепной полимер в области температур, лежащих ниже температуры стеклования, становится жестким и теряет присущие ему большие высокоэластические деформации. Примером может служить натуральный каучук, охлажденный до температуры ниже -70°C . Полиэтилен и полипропилен от типичных каучуков отличаются тем, что температуры кристаллизации их выше 100°C , поэтому при обычных условиях они являются высококристаллическими полимерами и обладают свойствами, присущими волокнообразующим полимерам. При нарушении регулярности цепи, например в результате хлорирования или хлорсульфирования полиэтилена, снижается степень кристалличности и температура плавления полимера и он уже при обычной температуре становится каучукоподобным. Аналогичные изменения свойств наблюдаются для сополимеров этилена и полипропилена при содержании в них более 15% пропилена.

В полиолефинах связи С—С и С—Н мало поляризованы, поэтому межмолекулярное взаимодействие обусловлено ван-дер-ваальсовыми силами, которые невелики. Эти силы вполне достаточны, чтобы создать жесткую кристаллическую структуру полимера при обычной температуре, но они слишком малы, чтобы оказать сопротивление воздействию повышенной температуры и внешним механическим усилиям. Энергия межмолекулярного взаимодействия в полиолефинах составляет всего 1—2 ккал/моль. С этим связана склонность полиолефиновых волокон к течению. При обычной температуре под влиянием напряжений, возникающих при приложении внешних усилий, происходит разрыв межмолекулярных связей, вероятно в первую очередь между кристаллитами, и, как следствие этого, холодное течение (крипп) волокна. По этим же причинам полиэтиленовое волокно обладает низкими эластическими свойствами. Под влиянием напряжения происходит течение полимера, приводящее к накоплению необратимых деформаций.

В связи с лабильной структурой на механические свойства полиолефиновых волокон большое влияние оказывают условия эксперимента, особенно продолжительность испытания волокна. Для полиолефиновых волокон характерно несоответствие одних и тех же величин, полученных на различных приборах.

Для улучшения комплекса физико-механических свойств (особенно теплостойкости и снижения текучести) необходимо повысить межмолекулярное взаимодействие путем образования химических связей.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

Механические свойства полиолефиновых волокон зависят от природы полимера, а также в значительной степени от условий переработки полимера в волокно. К важнейшим показателям, характеризующим механические свойства волокон, относятся: прочность, удлинение, начальный модуль, эластические свойства, устойчивость к многократным деформациям, текучесть под нагрузкой (крипп), усадка при повышенных температурах и др.

В табл. 46, 47, 48 приведены механические свойства полиолефиновых волокон (моноволокна и филаментной нити).

ТАБЛИЦА 46

Свойства полиэтиленового моноволокна¹

Характеристики	Типы волокон			
	алатон	марлекс-5000	хайфлекс	файбер Т
Номер	1450	1420	1330	1410
Прочность, <i>ркм</i>				
в кондиционных условиях	38,5	56,5	43	60
в мокром состоянии	38,5	56,3	43	60
с узелком	36	48,5	33,3	51,1
Удлинение (при разрыве), %	36	18	18	20
Начальный модуль, <i>кгс/мм²</i>	208	670	430	790
Эластическое восстановление после нагрузки, %				
2% от разрывной	94	98	96	99
5% от разрывной	90	94	92	96
Усадка, %				
в кипящей воде	Очень большая	8	10	7
на воздухе при 80 °С	20	3	4	3
на воздухе при 115 °С	Плавится	12	14	10

Прочность полиолефиновых волокон. Из приведенных таблиц видно, что полиолефиновые моноволокна обладают достаточно высокой прочностью. Как и следовало ожидать, волокно алатон, полученное из полиэтилена высокого давления,

ТАБЛИЦА 47

Свойства полипропиленового, полистирольного и поли-4-метилпентилена-1 моноволокон¹

Характеристики	Полипропиленовое волокно			Волокно	
	профакс	файбер РТ	файбер РTV	из стереорегулярного полистирола	из поли-4-метилпентилена-1
Номер	1500— —3000	1500— —3000	1500— —3000	1500— —3000	1500— —3000
Прочность, <i>ркм</i>					
в кондиционных условиях	50,5	68,5	68,5	57,8	56,0
в мокром состоянии	49,5	66,6	—	57,8	55,0
с узелком	42,3	56,8	52,2	25,2	46
Удлинение (при разрыве), %	25	28	21	6,0	11,5
Начальный модуль, <i>кгс/мм²</i>	495	578	650	904	450
Эластическое восстановление после нагрузки, %					
2% от разрывной	98	100	100	94	98
5% от разрывной	92	94	96	83	95
Усадка, %					
в кипящей воде	5	3	3	4	2
на воздухе при 115 °С	2	1,5	1,2	2	1

ТАБЛИЦА 48

Свойства полиолефиновых филаментных нитей⁶

Характеристики	Волокно				
	полипропиленовое	обычное полиэтиленовое	высокомолекулярное полиэтиленовое	из СЭП	капроновое
Номер	50—400	30—300	170—400	50—200	10—600
Прочность, <i>ркм</i>					
в кондиционных условиях	40—70	35—45	50—65	15—50	35—75
в мокром состоянии	40—70	35—45	50—65	15—50	—
в петле (% от исходной)	99,2	98,1	90,0	98,0	107
Удлинение (при разрыве), %	15—40	8—20	4—5	5—30	16—20
Начальный модуль, <i>кгс/мм²</i>	472	379	1580	211	196

по прочности уступает другим типам полиэтиленовых волокон. Прочность полипропиленового моноволокна достигает 70 *ркм*, и по этому показателю оно несколько превосходит полиэтиленовое моноволокно; моноволокна из других полиолефинов (табл. 47) также характеризуются высокой прочностью (56—58 *ркм*).

Филаментные полипропиленовые нити (табл. 48) по прочности (35—70 ркм) не уступают филаментным нитям из широко распространенных синтетических волокон (полиамидные, полиэфирные). Полиэтиленовые филаментные нити незначительно отличаются от полипропиленовых (35—65 ркм). Филаментные нити из СЭП занимают промежуточное положение между полиэтиленовыми и полипропиленовыми филаментными нитями.

Полипропиленовое волокно, сформованное из раствора полимера, не содержащего стабилизатора, по прочности (50—65 ркм) почти не отличается от волокна, полученного формованием из расплава полимера⁷.

Производство полиолефиновых волокон, особенно полипропиленового, начато недавно, и достигнутые результаты по прочности волокон не являются пределом. Фирма «Ай Си Ай» (Англия) получила полипропиленовое волокно улстрон⁸ с прочностью 76,5 ркм. Высказывается также мнение⁹ о возможности повышения прочности полипропиленового волокна до 110 ркм.

Для полиэтиленового волокна фибер Т и полипропиленового волокна фибер РТВ (табл. 46, 47) характерен повышенный, по сравнению с другими волокнами, молекулярный вес полимера, а также узкая кривая распределения по молекулярным весам. Оба эти фактора способствуют повышению прочности и улучшению других показателей волокна.

Удлинение полиолефиновых волокон при разрыве изменяется в довольно широком пределе. Высокомодульное полиэтиленовое волокно характеризуется небольшим удлинением (4—5%), присущим волокнам из очень жестких полимеров; удлинение обычного полиэтиленового волокна и моноволокна составляет 10—25%. Вследствие снижения степени кристалличности полимера волокнам алатон и из СЭП присущи высокие деформации до 35%. Для полипропиленового волокна разрывное удлинение составляет 15—40%; оно, как правило, несколько выше, чем у полиэтиленовых волокон. Моноволокно из изотактического полистирола довольно жесткое (разрывные деформации 5—6%). Такое волокно представляет интерес для некоторых специальных областей применения, например для изготовления армированных пластиков.

Начальный модуль характеризует сопротивляемость волокна внешним механическим воздействием. Чем больше начальный модуль волокна, тем лучше изделия из него сохраняют форму. Этот показатель для некоторых областей техники имеет решающее значение. Начальный модуль волокон не является постоянной величиной и зависит от скорости и величины деформации; поэтому на практике обычно определяется значение модуля при деформациях, равных 1 и 3%. Несмотря на

большую гибкость макромолекул, полиолефиновые волокна характеризуются сравнительно большими начальными модулями, превышающими начальный модуль капронового волокна (табл. 48). В зависимости от условия получения начальный модуль полиэтиленовых моноволокон колеблется в пределах 420—740 кгс/мм², а полипропиленовых моноволокон — в пределах 420—600 кгс/мм². Начальный модуль волокон алатон и волокна из СЭП вследствие пониженной степени кристалличности полимера несколько ниже, чем начальные модули других полиолефиновых волокон.

Необычайно большие начальные модули может иметь полиэтиленовое волокно, названное высокомодульным волокном. По этому показателю полиэтиленовое волокно приближается к вискозному и полиэфирному (из довольно жестких полимеров) и значительно превосходит капроновое волокно (табл. 48).

На рис. 88 приведены кривые напряжение — деформация для полиолефиновых волокон. Кривые для полиэтиленовых волокон характеризуются крутым подъемом (большой tg угла наклона). Для высокомодульного полиэтиленового волокна (кривая 2) зависимость $\epsilon = f(\sigma)$ выражается прямой линией (вплоть до разрыва волокна). Как исключение, в этом случае начальный модуль остается постоянным во всем диапазоне изменения деформаций.

Для обычных полиэтиленового и полипропиленового волокон зависимость $\epsilon = f(\sigma)$ близка к прямой линии (кривые 1 и 4), и только при деформациях, приближающихся к предельным, наблюдается изгиб кривой.

Начальный модуль волокна из СЭП гораздо меньше, чем других полиолефиновых волокон, поэтому кривая, характеризующая зависимость $\epsilon = f(\sigma)$, более пологая.

Основные механические свойства (прочность, удлинение, начальный модуль) полиолефиновых волокон легко можно регулировать в широком диапазоне путем изменения условий формования, вытягивания и терморелаксации волокна. Особен-

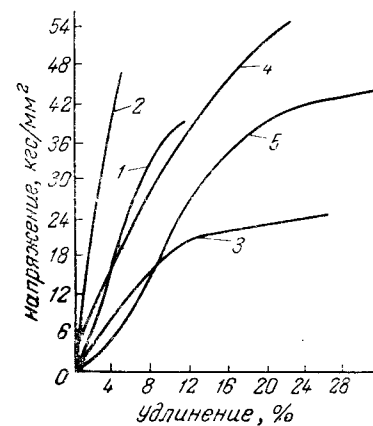


Рис. 88. Кривые напряжение—удлинение для волокон различных типов⁶. 1—обычное полиэтиленовое волокно; 2—высокомодульное полиэтиленовое волокно; 3—волокно из СЭП; 4—полипропиленовое волокно; 5—волокно капрон.

но большое влияние на механические свойства волокна оказывает степень вытягивания (см. гл. V).

Эластические свойства полиолефиновых волокон. Качество текстильных изделий во многом зависит от соотношения обратимых (высокоэластических) и необратимых (остаточных) деформаций, развивающихся в волокне под влиянием приложенного напряжения. Наличие больших остаточных деформаций вызывает долго не исчезающую сминаемость тканей. При применении волокон в технике эластичность волокна играет еще большую роль. В табл. 49 приведены составные части деформаций полиолефиновых волокон, определенные при нагрузке, равной 25% от разрывной (для сравнения приводятся данные для капронового волокна).

ТАБЛИЦА 49

Составные части деформаций
полиолефиновых и капронового волокон^в

Волокно	Деформация к концу нагружения %	Обратимые деформации (в долях от полной деформации)			Необратимые деформации
		быстро исчезающие	медленно исчезающие	сумма обратимых	
Полиэтиленовое обычное	3,5	0,49	0,34	0,83	0,17
высокомодульное	1,9	0,46	0,27	0,73	0,27
Волокно из СЭП	6,3	0,6	0,20	0,8	0,20
Полипропиленовое	6,2	0,77	0,16	0,93	0,07
Капроновое	7,4	0,76	0,14	0,90	0,1

Быстро исчезающая деформация определялась спустя 3 мин после разгрузки нити, медленно исчезающая составная часть деформации — как разность удлинения после разгрузки и отдыха нити. Для полиэтиленовых волокон, особенно высокомодульных, характерны очень большие остаточные деформации (17—27%). Исходя из характера кривой напряжение — деформация и высокой кристалличности полимера, эти волокна должны были иметь небольшие остаточные деформации. В действительности этого не наблюдается.

Низкую эластичность полиэтиленового волокна, видимо, можно объяснить тем, что вследствие склонности полимера к холодному течению во время испытания успевают развиваться необратимые деформации. Из табл. 49 видно, что полипропиленовое волокно обладает хорошими эластическими свойствами, не уступая по этому показателю капроновому волокну. По дан-

ным других исследователей¹⁰, эластичность полипропиленового волокна ниже эластичности полиамидного и почти такая же, как у полиэфирного волокна. На механические свойства волокон, особенно полиолефиновых, склонных к холодному течению, большое влияние оказывают условия испытания.

Томсон¹¹ определял сминаемость полипропиленового и териленового волокон; териленовое волокно, как известно, обладает очень высокой устойчивостью к этому показателю.

Ниже приведены полученные результаты:

Волокно	Восстановление через 1 сек	начальной формы, % через 100 сек
Терилен	83—86	93—96
Полипропиленовое	40—50	90—94

При небольшом времени последствия восстановления начальной формы полипропиленового волокна значительно меньше, чем териленового, но с течением времени это различие почти сглаживается.

Для придания несминаемости тканям из полипропиленового волокна и из смеси его с другими волокнами целесообразно проводить термообработку тканей или волокон при температурах 125—135°C под натяжением¹².

Усталостные свойства и устойчивость к истиранию. С эластичностью связаны усталостные свойства, определяемые в большинстве случаев по числу двойных изгибов,

ТАБЛИЦА 50

Усталостные свойства, устойчивость к истиранию и коэффициент трения полиолефиновых волокон^в

Волокно	Число двойных изгибов до разрушения**	Число циклов истирания до разрушения***	Коэффициент трения****
Полиэтиленовое обычное	483	530	0,165
Полиэтиленовое высокомодульное	302	69	0,149
Волокно из СЭП	1 343	440	0,169
Полипропиленовое	—	58	0,362
Капроновое*	3 134	32 170	0,240

* Приводится для сравнения.

** Испытания волокон первых трех типов проводились при нагрузке 5 кгс/мм², четвертого и пятого — при 12 кгс/мм².

*** Устойчивость к истиранию определялась на приборе, описанном в работе¹³.

**** Коэффициент трения определялся на приборе, описанном в работе¹⁴.

выдерживаемых волокном до разрыва. В табл. 50 приведены данные, полученные на приборе ДП-15 при угле сгиба ±90°. Полиэтиленовое волокно в отличие от капронового характеризуется низкими усталостными свойствами. Полипропиленовое волокно по числу изгибов превосходит капроновое волокно.

По данным ВНИИВ'а при испытании в одинаковых условиях капроновое волокно выдерживает 3000, а полипропиленовое 8000 двойных изгибов до разрушения.

Устойчивость к истиранию имеет большое значение в условиях эксплуатации текстильных изделий. Она зависит от склонности волокон к фибриллированию, или расщеплению вдоль оси волокна. Склонность к фибриллированию в свою очередь зависит от степени кристалличности полимера, ориентации элементов структуры вдоль оси волокна и коэффициента трения. По данным табл. 50, полиэтиленовое волокно по устойчивости к истиранию превосходит полипропиленовое, для которого этот показатель очень низкий. По другим источникам¹⁵ различие в устойчивости к истиранию этих волокон не столь значительно.

Коэффициент трения играет важную роль в процессе переработки волокна и в ряде случаев при эксплуатации текстильных материалов. Полиэтиленовое волокно характеризуется очень низким коэффициентом трения (табл. 50), поэтому на ощупь оно воспринимается, как воскообразное волокно. Вследствие низкого коэффициента трения его целесообразно применять для изготовления обивочных тканей. Коэффициент трения полипропиленового волокна очень высокий, и это является одним из преимуществ полипропиленового волокна перед полиэтиленовым, так как волокно обладает менее выраженными воскообразными свойствами, что открывает более благоприятную перспективу его применения для изготовления товаров широкого потребления, особенно в смеси с другими волокнами.

Текучесть полиолефиновых волокон. При приложении внешнего усилия происходит деформация полиолефиновых волокон, развитие которой можно разделить на две стадии. На первой стадии почти мгновенно с момента приложения внешнего усилия волокно претерпевает деформацию, размеры которой зависят от величины приложенной нагрузки. Процесс растяжения на этом не заканчивается, и на второй стадии под влиянием постоянно действующей нагрузки происходит медленное увеличение деформации. При длительном воздействии внешнего усилия (величина которого значительно меньше величины предельной нагрузки) в результате постепенного увеличения удлинения может произойти разрыв волокна. Это явление, названное текучестью, присуще большинству полимерных материалов и особенно полиолефиновым волокнам (полиэтиленовому), что является существенным недостатком этих волокон.

Текучесть полимеров может быть вызвана изменением конформаций макромолекул или их перемещением друг относи-

тельно друга. За время приложения внешнего усилия макромолекулы не успевают принять равновесных конформаций, соответствующих возникшему в полимере напряжению, поэтому с течением времени происходит выпрямление макромолекул, что внешне проявляется в увеличении удлинения волокна. Это явление известно под названием упругого последействия. При достижении равновесных конформаций макромолекул дальнейшее увеличение удлинения должно прекратиться. Однако в процессе деформации наряду с изменением конформаций макромолекул почти всегда наблюдается взаимное перемещение макромолекул и надмолекулярных агрегатов, т. е. развитие процесса стационарного вязкого течения, приводящего к накоплению необратимых деформаций.

Определяющим фактором, препятствующим развитию течения волокна, является интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Малое межмолекулярное взаимодействие в полиолефиновых волокнах обуславливает их большую склонность к текучести. Аналогичная картина наблюдается для других полимеров (тефлон, силиконы), для которых также характерно небольшое межмолекулярное взаимодействие.

Текучесть полиолефиновых волокон возрастает по мере увеличения приложенного к ним усилия¹⁶. Повышение температуры вызывает увеличение кинетической энергии макромоле-

ТАБЛИЦА 51

Продолжительность (в мин) выдерживания различными волокнами нагрузки до разрыва в зависимости от температуры (нагрузка — в % от исходной прочности)

Волокно	20 °C			50 °C			100 °C		
	75%	50%	25%	75%	50%	25%	75%	50%	25%
Хлопковое . . .	3000	—	—	2700	—	—	1800	—	—
Дакрон	2600	—	—	1900	—	—	1400	—	—
Марлекс-5000 . .	4,2	—	200	—	—	—	—	—	2,4
Алатон	1,5	—	100	—	22	100	—	—	—
Префакс	151	300	—	121	300	—	6	600	—
Полистирольное	300	500	—	191	100	—	16	800	—

кул и тем самым приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия и возрастанию текучести волокна. В табл. 51 приведены данные, характеризующие продолжительность выдерживания нагрузки до разрыва для различных волокон при комнатной и повышенной температурах.

Из табл. 51 видна крайне низкая стабильность формы полиолефиновых волокон под действием нагрузки по сравнению с другими волокнами.

Полипропиленовое волокно меньше подвержено текучести, чем полиэтиленовое волокно. Волокно из неразветвленного полиэтилена высокой кристалличности при нагрузке 20% от разрывной претерпевает непрерывно увеличивающиеся деформации (текучесть), приводящие к разрыву волокна. При нагрузке 40% от разрывной полиэтиленовое волокно разрушается через несколько часов.

Текучесть полипропиленового волокна при этой же нагрузке выражена довольно слабо¹⁵.

В работе¹⁷ исследовалась текучесть полиэтиленового волокна с прочностью 67—85 ркм, при этом авторы пришли к выводу, что развитие деформации во времени подчиняется следующему эмпирическому уравнению:

$$\varepsilon = A\sigma + B(\sigma - \sigma_0)t^n$$

где ε — деформация, %;
 σ — напряжение;
 σ_0 — начальное напряжение;
 t — время, мин;
 A, B, n — постоянные.

Усадка полиолефиновых волокон. Полиэтиленовое волокно характеризуется большой усадкой (6—10%) в кипящей воде.

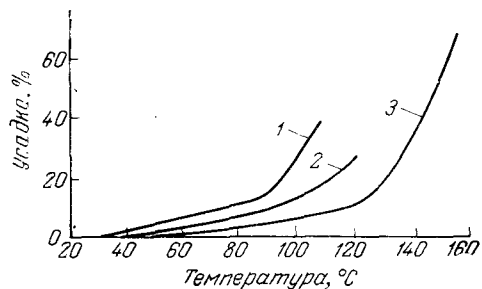


Рис. 89. Зависимость усадки полиолефиновых волокон от температуры:
 1—волокно из СЭП; 2—полиэтиленовое волокно; 3—полипропиленовое волокно.

нагревании на воздухе со скоростью 3—5 град/мин (рис. 89). По величине усадки волокна располагаются в следующий ряд: СЭП > полиэтиленовое > полипропиленовое. Температура ну-

левой прочности в указанных условиях нагревания для полиэтиленового волокна составила 122 °С, а для полипропиленового волокна 160 °С.

ТЕРМО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН (ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ)

Одной из важных характеристик волокон является их устойчивость при повышенных температурах, определяемая теплостойкостью и термостойкостью волокон. Теплостойкость (обратимое изменение механических свойств волокна, подвергнутого действию высоких температур) зависит от интенсивности межмолекулярного взаимодействия и гибкости макромолекул. При повышенной температуре и даже небольших напряжениях происходит разрыв части межмолекулярных связей, вызывающий течение полимера. Возможно, частично происходит также рекристаллизация полимера. При охлаждении волокна восстанавливаются исходная структура и механические свойства волокна.

Теплостойкость полиолефиновых волокон очень низкая (табл. 52, рис. 90). Уже при 40 °С полиэтиленовое волокно теряет 35%, а при 80 °С — до 80% начальной прочности, при этом одновременно резко возрастает удлинение.

С увеличением молекулярного веса полимера (кривая 2, рис. 90) теплостойкость полиэтиленового волокна несколько возрастает. Применение линейного полиэтилена (ПНД) вместо разветвленного полиэтилена (ПВД) способствует улучшению теплостойкости волокна. Из данных табл. 52 видно, что изделия из полиэтиленового волокна можно эксплуатировать только при невысоких температурах. Потери прочности для полипропиленового волокна при повышенных температурах заметно меньше, чем для полиэтиленового, но по сравнению с другими волокнами эти потери все же значительны.

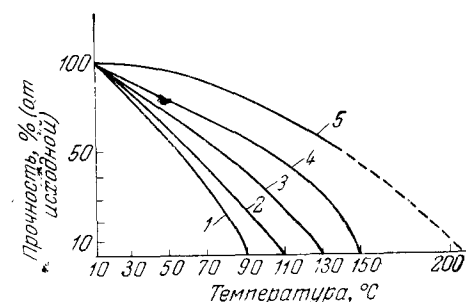


Рис. 90. Зависимость прочности полиолефиновых волокон от температуры¹⁶:

1—волокно из ПВД (низкий молекулярный вес);
 2—волокно из ПВД (высокий молекулярный вес);
 3—волокно из ПНД; 4—волокно из полипропилена;
 5—нейлон.

Изменение прочности и удлинения полиолефиновых волокон при повышенных температурах¹⁸ (в % от исходной)

ТАБЛИЦА 52

Характеристики	Полиэтиленовое волокно		Полипропиленовое волокно	
	потери прочности	изменение удлинения	потери прочности	изменение удлинения
Термостойкость (после прогрева в течение 24 ч) при температурах, °С				
60	-0,4	-4,7	-13,5	-10,0
80	+0,98	-3,6	-12,0	-9,6
100	-0,99	-4,1	—	—
Теплостойкость при температурах, °С				
40	-44,6	+62,3	-15,1	+2,0
60	-50,1	+167,3	-34,6	+17,0
80	-81,4	+239,2	-50,0	+36,0

Уменьшение прочности при повышении температуры сопровождается увеличением удлинения полиолефиновых волокон и резким уменьшением начального модуля полиэтиленового волокна (табл. 53); это также относится к высокомолекулярному волокну.

ТАБЛИЦА 53

Влияние температуры на начальный модуль волокон¹ (в кгс/мм²)

Волокно	Температура, °С			
	20	50	100	150
Алатон	230	160	—	—
Марлекс-5000	650	420	60	—
Хайфлекс	600	400	50	—
Профакс	500	470	290	40
Найлон	410	430	390	390
Дакрон	950	950	950	860
Хлопок	880	820	820	750

Из табл. 53 видно, что начальный модуль полипропиленового волокна изменяется в меньшей степени, чем начальный модуль полиэтиленового волокна, поэтому даже при относительно высокой температуре (100°С) начальный модуль полипропиленового волокна только незначительно отличается от начального модуля найлона. Сминаемость изделий из полити-

ленового волокна увеличивается вследствие возрастания удлинения, снижения начального модуля и увеличения текучести при повышенных температурах.

Повышение теплостойкости и снижение текучести полиолефиновых, особенно полиэтиленовых волокон, открыло бы возможности для применения волокон этой группы в технике, так как по стоимости с ними не может конкурировать ни одно из известных волокон.

Исследования по повышению теплостойкости и снижению текучести полиолефиновых волокон проводятся в трех направлениях:

а) Образование межмолекулярных химических связей. В полиолефинах не содержится реакционно-способных функциональных групп, поэтому применение для этих целей химических методов исключается.

К наиболее перспективным методам структурирования относится радиационное облучение (см. гл. VII), которое начинает применяться для повышения теплостойкости литевых изделий из полиэтилена, или облучение ультрафиолетовыми лучами в присутствии сенсibilизаторов.

б) Введение в полимер усиливающих наполнителей. Этот метод не является радикальным средством, но привлекает своей простотой и создает возможность заметно улучшить теплостойкость и другие механические свойства волокна. В табл. 54 приведены данные для обычного полипропиленового волокна фибер РТ и фибер РТВ, полученного из полимера, содержащего в качестве наполнителя 5% SiO₂, а также перлонового (для сравнения).

Из табл. 54 видно, что при введении наполнителя теплостойкость полипропиленового волокна повышается.

в) Прививки к полиолефиновым волокнам теплостойких полимеров. Изучение влияния боковых привитых цепей на свойства полиолефиновых волокон начато недавно, и пока еще в литературе имеются противоречивые данные. По Марку и Атласу¹, прививка к полипропиленовому волокну 15—20% полиакриловой кислоты (ПАК) или полиакрилонитрила (ПАН) способствует повышению температуры размягчения до 200°С, увеличению начального модуля и улучшению стойкости модифицированного волокна. На улучшение тепловых характеристик модифицированных волокон указывает также в работе¹⁹. По данным других исследователей²⁰, боковые цепи не оказывают влияния на теплостойкость полипропиленового волокна.

Большое значение для полиолефиновых волокон приобретает морозостойкость в связи с использованием их для изго-

товления рыболовных сетей и канатов. Температура хрупкости полиэтиленового волокна довольно низкая (около -100°C). Для полипропиленового волокна, по имеющимся данным, она зависит от степени ориентации волокна¹⁵. Неориентированное полипропиленовое волокно становится хрупким при $+18^{\circ}\text{C}$, но

ТАБЛИЦА 54

Влияние наполнителя на теплостойкость полипропиленового волокна¹

Характеристики	Волокно		
	файбер РТ	файбер РТВ	перлон
Прочность, <i>ркм</i>			
в кондиционных условиях	68,2	68,2	40,5—67
при 50°C	64,0	65,0	40,5—67
при 100°C	57,0	61,0	Снижается
Продолжительность выдержки, <i>мин</i>			на 10%
при 25°C и нагрузке, %			
от разрывной			
75	30	45	800
50	3000	∞	∞
25	∞	∞	∞
при 100°C и нагрузке, % от раз-			
рывной			
75	12	18	60
50	1200	1800	3000
25	∞	∞	∞

по мере ориентации температура хрупкости понижается. Работоспособность полипропиленового волокна достаточно высокая при -20°C , а ориентированные пленки сохраняют эластичность до температуры -70°C .

По данным М. П. Зверева и Т. Ф. Костиной, на температуру хрупкости полипропиленового волокна существенное влияние оказывает его диаметр.

Ниже приводятся данные о зависимости температуры хрупкости от диаметра моноволокна:

Диаметр моно-							
волокна, <i>мм</i> .	1,70	0,80	0,55	0,45	0,40		0,30
Температура							
хрупкости, $^{\circ}\text{C}$	0	-10	-30	-40	-50	Ниже	-76

Для филаментной нити, имеющей диаметр 10—50 *мк*, температура хрупкости ниже -76°C .

Термостойкость (необратимые изменения механических свойств волокна, подвергнутого действию высокой температуры) определяется степенью деструкции полимера и агрессив-

ностью окружающей среды. Термостойкость волокон в среде инертного газа, в вакууме или в атмосфере, защищенной от непосредственного воздействия кислорода воздуха, гораздо выше, чем термостойкость на воздухе.

Полиэтилен устойчив к действию окислителей, поэтому термостойкость полиэтиленового волокна высокая. При воздействии температуры 100°C в течение 24 *ч* на воздухе прочность полиэтиленового волокна почти не изменяется (табл. 52). Наличие в полипропилене подвижного атома водорода приводит к заметной окислительной деструкции полимера при повышенной температуре и, как следствие, к необратимой потере прочности волокна. При прогреве полипропиленового волокна на воздухе в течение 30 *мин* при 60, 100 и 120°C потери прочности волокна составляют 4, 11 и 21% соответственно²¹.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

Стойкость к ультрафиолетовым лучам. При оценке практической пригодности волокон существенное значение приобретает их стойкость к ультрафиолетовым лучам. Этот показатель особенно важен для полиолефиновых волокон, которые, по видимому, найдут широкое применение для технических целей (изготовления рыболовных сетей и канатов). Вследствие деструкции полимера под влиянием ультрафиолетовых лучей снижаются прочность и удлинение волокна.

Для ускорения испытаний полиолефиновые волокна подвергаются облучению ультрафиолетовыми лучами; полученные результаты испытаний достаточно хорошо коррелируются с поведением волокон в условиях эксплуатации. По данным Эрлиха¹⁵, потери прочности тканей из полиэтиленового волокна под влиянием солнечной радиации в районе Южной Флориды в течение года эквивалентны снижению прочности этих тканей при облучении их в лабораторных условиях в течение 1000 *ч*.

Результаты облучения полиолефиновых волокон лампой ПРК-2 в течение 20 *ч* при 30°C приведены в табл. 55.

Из табл. 55 видно, что по стойкости к ультрафиолетовым лучам полиэтиленовое волокно превосходит полипропиленовое. Значительное снижение прочности полипропиленового волокна связано с более интенсивной окислительной деструкцией полимера вследствие наличия подвижного атома водорода при третичном атоме углерода. По этой же причине снижается устойчивость к облучению ультрафиолетовыми лучами волокна из сополимера этилена и пропилена (СЭП). При облучении полиэтиленового волокна разветвленной структуры снижение

прочности проявляется в большей степени, чем снижение прочности волокна из линейного полиэтилена.

ТАБЛИЦА 55

Уменьшение прочности и удлинения волокон под влиянием ультрафиолетовых лучей¹⁸ (в % от исходной величины)

Волокно	Прочность	Удлинение
Полиэтиленовое	19—29	23—34
Волокно из СЭП	38	46
Полипропиленовое	37	51,5

Для повышения стойкости полиолефиновых волокон к действию ультрафиолетовых лучей целесообразно применять светостабилизаторы в сочетании с красителями (рис. 91 и 92),

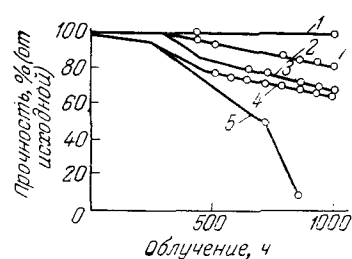


Рис. 91. Изменение прочности моноволокна из полиэтилена в зависимости от продолжительности облучения и применяемого пигмента:

1—черное, темно-синее, темно-зеленое (стабилизированное пигментом); 2—красное, зеленое, синее (стабилизированное пигментом); 3—желтое (стабилизированное пигментом); 4—белое (стабилизированное пигментом); 5—желтое (нестабилизированное пигментом).

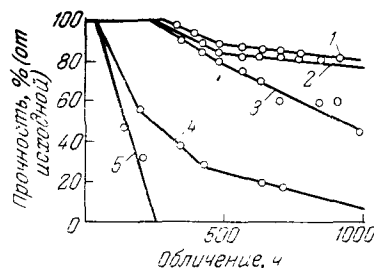


Рис. 92. Изменение прочности моноволокна из полипропилена в зависимости от продолжительности облучения и применяемого пигмента:

1—голубое (стабилизированное пигментом); 2—белое, желтое (стабилизированное пигментом); 3—неокрашенное (стабилизированное пигментом); 4—желтое (нестабилизированное пигментом); 5—неокрашенное (нестабилизированное).

усиливающими действие стабилизаторов; это дает возможность выпускать окрашенное волокно, обладающее достаточно высокой стойкостью к ультрафиолетовым лучам.

Хемостойкость полиолефиновых волокон. Химический состав полиолефинов обуславливает их низкую реакционную способность. Они достаточно стойки к агрессивным средам — кислотам, щелочам²². Данные об устойчивости полиолефиновых

волокон к кислотам и щелочам приведены в табл. 56. При длительной выдержке в разбавленных и концентрированных растворах H_2SO_4 , HNO_3 и $NaOH$ механические свойства полиолефиновых волокон изменяются незначительно.

Полипропиленовое волокно более чувствительно к действию азотной кислоты, чем полиэтиленовое. Это связано с тем, что HNO_3 является довольно сильным окислителем, при действии которого происходит окислительная деструкция полимера.

ТАБЛИЦА 56

Влияние различных агрессивных сред на прочность и удлинение полиолефиновых волокон¹⁸ (исходные значения приняты за 100%)

Концентрация %	Продолжительность выдержки ч	Температура, °C	Полиэтиленовое волокно		Полипропиленовое волокно	
			прочность	удлинение	прочность	удлинение

NaOH

18	10	20	97,2	89,0	93,6	101,0
18	10	50	96,5	101,3	89,2	84,2
18	100	20	104,0	89,5	103,8	105,9
40	10	20	98,0	94,5	92,8	80,1
40	10	50	100,0	93,2	97,8	101,2
40	100	20	109,0	89,0	93,4	105,4
40	90	100	90,3	145,0	—	—

 H_2SO_4

15	10	20	105,0	94,0	102,0	105,4
15	10	50	97,0	96,0	87,0	90,0
15	100	20	106,0	90,5	108,8	102,0
80	10	20	99,5	87,7	95,0	99,0
80	100	20	104,6	80,0	99,2	101,4

 HNO_3

15	10	20	108,0	79,5	102,5	105,4
15	10	50	104,5	96,0	103,0	99,0
15	100	20	103,0	87,7	103,9	99,0
60	10	20	107,6	79,5	99,6	105,0
60	100	20	107,5	82,3	86,0	104,8
100	100	20	74,5	57,9	—	—

В 60%-ной HNO_3 при выдержке в течение 100 ч потеря прочности полипропиленового волокна составляет 14%, тогда как прочность полиэтиленового волокна в этих условиях практически не изменяется.

Кислород воздуха (гл. II) при повышенной температуре окисляет полипропиленовое волокно. Другие более сильные окислители вызывают еще более заметную деструкцию волокна. Полиэтиленовое волокно стойко к действию окислителей.

Из других свойств полиолефиновых волокон следует отметить их стойкость к действию микроорганизмов, т. е. иначе говоря, они, как и другие синтетические волокна, не подвергаются гниению. Полиэтиленовое волокно относительно устойчиво к радиационному облучению.

Крашение полиолефиновых волокон

В связи с низкой гигроскопичностью и химической инертностью крашение полиолефиновых волокон представляет значительные трудности. Крашение полиолефиновых волокон может быть осуществлено различными способами: крашение в массе (совмещение процесса формования и крашения волокна); крашение готовых волокон красителями специальных марок; предварительная модификация волокон для облегчения последующего крашения. Ниже в общем виде рассматриваются наметившиеся пути решения этой задачи.

Крашение волокон в массе применяется в промышленности синтетических волокон при производстве полиамидного и полиэфирного волокон. Красители должны обладать высокой термостойкостью. По данным В. И. Майбороды и сотр.²³, для крашения капронового и лавсанового волокон в массе можно применять сравнительно широкий ассортимент красителей. При производстве окрашенного в массе волокна несколько затрудняется процесс формования, так как увеличивается засоряемость фильера, особенно если краситель не растворяется в полимере (в этом случае для предотвращения засорения фильера краситель должен обладать высокой степенью дисперсности). До недавнего времени на практике наиболее часто применялось крашение полиэтиленового моноволокна в массе²⁴. Полипропиленовое волокно, окрашенное в массе, выпускается фирмой «Монтекатини»²⁵ и фирмой²⁶ «Геркулес Паудер К°». При этом методе крашения обычно на предприятия поступает окрашенный полимер. Крашение полимера можно проводить и на заводе химического волокна. Для этого к неокрашенному гранулированному полимеру добавляют краситель и повторно гранулируют полимер, пропуская его через шнек. Такой метод крашения полимера нельзя признать рациональным.

При крашении в массе не удается подобрать широкую гамму цветов для окраски волокна и получить ткани с разнообразными рисунками.

Основная масса текстильных материалов окрашивается в виде волокна или тканей. Опыт, накопленный при крашении других гидрофобных синтетических волокон (полиэфирного, полиакрилонитрильного), был использован при изготовлении окрашенных полиолефиновых волокон.

Проблема крашения гидрофобных волокон решается подбором специальных красителей, в некоторых случаях специальной подготовкой волокна, обеспечивающей проникновение в него красителя, и, наконец, осуществлением операции крашения в специальных условиях, отличающихся от условий крашения гидрофильных волокон.

Для полиолефиновых волокон предложена группа красителей (26 цветов), выпускаемых на рынок под названием мейфон. На обычном оборудовании волокно окрашивается в различные цвета от мягких до глубоких тонов²⁷. Фирмы «Аллайд кемикал» (Канада, США)^{28, 29}, Ай Си Ай (Англия)²⁹ и др. также выпускают красители для крашения полиолефиновых волокон.

Создан интересный новый класс красителей, которые растворяются в парафиновых углеводородах при 60—100°С. При контакте этих красителей с волокном в нагретом состоянии краситель легко диффундирует в волокно, обеспечивая тем самым хорошее его окрашивание³⁰.

Для облегчения крашения рекомендуется в полимер перед формованием вводить различные добавки, в частности 5—15% эпоксидных смол³¹ и некоторые металлы³².

Предложен метод, основанный на создании многочисленных трещин на поверхности волокна, способствующих сорбции красителей¹. Трещины образуются в процессе вытягивания волокна в присутствии спиртов, кетонов, амидов и других веществ, а также внесением в полимер 0,1—0,2% веществ, которые способствуют возникновению большого числа пор при формовании волокна, превращающихся при вытяжке в мелкие трещины. Несмотря на оригинальность, вряд ли этот метод может иметь практическое применение.

В патентной литературе предлагается для облегчения крашения полиолефиновые волокна предварительно обрабатывать различными реагентами, например хлорсульфоновой кислотой, четыреххлористым углеродом³³, двуокисью азота³⁴, галогенидами металлов³⁵ и др. Однако едва ли возможно применение этих методов на практике.

Модификация полиолефиновых волокон, основанная на получении привитых сополимеров, относится к одному из перспективных направлений получения легко окрашиваемых волокон. В привитых сополимерах могут содержаться функциональные группы, обладающие кислыми или основными свойствами.

ми (см. гл. VII). Полученные из таких сополимеров волокна легко окрашиваются кислыми или основными красителями. Однако практическое применение этого метода связано с большими затратами времени на предварительную активацию полимера и проведение реакции привитой полимеризации; при этом значительно удлиняется технологический процесс получения волокна.

Предварительная активация волокна путем радиационного облучения связана с необходимостью создания условий, обеспечивающих безопасность работы обслуживающего персонала, и, по-видимому, этот метод является пока еще дорогим.

На заводе фирмы «Монтекатини» предусматривается выпуск модифицированного волокна³⁶. Волокно предварительно окисляется до содержания в нем 0,1% перекисных групп. Затем производится прививка 3-изопропилпиридина и метилметакрилата (соотношение мономеров в исходной смеси 1:1). Прививка проводится при 70°C в течение 7 ч. Стойкость волокна возрастает на 10%. Модифицированное волокно хорошо окрашивается кислотными, кубовыми, металлсодержащими и другими красителями.

Области применения полиолефиновых волокон

Вопрос о рациональных путях использования полиолефиновых волокон, особенно для товаров широкого потребления, еще не решен, и это является одной из причин, сдерживающих производство этих волокон.

В настоящее время проводятся широкие исследования свойств волокон и определяются области их применения. В информационной литературе сообщается о широком ассортименте изделий, полученных из полиолефиновых, преимущественно из полипропиленовых волокон, но эти изделия, по-видимому, изготавливаются в ограниченном количестве и не получили еще оценки потребителей.

Выявление областей применения нового вида синтетического волокна, как правило, требует длительного времени, которое исчисляется несколькими годами.

Ниже рассматриваются возможные области применения полиолефиновых волокон.

Применение полиолефиновых волокон в технике. Одним из перспективных направлений использования полиолефиновых волокон является производство из них рыболовных сетей³⁷⁻³⁹. Получаемые сети обладают достаточно высокой прочностью,

низкой гигроскопичностью, не подвержены гниению; они легкие (плотность волокна меньше единицы); мало чувствительны (особенно из полиэтиленового волокна) к ультрафиолетовым лучам (светопогоде); сети и снасти из полипропиленового волокна при введении специальных добавок (светостабилизаторов) также достаточно устойчивы к ультрафиолетовым лучам. Низкая теплостойкость волокна в данном случае не играет существенной роли, так как рыболовные сети не эксплуатируются при высоких температурах.

В табл. 57 приведена сравнительная характеристика свойств полипропиленового (улстрон) и других видов синтетических волокон, применяемых для производства рыболовных сетей.

ТАБЛИЦА 57

Характеристика свойств различных синтетических волокон

Характеристики	Неокрашенное волокно			Окрашенное волокно		
	улстрон	найлон	терилен	улстрон	найлон	терилен
Номер	4700	4500	4000	3350	4050	3500
Разрывная нагрузка, кгс	12,2	10,8	10,6	12,5	10,3	10,5
Прочность, рк.м	66	55	45	63	47,6	42,3
Удлинение, %	22,4	18,8	13,4	29,1	30,9	22,2
Разрывная нагрузка в узле в мокром состоянии, кгс	7,4	5,8	6,5	7,3	5,6	5,5

Вполне оправдало себя также применение полиолефиновых, преимущественно полипропиленовых волокон в производстве канатов и других крученых изделий³⁹. Высокая прочность и хорошие эластические свойства полипропиленовых волокон дают возможность изготавливать из них канаты с высокими эксплуатационными показателями.

Для производства канатов широко применяется полиэтиленовое моноволокно³⁷. В табл. 58 приведены характеристики

ТАБЛИЦА 58

Свойства канатов из волокон⁴¹ разных типов

Характеристики	Канаты из волокон					
	улстро-на	поли-этиле-нового	найлона	тери-лена	манилы	сизала
Разрывная нагрузка, т	3,1	2,26	3,68	3,65	1,76	1,5
«Линейная» плотность, кг/м	8,4	8,4	12,3	14,1	13,5	13,5
Удлинение (при нагрузке 25% от разрывной), %	28	21,2	37,6	30,0	15,4	10,0
Разрывная нагрузка (после 120 циклов), т	2,6	—	3,36	,1	—	—

канатов, изготовленных из различных волокон. Наряду с прочностными характеристиками важным показателем для канатов является линейная плотность (вес каната определенной длины).

Канаты из полиолефиновых волокон, особенно полипропиленовых, примерно в 2—3 раза превышают по прочности канаты из манилы и сизаля⁴⁰ и только немногим уступают по этому показателю канатам из нейлона и терилена. Но в отличие от последних они значительно легче, не тонут в воде и поэтому удобны в эксплуатации, а также значительно дешевле. Для предотвращения плавания канатов при трении наружная оплетка делается из полиэфирного волокна.

Полиэтиленовые ткани, обладающие высокой хемостойкостью, можно с успехом использовать для фильтрации агрессивных сред. Из этих тканей можно изготавливать спецодежду, устойчивую к действию кислот и щелочей. Сообщается о применении полиолефиновых волокон в производстве ряда резино-технических изделий, в частности транспортерных лент, для изготовления спортивных сеток и сеток, применяемых в быту³⁹. Прекрасные диэлектрические характеристики открывают благоприятную перспективу применения волокон в качестве электроизоляционных материалов⁴².

Интересной областью применения полиолефиновых волокон является изготовление армированных пластиков, эксплуатируемых при умеренных температурах^{1, 6, 43}. Они выгодно отличаются от подобных материалов, полученных с применением других волокон, своим облегченным весом. Это важно для изготовления частей автомобилей, самолетов, ракет, катеров, яхт и других изделий. Волокнистая основа армированных пластиков должна иметь небольшие разрывные деформации. Этим условиям удовлетворяет высокомодульное полиэтиленовое волокно. Для полистирольного волокна из регулярного полимера производство армированных пластиков, пожалуй, является единственной областью, где его применение оправдано.

В США ведутся исследования по выяснению возможности применения полиолефиновых волокон для изготовления защитной одежды от радиационного излучения⁹.

Эти волокна должны найти широкое применение при производстве тканей, предназначенных для обивки сидений в автобусах и других видах городского транспорта, а также для обивки кресел и различной мебели, устанавливаемой в кинотеатрах и других общественных местах. Вследствие малой гигроскопичности ткани из полиолефиновых волокон легко очищаются от загрязнений.

Рекомендуется использовать технические сукна на основе этих волокон для бумагоделательных машин³⁶.

Большой интерес представляет применение этих волокон для изготовления ионообменных тканей.

Применение полиолефиновых волокон для производства товаров широкого потребления. Пока для производства товаров широкого потребления начинают использовать только полипропиленовое волокно. Полиэтиленовое волокно вследствие ярко выраженных воскообразных свойств и других недостатков для этих целей еще не применяется. Полипропиленовое волокно, так же как и другие волокна, могут перерабатываться в чистом виде и в смеси с другими волокнами. Применение полипропиленового волокна в чистом виде широко рекламируется для изготовления ковров, штор, драпировочных тканей, одеял и других изделий^{27, 36}. Сообщалось также об использовании полипропиленового волокна при изготовлении белья, спортивной одежды, ворсовых и подкладочных тканей и др.³⁶. В трикотажной промышленности оправдало себя применение объемных нитей. Изготовленные в США свитера из такого волокна отличаются объемом; они достаточно теплые и легкие. Высокообъемная пряжа рекомендуется для изготовления чулок, перчаток и тканей.

Вероятно, рационально применение в текстильной промышленности полипропиленового штапельного волокна в смеси с другими, особенно гидрофильными, волокнами (хлопковое, вискозное волокно и натуральная шерсть). Из смеси полипропиленового волокна с хлопком вырабатывается спортивная и форменная одежда, а из смеси с вискозным штапельным волокном (1:1,5) — простыни^{44, 45}. Фирма «Ай Си Ай» из смеси штапельного пропиленового волокна с шерстью (1:1) изготовила одеяла, обладающие хорошими теплоизоляционными свойствами⁴⁶.

Известный интерес представляет перспективная оценка путей использования полипропиленового волокна, выпускаемого фирмой «Элайд кемикал корп» (США). Предполагается, что к 1970 г. спрос на волокно этой фирмы составит 70 тыс. т, из них 27 тыс. т будет использовано для производства ковров, 9 тыс. т для изготовления обивочных тканей; 7—9 тыс. т для изготовления одеял, 6,5 тыс. т в трикотажной промышленности и 4,5 тыс. т для ворсовых и подкладочных тканей⁴⁷.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mark H., Atlas S., Chem. Eng., № 25, 59 (1961).
2. Михайлов Н. В., Хим. волокна, № 1, 7 (1964); Берестнев В. А., Хим. волокна, № 6, 4 (1964).
3. Валько Э., Коллоидно-химические основы текстильной технологии, ч. 1, Гизлегпром, 1940.
4. Kassenbech P., Lewan M., Bull. Inst. de'France, 67, 7 (1957).

5. Bobeth W., Tittelmann W., Faserforschungs, № 7 (1962).
6. Дружинина Т. В. и соотр., Текст. пром., № 6 (1965).
7. Клименков В. С. и соотр., Хим. волокна, № 4, 19 (1959).
8. Hosiery Times, 36, № 407, 81 (1963).
9. Man-Made Text., 39, № 462, 76 (1962).
10. Hearle W., Text. Manufac., № 1043, 439 (1961).
11. Thomson A., Roy J., Inst. Chem., 85, 293 (1961).
12. Skinner's Rec., 36, № 11, 103 (1962).
13. Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Садыкова Ф. Х., Монастырский А. Г., Лабораторный практикум по курсу учения о волокнистых материалах, Гизлегпром, 1952.
14. Кукин Г. Н., Соловьев А. Н., Текстильное материаловедение, ч. II, Изд. легкой инд., 1964.
15. English V., Text. Res. J., 29, 679 (1959).
16. Carey R., Ind. Eng. Chem., 50, 1045 (1958).
17. Мацумото Кацугика, Ито Ваити, Такаба Аянори, Resin Fish. a. Applic., 9, № 3, 371 (1960).
18. Дружинина Т. В., Андриченко Ю. Д., Конкин А. А., Хим. волокна, № 1, 51 (1965).
19. Власов А. В., Михайлов Н. В., Токарева Л. Г., Рафиков С. Р., Цейтлин Б. Л., Глазунов П. Я., Хим. волокна, № 6, 24 (1963).
20. У Жун-жуй, Конкин А. А., Роговин З. А., Хим. волокна, № 6, 14 (1964).
21. Нечаева С. А., Роговин З. А., Хим. волокна, № 1, 10 (1960).
22. Егоров Н. М., Архипова З. К., Хим. наука и пром., 2, № 3, 398 (1957).
23. Майборода В. И. и соотр., Хим. волокна, № 5, 52 (1962); № 4, 2 (1961).
24. Halle A., Fibres a. Plast., 22, № 1, 5 (1961).
25. Text. Mercury Argus, № 3770, 6 (1961).
26. Mod. Text. Mag., 44, № 4, 52 (1963).
27. Am. Text. Rep., 77, № 14, 29 (1963).
28. Can. Text. J., 79, № 14, 49 (1963).
29. Am. Text. Rep., 76, № 49, 38 (1962).
30. Text. World., 112, № 11, 73 (1962).
31. РЖхим., 1961, реф. 5П376.
32. Text. Rec., 80, № 960, 61 (1963).
33. J. Soc. Text. a. Cell. Ind., Japan, 18, № 6 (1962).
34. Англ. пат. 886701.
35. Англ. пат. 876045.
36. Bourdel J., Indust. Text., № 900, 199 (1962).
37. Japan Text. News, 111, № 100, 75 (1963).
38. Chem. Age, № 2251, 291 (1962); Skinner's Rec. Ann. Rev., № 37 (1963).
39. Chem. Eng., 69, № 15, 84 (1962).
40. Am. Text. Rep., 74, № 23, 53 (1960).
41. J. Text. Inst., 53, № 8 (1962).
42. Hearle W., Text. Manufac., № 1043, 439 (1961).
43. Nuss O., Chemiefasern, № 1, 34 (1961).
44. Japan Text. News, № 29, 37 (1962).
45. Skinner's Rec., 36, № 10, 960 (1962).
46. Mod. Text. Mag., 44, № 4, 18 (1963).
47. Text. Rec., 81, № 963, 95 (1963).

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН

Наряду с ценными физико-механическими свойствами полиолефиновые волокна обладают рядом недостатков (см. гл. VI), ограничивающих возможные области их применения. В зависимости от назначения отрицательные свойства волокна в большей или меньшей степени сказываются на качестве готовых изделий. При использовании полиолефиновых волокон для производства текстильных товаров необходимо прежде всего улучшить окрашиваемость и гриф волокна, а также повысить его гигроскопичность; для успешного применения волокон в технике — повысить теплостойкость и уменьшить текучесть.

В связи с благоприятной перспективой развития производства полиолефиновых волокон, особенно полипропиленового волокна, большое значение приобретают методы модификации, позволяющие значительно улучшить физико-механические свойства полиолефиновых волокон и тем самым расширить области их применения, а в ряде случаев получать на их основе волокна новых типов.

К наиболее перспективным направлениям в этой области относятся:

1. Модификация методом привитой полимеризации.
2. Модификация путем образования межмолекулярных химических связей (структурирование).
3. Получение волокон из смесей полимеров.

Модификация методом привитой полимеризации

Методы привитой полимеризации начинают широко применяться для модификации свойств полимерных материалов. Особенно успешно они используются в промышленности пластических масс и при производстве синтетического каучука. При использовании этих методов для модификации свойств химических волокон встречаются трудности, вследствие чего они пока еще находят ограниченное практическое применение. Од-

нако есть все основания полагать, что методы привитой полимеризации найдут широкое применение также в промышленности химических волокон.

Прививку можно осуществить к исходному волокнуобразующему полимеру или к готовому волокну. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Виниловые мономеры привить к полиолефиновым, особенно штапельным, волокнам сравнительно просто, и эта операция может быть совмещена с процессом получения волокна.

Полиолефиновые волокна являются кристаллическими, высокоориентированными системами; ориентация достигается главным образом в результате применения больших ориентационных вытяжек свежеформованного волокна. При осуществлении прививки к готовому волокну привитые компоненты не подвергаются вытягиванию, поэтому они во многих случаях являются аморфными и неориентированными вдоль оси волокна. В связи с этим при большом содержании привитого компонента снижается суммарное содержание кристаллической фракции и степень ориентации волокна. В условиях проведения привитой полимеризации в ряде случаев может происходить частичная дезориентация элементов структуры волокна и, как следствие, некоторое ухудшение механических свойств модифицированного волокна по сравнению с исходным волокном. Если прививку к волокну осуществлять перед вытягиванием и затем подвергать вытягиванию модифицированное волокно, то ориентации будут подвергаться также привитые компоненты, и механические свойства такого волокна должны значительно улучшаться. Однако практическое осуществление прививки таким способом гораздо сложнее. Кроме того, остается неясным влияние привитых компонентов на ориентацию и кристаллизацию (или рекристаллизацию) самих полиолефинов. Исследования в этом направлении не проводились.

При прививке виниловых мономеров к исходному полимеру привитые цепи участвуют в образовании структуры в процессе формования и вытягивания волокна. Формование полиолефиновых волокон протекает при высоких температурах, поэтому выбор мономеров для прививки резко ограничивается (боковые цепи должны обладать достаточной термостойкостью). Трудно предвидеть также влияние боковых цепей на вязкость расплавов полимеров, которая является одной из важных характеристик, определяющих возможность переработки полимера в волокно методом формования из расплава.

Из рассмотренных вариантов модификации наиболее перспективным является способ привитой полимеризации виниловых мономеров к готовому волокну.

Процесс привитой полимеризации часто сопровождается образованием гомополимера (нежелательная примесь в волокне), поэтому реакцию прививки следует проводить в таких условиях, при которых образование гомополимера не происходит или он получается в небольших количествах.

Не менее важна разработка условий проведения реакций, позволяющих регулировать число и размеры боковых цепей и обеспечивающих достаточно хорошую воспроизводимость результатов, а следовательно, получение модифицированного волокна со стандартными показателями.

Прививку следует проводить без применения органических растворителей для мономера, так как в противном случае значительно усложняется аппаратное оформление процесса, возникает необходимость регенерации растворителя; это связано со значительным удорожанием процесса, и практически он становится совершенно неоправданным.

При получении привитых полиолефинов одной из важных стадий является образование макрорадикалов. Различают три метода образования макрорадикалов:

- 1) физическая активация полимера;
- 2) химическая активация полимера;
- 3) реакции передачи цепи.

К физическим воздействиям, вызывающим распад ковалентных связей полимера с образованием макрорадикалов, относится облучение полимера источниками высокой энергии. В процессе формования волокна из расплава протекает термическая деструкция полимера, сопровождающаяся образованием свободных радикалов. При воздействии на полиолефины физических факторов на воздухе одновременно происходит их окисление, при этом совмещаются физическая и химическая активация полимера.

Из химических методов активации наибольший интерес представляет предварительное окисление полипропилена кислородом воздуха или озоном.

Реакции передачи цепи для получения привитых полиолефиновых сополимеров находят ограниченное применение. Среди этих методов следует отметить применение фотосенсибилизаторов.

РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Источники высокой энергии (от 100 эв до 10^7 эв) начинают широко применяться для синтеза, а также модификации свойств высокомолекулярных соединений не только при проведении ис-

следовательских работ, но и в промышленности. В качестве источников излучения используют рентгеновские лучи, γ -лучи, быстрые электроны и нейтроны.

При воздействии на высокомолекулярные соединения источников высокой энергии протекают сложные и еще недостаточно изученные процессы. Независимо от вида энергии первичным химическим актом является распад ковалентной связи с образованием свободных радикалов. В результате отщепления атома водорода или какого-либо другого атома от основной цепи образуется макрорадикал и низкомолекулярный радикал. Дальнейшее направление течения реакции зависит от многих факторов: поглощенной дозы излучения*, природы полимера, среды, в которой происходит облучение (воздух, инертный газ), и др.

При облучении полимера в инертной среде последующие процессы могут протекать в двух направлениях. В результате рекомбинации макрорадикалов происходят межмолекулярные сшивки с образованием полимера сетчатой структуры. Если рекомбинация макрорадикалов подавлена, происходит деструкция полимера по цепному механизму, обусловленная передачей неспаренного электрона по цепи макромолекул.

В облученных полиолефинах возможно наличие двух типов активных центров, которые способны вызывать реакцию полимеризации виниловых мономеров. При облучении в отсутствие кислорода воздуха такими активными центрами являются макро-радикалы. По некоторым данным¹, «замороженные» свободные радикалы, способные вызвать привитую полимеризацию, сохраняются около двух суток после облучения.

При облучении полиолефинов на воздухе одновременно происходят окислительные процессы. Под влиянием ионизирующего излучения молекула кислорода O_2 переходит в \dot{O}_2 , которая, взаимодействуя с макрорадикалом, приводит к образованию перекисных и гидроперекисных групп (гл. II).

Перекиси и гидроперекиси, возникшие в полиолефинах при облучении, по устойчивости мало отличаются от их низкомолекулярных гомологов и при обычных температурах они не разлагаются длительное время. Содержание перекисей в полиолефиновых волокнах, подвергнутых облучению, в течение трех месяцев хранения не изменяется².

* Доза — энергия, поглощенная единицей массы облученного материала; единица дозы любого излучения — рад эквивалентна поглощению 100 эрг одним граммом облученного вещества;

мощность дозы — энергия, поглощенная единицей массы облучаемого материала в единицу времени (рад/время);

радиационно-химический выход (δ) — число атомов или молекул, претерпевших химическое превращение, на каждые 100 эв поглощенной энергии.

Накопление перекисных групп в полиолефинах зависит от мощности дозы и толщины облучаемого полимера. Мощность дозы определяет число возникших макрорадикалов, а толщина образца — продолжительность диффузии кислорода воздуха. При умеренных мощностях дозы и небольшой толщине образца спустя некоторое время после начала облучения количество вновь образующихся и распавшихся перекисей становится одинаковым, т. е. достигается стационарная концентрация перекисей. В случае большой мощности дозы и большой толщины образца кислород не успевает проникнуть внутрь образца, и начинают протекать преимущественно радикальные процессы (рекомбинация, сшивание, деструкция). Часть возникших макрорадикалов не вступает в реакции и сохраняется в «замороженном» состоянии.

Термическое разложение макромолекулярных перекисей (гидроперекисей) при повышенной температуре приводит к образованию макрорадикалов, инициирующих привитую полимеризацию.

Получение привитых полиолефинов и волокон. Привитая полимеризация виниловых мономеров к полиолефинам может быть осуществлена двумя способами:

1. Совместное облучение полимера и мономера.
2. Предварительное облучение (предоблучение) полимера и последующая прививка к нему виниловых мономеров.

В свою очередь предоблучение можно осуществлять на воздухе или в вакууме.

При совместном облучении полимера и мономера, а также предварительном облучении полимера в вакууме привитая полимеризация вызывается макрорадикалами, образующимися при воздействии на полимер источников высокой энергии. При предоблучении в вакууме способность облученного полимера вызывать реакцию прививки (постэффект) определяется продолжительностью жизни «замороженных» свободных макрорадикалов, которая зависит от природы полимера, условий облучения и хранения полимера после облучения. Как указывалось выше, активность облученного полиэтилена сохраняется в течение нескольких суток.

При облучении полиолефинов на воздухе прививка, по мнению Шапиро³, обусловлена исключительно распадом перекисей и гидроперекисей. По более поздним данным Шихохада и Томиока⁴, привитая полимеризация в этом случае обусловлена как долгоживущими макрорадикалами, так и продуктами распада гидроперекисей. Высокомолекулярные перекиси и гидроперекиси, так же как и низкомолекулярные перекиси (гидроперекиси), распадаются при температуре выше 40 °С. Полиэтилен, облучен-

ный на воздухе, способен вызывать привитую полимеризацию при температуре выше и ниже 40 °С. Реакция привитой полимеризации при температуре ниже 40 °С может быть вызвана только «замороженными» свободными радикалами. Дополнительным доказательством подобного механизма иницирования реакции прививки может служить также тот факт, что при хранении облученного полимера на воздухе и в вакууме наблюдается различная степень прививки полистирола к полиэтилену (рис. 93), проводимой при обычной температуре. Параллельно со снижением активности облученного полиэтилена происходит уменьшение числа свободных радикалов, определенных методом электро-

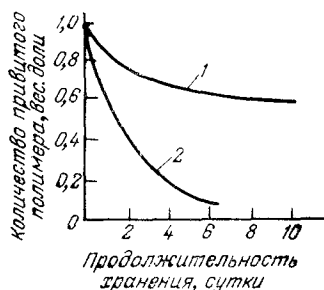


Рис. 93. Влияние продолжительности хранения облученного полимера при 20 °С на степень прививки полистирола (продолжительность реакции 5 ч, температура 40 °С): 1—хранение в вакууме; 2—хранение на воздухе.

магнитного резонанса. Инактивация свободных радикалов, вероятно, происходит вследствие их взаимодействия с кислородом воздуха. По мнению японских исследователей, продолжительность жизни свободных радикалов составляет не менее двух суток.

Значительное влияние на количество образовавшихся макро-радикалов оказывают условия облучения полиолефинов. При малых дозах и большой длительности облучения образующиеся макро-радикалы за время облучения успевают прореагировать с кислородом воздуха и в этом случае макро-радикалы в полиолефинах отсутствуют. При больших дозах и непродолжительном облучении кислород воздуха не успевает продиффундировать в массу полимера и в глубине его сохраняются «замороженные» макро-радикалы⁴.

Основные закономерности радиационной полимеризации. Радиационную привитую полимеризацию виниловых мономеров к полиолефинам можно проводить в блоке, в растворе и эмульсии мономера и из газообразного состояния мономера.

Большая часть работ посвящена радиационно-химическому методу прививки виниловых мономеров к полиэтиленовым пленкам и только в немногих рассматривается прививка к полиолефиновым волокнам. Однако основные закономерности реакции прививки являются общими для полиолефинов, независимо от их вида (пленки, волокна). Различие может быть обусловлено только влиянием толщины и формы материала, определяющих

соотношение поверхности и объема и имеющих большое значение для гетерогенных реакций, к которым относится реакция привитой полимеризации.

Процесс радиационно-химической прививки зависит от многих факторов, среди которых наиболее важными являются доза и мощность дозы излучения, природа полимера и мономера, условия проведения реакции прививки.

Привитая полимеризация под воздействием ионизирующего излучения протекает по законам цепной полимеризации, вызываемой химическими методами иницирования. Отличие заключается только в способе получения активных центров.

При совместном облучении полимера и мономера происходит одновременно прививка и гомополимеризация мономера. Эффективность прививки зависит от соотношения количества образовавшихся макро-радикалов ($g_{n,n}$) и радикалов из мономера ($g_{r,n}$). Если отношение $g_{n,n}/g_{r,n}$ невелико, то протекает преимущественно гомополимеризация. Наоборот, при большом значении $g_{n,n}/g_{r,n}$ мономер расходуется главным образом на образование привитого сополимера. Для полиэтилена отношение $g_{n,n}/g_{r,n}$ составляет 6—7; оно значительно больше, чем для других полимеров. Однако даже при больших значениях $g_{n,n}/g_{r,n}$ образуется большое количество гомополимеров, поэтому метод совместного облучения для модификации волокна применять нецелесообразно. При предварительном облучении полимера можно исключить или свести к минимуму гомополимеризацию; этому методу следует отдать предпочтение.

Величина дозы излучения определяет скорость реакции полимеризации, которая также существенно зависит от условий проведения радиационной прививки.

Скорость радиационной привитой полимеризации ряда виниловых мономеров (акрилонитрил, стирол, метилметакрилат, винилхлорид), вызванная макро-радикалами, изменяется пропорционально корню квадратному из дозы излучения. Подобная закономерность наблюдалась⁴ при прививке стирола к пропиленовому волокну (рис. 94). При обычной радикальной полимеризации в гомогенной среде скорость реакции полимери-

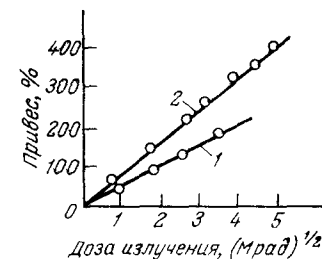


Рис. 94. Влияние дозы излучения на количество полистирола, привитого к пропиленовому волокну (температура 40 °С):

1—продолжительность прививки 3 ч;
2—продолжительность прививки 5 ч.

зации также пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. В обоих случаях наблюдается одна и та же зависимость скорости реакции от дозы излучения и концентрации инициатора. Отсюда вытекает, что при радиационном методе прививки обрыв растущей цепи происходит по бимолекулярному механизму.

По данным Н. А. Бах⁵, при облучении *n*-гептана и изооктана, являющихся низкомолекулярными гомологами полиэтилена, количество образовавшихся перекисей и гидроперекисей пропорционально дозе излучения. Тогда, принимая обычный бимолекулярный механизм обрыва растущей цепи, следует ожидать, что скорость прививки под влиянием перекисей и гидроперекисей должна изменяться также пропорционально корню квадратному из дозы излучения. В действительности, как было показано Шапиро⁶, при не слишком больших дозах излучения скорость прививки акрилонитрила к полиэтилену изменяется пропорционально дозе излучения. Подобная закономерность наблюдалась П. Одор и Ф. Гелейн⁷ при прививке акриловой кислоты к полипропиленовому волокну. Причину этого явления Шапиро⁶ видит в том, что прививка происходит в гетерогенной среде, и вследствие захвата растущей цепи полимером бимолекулярный механизм обрыва подавлен. Скорость других стадий реакции (образование активных центров, рост цепи) при этом не изменяется, поэтому выход привитого сополимера увеличивается.

Таким образом, данные о влиянии дозы излучения на скорость прививки, обусловленной макрорадикалами и полимерными перекисями, между собой не согласуются. Для выяснения причин несоответствия установленных закономерностей необходимы дополнительные исследования.

При больших дозах излучения скорость реакции прививки достигает предельного значения и затем не изменяется⁶. Это указывает на то, что при достижении определенной дозы излучения устанавливается стационарная концентрация перекисей и гидроперекисей.

Систематические исследования по влиянию температуры на скорость реакции прививки были проведены Шапиро³. Повышение температуры приводит к заметному увеличению скорости прививки, инициированной перекисями (рис. 95). Аналогичные результаты были получены в работе⁴ при прививке акрилонитрила к полиэтиленовому волокну (рис. 96). Повышение температуры прежде всего вызывает увеличение скорости распада перекисей, а также элементарных реакций полимеризации. Поскольку в процессе реакции дополнительного образования перекисей не наблюдается, после полного их распада реакция прививки прекращается, что наглядно видно из рис. 95. Предельное значение

привеса сополимера достигается тем быстрее, чем выше температура, при которой проводилась реакция.

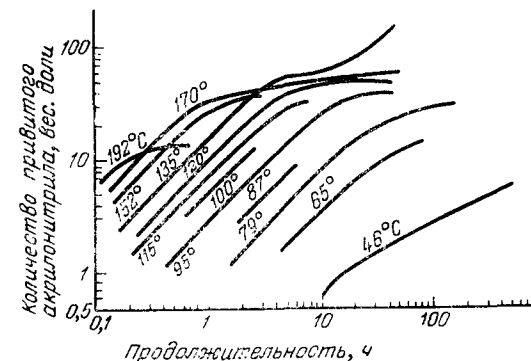


Рис. 95. Зависимость количества акрилонитрила, привитого к полиэтилену, от температуры и продолжительности реакции (доза при предварительном облучении на воздухе составляла 3,5 Мрад; мощность дозы 12 рад/мин).

Привитая полимеризация, независимо от способа ее проведения, всегда протекает в гетерогенной среде. В зависимости от соотношения скорости диффузии реагента, в данном случае мономера, и скорости химической реакции подобные процессы могут протекать в кинетической или диффузионной области. Поэтому выяснение роли скорости диффузии мономера имеет большое значение. Одним из косвенных критериев, позволяющих определить область, в которой протекает реакция прививки, может служить величина кажущейся энергии активации реакции привитой сополимеризации. Шапиро³ в широком диапазоне температур исследовал реакцию прививки акрилонитрила к полиэтиленовой пленке. Полученный привитой сополимер содержал до 100% привитого компонента. Оказалось, что энергия активации реакции прививки существенно зависит от температуры. Так, при темпера-

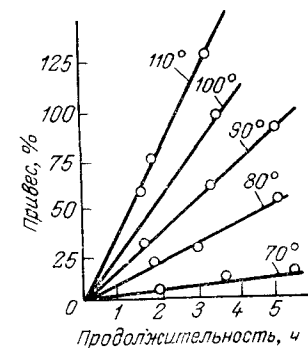


Рис. 96. Влияние температуры и продолжительности облучения на количество акрилонитрила, привитого к предоблученному на воздухе полиэтиленовому волокну (общая доза 10 Мрад).

туры существенно зависит от температуры. Так, при темпера-

туре выше 109°C энергия активации реакции прививки акрилонитрила $\Delta E = 9,3$ ккал/моль, а при температуре ниже 109°C — $\Delta E = 17,4$ ккал/моль. Для метилакрилата найдены следующие значения: при температуре выше 97°C $\Delta E = 8,6$ ккал/моль, а при температуре ниже указанной $\Delta E = 16,2$ ккал/моль. По данным Шихохада и Томиока⁴, энергия активации реакции прививки винилпиридина при невысоких температурах составляет 25,8 ккал/моль. Из приведенных данных видно, что при температурах ниже 100°C реакция прививки сопровождается очень большими значениями энергий активаций, несвойственными цепной полимеризацией. В связи с этим предполагается, что реакция привитой полимеризации протекает в диффузионной области и определяется скоростью диффузии мономера в полимер. Таким образом, скорость прививки в этих условиях (ниже 110°C) зависит от скорости диффузии мономера.

Для кристаллических полимеров прививка протекает преимущественно на аморфных участках. При температуре выше 110°C происходит аморфизация полиэтилена и облегчается доступ мономера, при этом реакция начинает протекать в кинетической области, о чем свидетельствует снижение энергии активации до 8—9 ккал/моль, т. е. до значений, характерных для реакций радикальной цепной полимеризации. Скорость прививки должна существенно зависеть от таких факторов, как набухание полимера, сродство мономера к исходному и привитому сополимеру, характер применяемых растворителей и др. Систематических исследований в этом направлении не проводилось.

Привитые сополимеры являются химически неоднородными продуктами вследствие различной скорости диффузии мономера к отдельным участкам полимера. Неравномерность распределения боковых цепей по массе полимера является недостатком большинства методов получения привитых сополимеров.

В работе⁸ исследовалось влияние концентрации стирола и метакрилата в метанольном растворе на скорость реакции привитой полимеризации к различным полимерам. Установлен интересный факт увеличения скорости привитой полимеризации из растворов мономеров по сравнению со скоростью полимеризации чистого мономера. Для каждой системы полимер — мономер наблюдается свое значение концентрации мономера в растворе, соответствующее максимальной скорости реакции радиационной прививки. Так, например, при прививке стирола к полипропилену максимальная скорость реакции (25,5%/ч) соответствует 50 объемн. % концентрации стирола в метаноле. Для чистого полистирола скорость реакции составляет всего лишь 6,7 %/ч, а при концентрации стирола в метаноле, равной 10 объемн. %, — только 1,0 %/ч. При прививке стирола к нейлону максимальная

скорость реакции достигается при концентрации стирола в метаноле, равной 90 объемн. %. Прививка метилакрилата с максимальной скоростью протекает при следующих концентрациях мономера в метаноле (в объемн. %): для полиэтилена высокого давления — 30; для полипропилена — 50; для нейлона — 70.

Кинетика процесса привитой полимеризации рассмотрена в работах^{4,9}. В этих и других работах без достаточного обоснования приводятся обычные кинетические уравнения, не учитывающие специфики этого процесса, вытекающей из условий проведения реакции в гетерогенной среде. По мнению Шапиро⁶, при привитой полимеризации уменьшается скорость обрыва цепи и проявляется эффект, аналогичный «гель-эффекту». В работе⁴ придается большое значение диффузии, но в то же время авторы считают, что кинетику реакции прививки можно рассматривать как обычную радикальную цепную полимеризацию.

По Пирсону⁹, количество образовавшихся макрорадикалов при облучении полиолефинов выражается уравнением:

$$[\dot{R}] = [K_n(RH)(F)/K_t]^{1/2} \quad (1)$$

где $[\dot{R}]$ — концентрация радикалов;
 K_n — константа скорости реакции иницирования;
 (RH) — концентрация связей C—H;
 F — фактор, зависящий от интенсивности излучения;
 K_t — константа скорости обрыва цепи.

Влияние дозы излучения и продолжительности облучения⁴ на количество образовавшихся макрорадикалов выражается уравнением:

$$[\dot{R}] = K_n I \tau (1 - e^{-I/\tau}) \quad (2)$$

где $[\dot{R}]$ — концентрация макрорадикалов;
 K_n — константа скорости реакции иницирования;
 I — доза излучения;
 t — время облучения;
 τ — время жизни радикалов.

Из уравнения (2) вытекает, что концентрация свободных радикалов зависит от соотношения времени облучения и продолжительности жизни радикалов. При длительном времени облучения уравнение (2) принимает следующий вид:

$$[\dot{R}]_{\infty} = K_n I \tau \quad (3)$$

Скорость реакции прививки описывается уравнением

$$V = K_p (K_n/K_t)^{1/2} [m] [\dot{R}]^{1/2} \quad (4)$$

где V — скорость реакции прививки;
 K_p — константа скорости роста цепи;
 $K_{ин}$ — константа скорости иницирования;
 K_t — константа скорости обрыва цепи;
 $[m]$ — концентрация мономера;
 $[R]$ — концентрация макрорадикалов.

Уравнение (4) является обычным уравнением скорости реакции цепной радикальной полимеризации.

Прививка виниловых мономеров к полиолефиновым волокнам. В литературе имеется небольшое число работ, посвященных изучению радиационного метода прививки виниловых мономеров к полиолефиновым волокнам.

В работе⁴ рассматриваются только некоторые общие закономерности прививки стирола, акрилонитрила и винилпиридина к полиэтиленовому волокну; авторы применяли волокно, не содержащее стабилизатора. А. Одор и Ф. Гелейн⁷ осуществляли привитую полимеризацию акрилонитрила, метилметакрилата, винилацетата, винилпиридина, акриламида и винилкапролактама к полипропиленовому волокну. Прививка проводилась при совместном облучении и предоблучении на воздухе с последующей прививкой из растворов мономеров. В работе не указано содержание стабилизаторов в волокне. При предоблучении, а тем более при совместном облучении, помимо прививки происходит гомополимеризация мономера. С повышением концентрации акрилонитрила в растворе в линейной зависимости увеличивается выход привитого сополимера. При увеличении продолжительности реакции также повышается выход сополимера.

Изменяя условия облучения и проведения реакции, можно получить модифицированные волокна с различным содержанием привитого компонента.

А. А. Конкин, З. А. Роговин и сотр.² исследовали привитую полимеризацию виниловых мономеров к полиолефиновым волок-

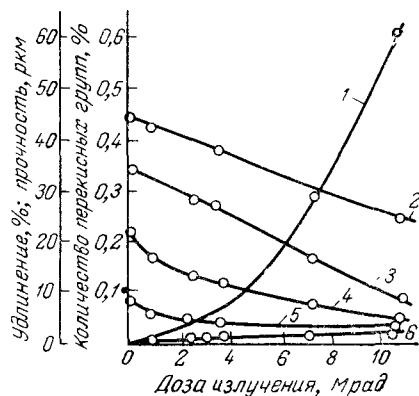
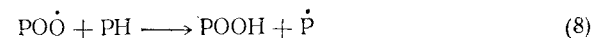
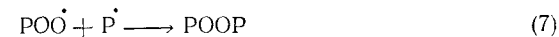


Рис. 97. Влияние дозы облучения на содержание перекисных групп и механические свойства волокон:

1, 3, 5 — содержание перекисных групп, прочность и удлинение соответственно для полипропиленового волокна; 2, 4, 6 — содержание перекисных групп, прочность и удлинение соответственно для полиэтиленового волокна.

нам, содержащим стабилизаторы. Волокно предварительно облучалось Co^{60} (мощность дозы $0,15 \text{ Mrad/ч}$) при комнатной температуре на воздухе. Влияние дозы излучения на изменение прочности и удлинения волокна, а также содержание перекисных групп показано на рис. 97. Несмотря на наличие в полиолефиновых волокнах стабилизатора при облучении в них все же образуется небольшое количество перекисных групп.

При облучении полиолефинов (Р), содержащих стабилизаторы (А), протекают следующие реакции:



Стабилизаторы типа замещенных аминов и фенолов, видимо, взаимодействуют с перекисным радикалом, обрывая кинетическую цепь, при этом образуется малоактивный радикал стабилизатора по уравнению:



Скорость реакции образования макрорадикалов Р очень большая, и она определяет скорость течения последующих реакций (6), (7), (8). Скорость реакции (5), видимо, значительно превышает скорость реакции (9), поэтому несмотря на присутствие стабилизатора в полимере возникают перекисные и гидроперекисные группы. Стабилизатор подавляет действие только части радикалов $PO\dot{O}$ и замедляет накопление перекисей и гидроперекисей.

Образование этих групп в волокне, не содержащем стабилизатора, протекает более интенсивно, чем в волокне, содержащем стабилизатор. Вследствие наличия в полипропилене подвижного атома водорода у третичного атома углерода скорость образования и общее содержание перекисей в облученном полипропиленовом волокне больше, чем в облученном полиэтиленовом волокне. При облучении полипропиленового волокна преимущественно образуются гидроперекисные, а при облучении полиэтиленового волокна перекисные группы⁶. При облучении дозой $0,9 \text{ Mrad}$ в полипропиленовом волокне образуется $0,012\%$ перекисных групп, содержание которых не изменяется после 3 месяцев хранения волокна.

Вследствие деструкции полимеров в процессе облучения наблюдается некоторое снижение прочности и удлинения, причем для полипропиленового в несколько большей степени, чем для

полиэтиленового волокна; однако при дозах излучения, необходимых для последующей прививки, происходит незначительное изменение механических свойств волокон. Прочность облученных полиолефиновых волокон при длительном хранении не изменяется.

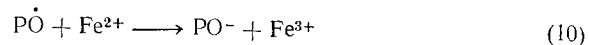
Реакция прививки мономеров к полипропиленовому волокну проводилась из водных и метанольных растворов мономеров в присутствии $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В качестве мономеров применялись: акриловая кислота, 2-метил-5-винилпиридин и акрилонитрил. Результаты, полученные при прививке акриловой кислоты, приведены в табл. 59.

ТАБЛИЦА 59

Влияние содержания $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на прививку акриловой кислоты к полипропиленовому волокну (содержание перекисных групп в волокне 0,048%, продолжительность реакции 1,5 ч, температура 80 °С, концентрация мономера в воде 50%, модуль ванны 1:100, среда—аргон)²

Количество $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в эквивалентах по отношению к содержанию перекисных групп)	Количество привитой полиакриловой кислоты % от массы волокна	Количество гомополимера % от массы волокна
0	24,0	970
1	45,0	168
3	41,7	0
5	32,1	0
10	22,9	0

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ оказывает влияние на реакцию привитой полимеризации и гомополимеризации. При наличии в системе $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в количестве, эквивалентном количеству перекисных групп) создаются наиболее благоприятные условия для прививки (максимальный привес волокна). В отсутствие $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ интенсивно протекает гомополимеризация мономера, вызванная радикалами OH , которые образуются при распаде гидроперекисей. По мере увеличения количества $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ скорость реакции прививки замедляется, вероятно, из-за протекания реакции:



Одновременно ингибируется реакция образования гомополимера вследствие перехода радикала OH в ион OH^- .

Для полного предотвращения образования гомополимера необходимо 3—4-кратный избыток $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в количестве, эквивалентном количеству перекисных групп полимера). Это связано, видимо, с тем, что часть Fe^{2+} окисляется кислородом воздуха. Аналогичное влияние $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на прививку и гомополимеризацию наблюдается для системы полипропиленовое волокно — 2-метил-5-винилпиридин.

Прививка акрилонитрила к предоблученному полипропиленовому волокну проводилась из 7%-ного водного раствора мономера. Количество привитого полиакрилонитрила проходит через максимум, соответствующий 3—4-кратному избытку $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по отношению к перекисным группам (рис. 98). Реакция гомополимеризации с увеличением количества $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ подавляется, но полностью предотвратить этот процесс не удается. Результаты работы² показали, что путем изменения условий облучения и проведения реакции можно осуществить прививку различных количеств виниловых мономеров к полиолефиновым волокнам, содержащим стабилизаторы.

А. В. Власов и сотр.¹⁰ проводили прививку виниловых мономеров, находящихся в газообразном состоянии, к предоблученным волокнам, в том числе к полипропиленовому волокну. При этом гомополимер не образуется. Однако этот метод можно использовать только для прививки мономеров, с не слишком высокой температурой кипения; для высококипящих мономеров реакцию следует проводить в вакууме.

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ОСНОВАННАЯ НА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Предварительное окисление полиолефинов является одним из методов введения гидроперекисных групп. Этот метод применяется преимущественно для модификации полипропиленового

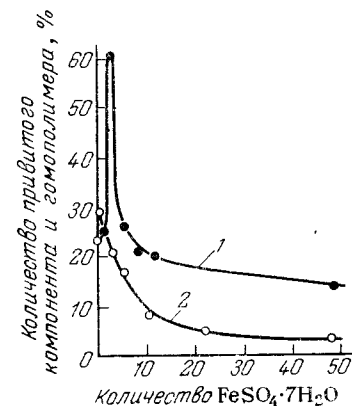
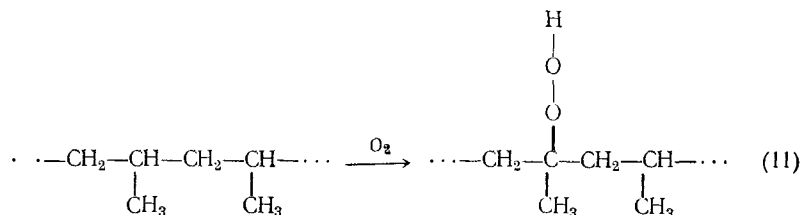


Рис. 98. Влияние $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (в количестве, эквивалентном количеству перекисных групп) на прививку акрилонитрила к полипропиленовому волокну, и на образование гомополимера (в % от массы волокна):

1—количество привитого полимера;
2—количество гомополимера.

волокна. В полипропилене при относительно мягких условиях окисления образуются гидроперекиси по реакции:



В качестве окислителей применяется кислород воздуха при обычном или повышенном давлении или озон. Натта и сотр.¹¹ осуществляли окисление полипропилена на воздухе при давлении 3 ат. В работе¹² показано, что в полипропиленовое волокно можно ввести достаточное количество гидроперекисных групп путем окисления его на воздухе при обычном давлении. При применении озона скорость реакции окисления значительно повышается. Уравнение (11) только в первом приближении отражает химические процессы, протекающие при воздействии окислителей на полипропиленовое волокно. Наряду с образованием гидроперекисей происходит их распад, приводящий к вторичным процессам, вызывающим структурирование макромолекул и деструкцию полимеров. По данным М. Лазар и сотр.¹³, подвергнутый окислению полипропилен только частично растворяется в характерных для него растворителях, что указывает на образование химических межмолекулярных связей. Деструкция полимера под влиянием окислителей подтверждается снижением вязкости раствора полимера и прочности волокна.

Интенсивность образования гидроперекисей зависит от скорости диффузии кислорода воздуха, толщины волокна и его структуры. Повышение давления кислорода ускоряет процесс образования гидроперекисей¹¹. В толстых пленках, при прочих равных условиях, образуется меньше этих групп по сравнению с тонкими пленками. По мнению Натта¹¹, окисление происходит только в аморфных участках и на поверхности кристаллической части полипропилена. Однако привитые полипропиленовые волокна равномерно окрашиваются по всему поперечному срезу волокна¹², что указывает на наличие привитого компонента во всей массе волокна. Видимо, аморфные фракции более или менее равномерно распределены в полимере, и кислород в процессе окисления проникает вглубь волокна. Содержание перекисных групп с течением времени вследствие окисления возрастает¹⁴ (рис. 99; кривая проходит через максимум), а затем снижается в результате разложения гидроперекисей.

Зависимость максимального содержания перекисей от температуры при окислении полипропилена кислородом воздуха выражается уравнением:

$$[\text{ROOH}]_{\text{max}} = ae^{b/T} \quad (12)$$

Время достижения $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$ определяется уравнением

$$Z_{\text{max}} = ce^{dT} \quad (13)$$

где a , b , c , d — постоянные величины;

Z_{max} — время достижения $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$;

T — температура, °С.

Разложение перекисей подчиняется уравнению реакции второго порядка. Энергия активации этой реакции составляет 24—25 ккал/моль.

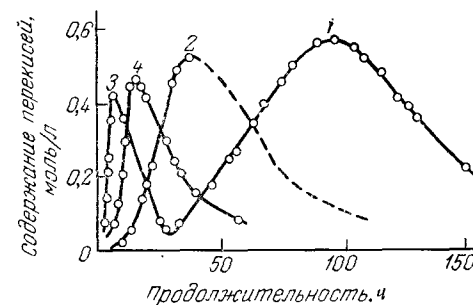


Рис. 99. Содержание перекисей в зависимости от продолжительности окисления атактического полипропилена озоном при различных температурах (в °С):

1—90; 2—100; 3—110; 4—120.

Пунктирная часть кривой получена расчетным путем.

Как указывалось выше, гидроперекиси, разлагаясь при повышенной температуре, образуют макрорадикалы, необходимые для осуществления привитой полимеризации виниловых мономеров. Реакцию прививки к предварительно окисленному волокну можно проводить в блоке, в растворе и в газообразной фазе.

Скорость реакции полимеризации [уравнение (4)] пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Тогда следовало бы ожидать, что скорость реакции прививки должна быть пропорциональна корню квадратному из концентрации гидроперекисей. В действительности¹⁵ она пропорциональна концентрации перекисных групп в первой степени (рис. 100). В рассматриваемом случае наблюдается та же закономерность,

что и при прививке к облученному на воздухе полиэтилену, содержащему гидроперекисные группы. При гетерогенной реакции прививки к предварительно окисленному полипропиленовому волокну, вероятно, уменьшается скорость обрыва цепи вследствие малой подвижности макрорадикалов растущей цепи.

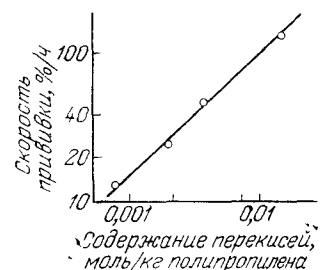


Рис. 100. Зависимость скорости прививки акрилонитрила к полипропиленовому волокну от содержания перекисных групп в полипропилене.

Увеличение гидроперекисных групп в волокне дает возможность получить привитой сополимер с более высоким содержанием привитого компонента (табл. 60).

С повышением температуры ускоряется разложение гидроперекисей и соответственно увеличивается скорость реакции прививки. Несколько неожиданные результаты получены Манясеком и сотр.¹⁵ По их данным, при прививке к полипропиленовому волокну акрилонитрила из газовой фазы мономера при температурах, изменяющихся в пределах 100—130 °С, максимальная скорость реакции наблюдается при 110 °С. При температуре выше 110 °С скорость реакции снижается. Однако эти выводы нуждаются в дополнительной проверке. (В опытах наряду с температурой изменялось давление мономера, которое также влияет на скорость реакции.)

Скорость прививки увеличивается с повышением концентрации мономера в растворе¹¹ и упругости паров мономера при газофазовой прививке¹⁵.

Ю. Павлинец и сотр.¹⁶ ввели понятие эффективности прививки, которое определяется отношением количества привитого компонента к общему количеству образующегося полимера:

$$\mathcal{E} = \frac{\Pi_n}{\Pi_n + \Pi_r} \quad (14)$$

где \mathcal{E} — эффективность прививки;

Π_n — количество привитого компонента;

Π_r — количество гомополимера.

ТАБЛИЦА 60
Влияние гидроперекисных групп на содержание карбоксильных групп в привитом сополимере полипропиленового волокна — полиакриловая кислота¹² (продолжительность прививки 7 ч)

Содержание гидроперекисных групп	Содержание карбоксильных групп (в %) при	
	65 °С	80 °С
0,007	—	3,5
0,010	3,0	4,1
0,013	4,2	5,5
0,018	5,4	7,5
0,031	10,7	17,3

Эффективность прививки возрастает с повышением температуры реакции. Положительное влияние температуры объясняется тем, что энергия активации реакции прививки больше энергии активации реакции гомополимеризации. При прививке метилметакрилата к полипропиленовому волокну увеличение весового отношения волокна к мономеру вызывает увеличение эффективности прививки, так как создаются более благоприятные условия для передачи цепи на полимер. При прививке гликольмонометакрилата найдены иные закономерности. При соотношении полимер: мономер, равном 0,066 и 0,033, получены одинаковые эффективности прививки¹⁷. Наблюдаемое явление объясняется тем, что для системы полипропилен — гликольмонометакрилат решающее влияние на ход реакции оказывают первые порции привитого компонента, способствующие диффузии мономера.

На эффективность прививки оказывает влияние количество привитого компонента (рис. 101). Уменьшение концентрации мономера приводит к снижению эффективности прививки, так как увеличивается скорость реакции обрыва цепи через мономер и соответственно уменьшается длина привитых цепей, а следовательно, скорость реакции прививки и общее количество образовавшегося привитого сополимера.

Как указывалось выше, в присутствии восстановителя образование гомополимера, вызванное радикалами ОН, должно уменьшаться. При прививке акриловой кислоты к полипропиленовому волокну в присутствии Fe^{2+} наблюдалось подавление реакции гомополимеризации¹². Аналогичный эффект вызывает нафтенат кобальта¹⁶. Однако, по данным тех же авторов¹⁵, при применении в качестве восстановителя соли Мора количество образующегося гомополимера возрастает. Видимо, эти данные являются ошибочными и объясняются различными условиями экстрагирования гомополимера. Получение привитых сополимеров на основе полиолефинов, не содержащих гомополимера, является важной, но нерешенной задачей. Применение восстановителей не предотвращает реакцию гомополимеризации.

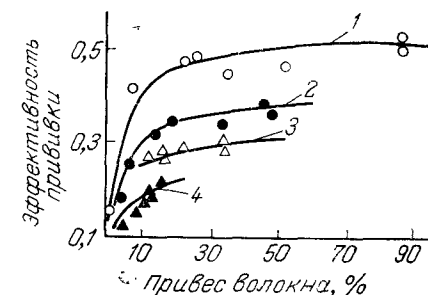
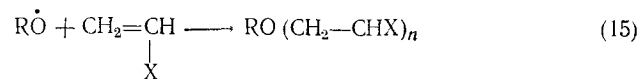


Рис. 101. Эффективность прививки метилметакрилата к полипропиленовому волокну в зависимости от привеса привитого компонента и концентрации мономера (температура реакции 80 °С):
1 — неразбавленный мономер; 2 — 6,24 мол/л;
3 — 4,68 мол/л; 4 — 3,12 мол/л.

Обычно считают, что привитая полимеризация происходит под влиянием радикалов RO, образующихся при распаде гидроперекисей:



В действительности процесс протекает гораздо сложнее. По данным Ю. Павлинца и сотр.¹⁶, только 50% метилметакрилата прививается к полипропиленовому волокну через кислород, а 50% в результате реакции передачи цепи. В последнем случае, видимо, от полимера отщепляется водород и прививка происходит непосредственно к атому углерода основной цепи. Для доказательства этого положения привитой сополимер обрабатывался HJ, которая разрушает эфирную связь сополимера, и по потере веса привитого сополимера после экстракции судили о количестве привитого сополимера, образующегося по реакции (15).

Передача цепи может осуществляться не только на полимер, но и на мономер или растворитель (при проведении реакции в растворе мономера). По этой причине (особенно при больших привесах волокна) прививка сопровождается образованием гомополимера. В этой связи большой интерес представляет газофазовая привитая полимеризация, при которой, по имеющимся данным¹⁰, образуется незначительное количество гомополимера, так как реакция передачи цепи затруднена.

Следует иметь в виду, что пока еще отсутствуют достаточно надежные методы разделения привитого сополимера и гомополимера. Обычно разделение смеси производят путем многократной обработки продуктов реакции растворителем для гомополимера. Критерием полноты удаления гомополимера служит постоянство веса после обработки, что нельзя признать достаточно надежным. Кроме того, при указанной обработке частично может растворяться привитой сополимер, что приводит к дополнительным ошибкам. На растворимость привитого сополимера может оказывать влияние его химическая гетерогенность. Прививка протекает неравномерно по массе полимера и, видимо, наиболее обогащены содержанием привитого компонента аморфные участки. Часть такого привитого сополимера легко может растворяться в растворителе для гомополимера. Подобные явления наблюдались в работе¹⁵ при обработке диметилформамидом привитого сополимера полипропилен-полиакрилонитрил.

Большинство исследований по привитой полимеризации к предварительно окисленному полипропиленовому волокну проводилось на образцах волокон, не содержащих стабилизаторов. Реальные волокна содержат стабилизаторы, поэтому воз-

можность практического применения метода предварительного окисления к реальным полиолефиновым волокнам не ясна. Попытки осуществить привитую полимеризацию к полипропиленовому волокну, содержащему стабилизатор, предпринята в работе¹⁸. При длительном окислении полипропиленового волокна, содержащего стабилизатор, в нем образуются гидроперекисные группы, но одновременно вследствие деструкции полимера происходит значительное снижение прочности и удлинения волокна. Гидроперекисные группы, видимо, начинают образовываться после того, как весь стабилизатор израсходуется на реакцию взаимодействия с кислородом воздуха. К предварительно окисленному полипропиленовому волокну, содержащему стабилизатор, не удалось осуществить прививку акрилонитрила и акриловой кислоты.

Легкость окисления полипропилена кислородом воздуха с образованием гидроперекисных групп послужила основанием для исследования возможности модификации полипропиленового волокна путем дальнейших превращений реакционноспособных гидроперекисных групп. В работе¹⁹ описано превращение гидроперекисных групп в гидроксильные группы. При обработке окисленного полипропиленового волокна уксуснокислым раствором иодистого калия гидроперекисные группы превращаются в гидроксильные, присутствие которых подтверждается при рассмотрении ИК-спектров. По другому методу предварительно окисленное волокно подвергалось обработке триэтилалюминием, растворенным в углеводородах. При последующем гидролизе в присутствии HCl происходит распад полученного соединения с образованием гидроксильных групп в полимере.

После описанной обработки повышается сродство полипропиленового волокна к некоторым красителям.

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ОСНОВАННАЯ НА РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

Реакции передачи цепи относятся к одному из методов получения привитых сополимеров. Исходная реакционная смесь состоит из подлежащего модификации полимера, инициатора и мономера. Мономер может применяться в чистом виде (реакция в блоке), в виде растворов или в газообразном состоянии. В указанной системе протекает гомополимеризация мономера и привитая полимеризация в результате передачи цепи полимеру. Эффективность прививки зависит от склонности активного центра, образующегося при распаде инициатора, взаимодействовать с мономером или полимером и различных конкурирующих реакций (рекомбинация и диспропорционирование макрорадикалов,

ТАБЛИЦА 61

Эффективность прививки к полипропиленовым волокнам (содержащим сорбированный низкомолекулярный инициатор) акрилонитрила, винилацетата и метилметакрилата

Инициатор	Температура пропитки волокна, °С	Продолжительность прививки, мин	Температура прививки, °С	Привес, %		Давление паров мономера, ат
				после прививки	после экстр. реакции	
Прививка в парах акрилонитрила						
2%-ный раствор перекиси бензоила в четыреххлористом углероде	50	45	110	38,9	34,8	1,34
То же	20	60	110	40,8	30,1	2,34
2%-ный раствор перекиси бензоила в ацетоне	20	120	110	60,3	48,2	2,34
1%-ный раствор перекиси лаурила в четыреххлористом углероде	20	60	100	52,0	40,7	1,31*
То же	70	60	100	65,0	50,6	1,31*
Прививка в парах винилацетата						
1%-ный раствор перекиси лаурила в четыреххлористом углероде	70	60	100	32,5	10,1	1*
Прививка в парах метилметакрилата						
1%-ный раствор перекиси бензоила в четыреххлористом углероде	70	30	120	110,5	31,9	1*

* Пониженное давление паров мономера связано с добавлением инертного газа.

передача цепи через растворитель или полимер и др.). Трудно подобрать такую систему, в которой протекала бы преимущественно реакция прививки. Как правило, при применении этого метода образуется большое количество гомополимера, и поэтому для модификации волокна этот метод является мало пригодным.

Методом, основанным на передаче цепи в присутствии перекисных инициаторов, были получены привитые сополимеры полиэтилена с поливинилацетатом, поливинилформамидом, поливинилхлоридом и полистиролом²⁰. Подсчитано, что к макромолекуле полиэтилена с молекулярным весом 21 000 прививается две молекулы поливинилхлорида с молекулярным весом 4000.

З. Манясек и сотр.¹⁵ прививали акрилонитрил, винилацетат и метилметакрилат к полипропиленовому волокну, не содержащему стабилизатора. На волокно предварительно наносился инициатор (перекись бензоила или лаурила) и затем проводи-

лась прививка мономера из газообразной фазы. Полученные результаты приведены в табл. 61. При газофазовой прививке создаются более благоприятные условия для реакции передачи цепи. Эффективность прививки зависит от природы мономера и инициатора. Максимальное количество гомополимера образуется при прививке акрилонитрила.

Одним из вариантов привитой сополимеризации являются фотохимические реакции, протекающие в присутствии фотосенсибилизаторов. Реакционная смесь состоит из полимера, мономера и фотосенсибилизатора. В результате распада сенсибилизатора возникают свободные радикалы. Эти радикалы передают неспаренный электрон полимеру, к которому и происходит прививка (см. гл. II). Одновременно радикалы сенсибилизатора вызывают гомополимеризацию. Для уменьшения выхода гомополимера целесообразно предварительно подвергать облучению смесь полимера и фотосенсибилизатора и затем, используя «пост-эффект», проводить прививку. При использовании в качестве фотосенсибилизатора бензофенона получили привитые сополимеры полиэтилена с рядом карбоцепных полимеров²¹.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Большой интерес представляет прививка виниловых мономеров без предварительной активации полиолефиновых волокон. В процессе формирования полиолефиновых волокон, осуществляемом при высоких температурах, происходит термическая деструкция полимера. В присутствии даже следов кислорода воздуха дополнительно протекает окислительная деструкция полимера. В результате термоокислительной деструкции возникают перекисные и гидроперекисные группы, которые сохраняются в готовом волокне и могут вызвать привитую полимеризацию виниловых мономеров без предварительной активации волокна. Степень окисления полиолефинов зависит от температуры, продолжительности нахождения полимера в расплавленном состоянии, содержания кислорода, количества и типа стабилизатора. При равномерном распределении перекисных и гидроперекисных групп в волокне обеспечивается равномерное распределение привитого компонента.

Исследовалась возможность привитой полимеризации без предварительной активации полиолефиновых волокон, не содержащих стабилизатора, а также содержащих различные стабилизаторы. Формование модельных волокон из полимеров,

не содержащих стабилизатора, проводилось при 300 °С и выдержке расплава при этой температуре в течение 60 мин. К полученным волокнам прививалась из водных растворов акриловая кислота.

Из приведенных ниже данных видно, что этим способом можно получить привитые сополимеры без предварительной активации волокна*:

Волокна	Полипропиленовое	Полиэтиленовое	Полиамидное	Полиэфирное
Количество привитой полнакриловой кислоты, %	6,3	21,8	1,6	0

Наибольшее количество акриловой кислоты привилось к полиэтиленовому волокну, хотя, как известно, полипропилен в большей степени подвергается окислительной деструкции. Видимо, в указанных условиях нагревания расплава в полипропилене происходит более интенсивный распад перекисных и гидроперекисных групп.

ТАБЛИЦА 62

Зависимость количества привитого полиакрилонитрила к полиэтиленовому волокну (в %) от типа и содержания стабилизатора*

Стабилизатор	Содержание стабилизатора, %			
	0	0,05	0,2	1,0
Фенил- α -нафтиламин (неозон А)	5,1	0	0	0
β -Нафтол	5,1	1,9	0,5	0
Дифенилпарафенилендиамин	5,1	3,2	0,3	0
Фосфит Р-24	5,1	2,9	0,7	0

* Условия реакции прививки: продолжительность—8 ч; насыщенный водный раствор акрилонитрила при температуре кипения реакционной смеси; среда—воздух; содержание $\text{FeO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,04%.

Полиолефиновые волокна получают из полимеров, содержащих стабилизаторы. Поэтому существенный интерес представляло выяснение возможности модификации полиолефиновых волокон, содержащих стабилизаторы. На модельной установке получали полиэтиленовое волокно, содержащее различное количество отличных по активности стабилизаторов: фенил- α -нафтиламина, β -нафтола, дифенилпарафенилендиамина и фосфита Р-24. Формование волокна проводилось при 320 °С. К перечисленным волокнам прививался акрилонитрил (табл. 62).

* Условия реакции прививки: продолжительность—60 мин; температура—112 °С; среда—воздух; содержание $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,04%. Для удаления гомополимера волокно многократно обрабатывалось растворителем полнакриловой кислоты.

Как видно из приведенных данных, в присутствии стабилизаторов, ингибирующих окисление полимера, уменьшается количество привитого полиакрилонитрила. Эффективность действия стабилизатора зависит от его количества и активности. При содержании 0,05% наиболее активного стабилизатора (неозон А) прививка акрилонитрила не происходит. Остальные стабилизаторы также значительно снижают количество прививаемого акрилонитрила. В присутствии активного неозона А перекисные группы не образуются. Так, например, в полиэтиленовом волокне, не содержащем стабилизатора, количество перекисей составляло 0,0096%, а в волокне, содержащем 0,05% и более неозона А и 0,2% и более других стабилизаторов, перекисные и гидроперекисные группы не были обнаружены. Эти результаты показывают, что привитая полимеризация без предварительной активации полиолефинов вызывается перекисными группами. Стабилизаторы препятствуют их накоплению при формировании волокна и тем самым затрудняют или совершенно исключают привитую полимеризацию виниловых мономеров.

Существенное влияние на реакцию прививки оказывает кислород. В отсутствие кислорода воздуха (в среде аргона) прививка не наблюдается. Наиболее благоприятные условия прививки создаются при определенном оптимальном содержании кислорода воздуха. Важная роль кислорода при прививке подтверждается данными, полученными при проведении реакции в присутствии восстановителя (глюкозы). С увеличением количества глюкозы выход привитого сополимера проходит через максимум. Для выяснения причин своеобразного влияния кислорода на реакцию прививки необходимы дополнительные исследования.

СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Как указывалось выше, синтез привитых сополимеров является одним из перспективных направлений модификации свойств полимерных материалов. Привитые сополимеры представляют собой неразделимую систему полимеров, отличающуюся от обычных сополимеров и механических смесей полимеров. При этом представляется возможным сочетать в одном полимере свойства основного полимера и прививаемого компонента. Глубина изменения свойств привитых сополимеров зависит от количества и природы прививаемого компонента, структуры и строения привитого сополимера и других факторов.

При одном и том же привесе привитого компонента большое влияние на изменение свойств должны оказывать число и длина привитых цепей. Прививка, видимо, проходит неравномерно по всей массе основного полимера, поэтому привитые сополимеры являются химически неоднородными продуктами, и этот фактор также оказывает влияние на их свойства. Химическая гетерогенность привитых сополимеров определяется главным образом условиями активации и проведения реакции привитой полимеризации. Хорошо известно, что полимеры, как правило, не совмещаются, и привитые сополимеры представляют собой своеобразные «сплавы» несовмещенных полимеров, в которых, видимо, создается новая структурная модификация, отличная от структуры смеси полимеров.

В настоящее время качественно изучены изменения механических свойств, температур перехода, изменение растворимости, а также другие свойства привитых сополимеров²². Найденные закономерности дают возможность получать привитые сополимеры с заданными свойствами. Количественная оценка экспериментальных закономерностей и разработка теоретических основ модификации начаты только в последнее время. Такое положение объясняется тем, что привитые сополимеры являются очень сложными объектами исследования. Выделение сополимеров в чистом виде связано с трудностями. Отсутствуют также методы определения числа, порядка чередования и длины привитых цепей. Только недавно для некоторых привитых сополимеров, в частности привитых сополимеров целлюлозы, найдены способы определения и регулирования числа и длины боковых цепей²³. В разработке теоретических основ модификации важное место должны сыграть методы синтеза привитых сополимеров заданного состава и строения. При изучении надмолекулярных структур таких многокомпонентных систем также встречаются значительные трудности.

Сейчас уделяется большое внимание изучению механизма и кинетики процесса привитой полимеризации и разработке методов, позволяющих получить привитые сополимеры хотя бы заданного состава с хорошо воспроизводимыми, с практической точки зрения, результатами.

Физические свойства. Структура привитых полимеров. На свойства волокна решающее влияние оказывает структура полимера.

Одной из характерных особенностей полиолефиновых волокон является большая степень кристалличности и высокая ориентация элементов структуры. В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния привитого компонента на изменение кристалличности и ориентацию полиолефиновой ос-

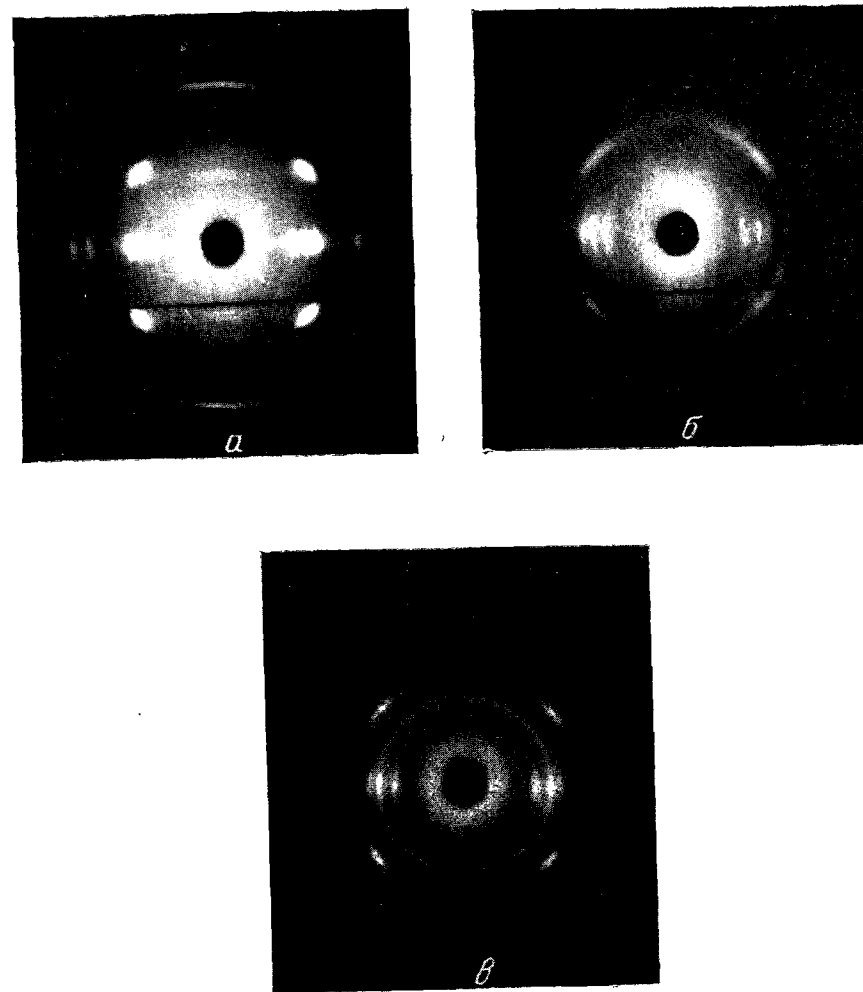


Рис. 102. Рентгенограммы:
 а—ПП-волокна; б—модифицированного ПП—ПАН-волокна с привесом 79%;
 в—модифицированного ПП—ПАН-волокна с привесом 135%.

новы, а также определение структуры привитого компонента. Это особенно важно потому, что при прививке к готовому волокну привитые компоненты не подвергаются ориентации, которой подвергается волокно в процессе вытягивания.

При изучении структуры модифицированных волокон в качестве привитых составляющих целесообразно применять аморфные и кристаллические полимеры.

Систематических исследований структуры привитых волокон, в том числе полиолефиновых, не проводилось. В последнее время появилось несколько работ, в которых рассматривается структура подобных систем. Так, изучалась²⁵ структура привитых полипропиленовых волокон, содержащих в боковой цепи полиакрилонитрил (ПАН), поли-2-метил-5-винилпиридин (ПМВП) и поливинилацетат (ПВА). Для характеристики структуры применялся рентгеновский метод; структура привитых волокон характеризовалась также по плотности. На рис. 102—104 приведены рентгенограммы полипропиленового волокна, ПМВП и трех образцов привитого волокна. Все привитые волокна дают диффузионную картину рассеивания, характерную для кристаллической структуры полипропилена. На рентгенограммах привитых волокон ПП—ПАН (рис. 102, б, в) не обнаружены рефлексы, характерные для кристаллической структуры ПАН, поэтому в привитом волокне ПАН находится в аморфном состоянии. ПМВП и ПВА являются аморфными полимерами и в привитом волокне они сохраняют эту структуру (рис. 103, б и 104). Поскольку привитые компоненты находятся в аморфном состоянии, то суммарное содержание кристаллической части в привитом волокне по сравнению с исходным полипропиленовым волокном уменьшается. С увеличением содержания привитого компонента происходит своего рода разбавление кристаллической фракции и уменьшение ее доли в привитом волокне.

Райк с сотр.²⁴ изучали влияние жесткоцепного привитого компонента (полиакриловой кислоты) на процесс кристаллизации и содержание кристаллической фракции в привитом сополимере. Образцы привитых сополимеров были получены разными способами: прессованием таблеток, быстрым охлаждением расплава, а также путем отжига охлажденного расплава (табл. 63).

Образцы, полученные при прессовании таблеток, отличаются повышенной кристаллическостью вследствие частичной ориентации полимера при прессовании. Привитой полимер в этом случае несколько снижает степень кристаллическости. Интересно отметить, что при быстром охлаждении расплава привитого сополимера степень кристаллическости независимо от количества привитого компонента на 7—8% больше, чем исходного полиэтилена

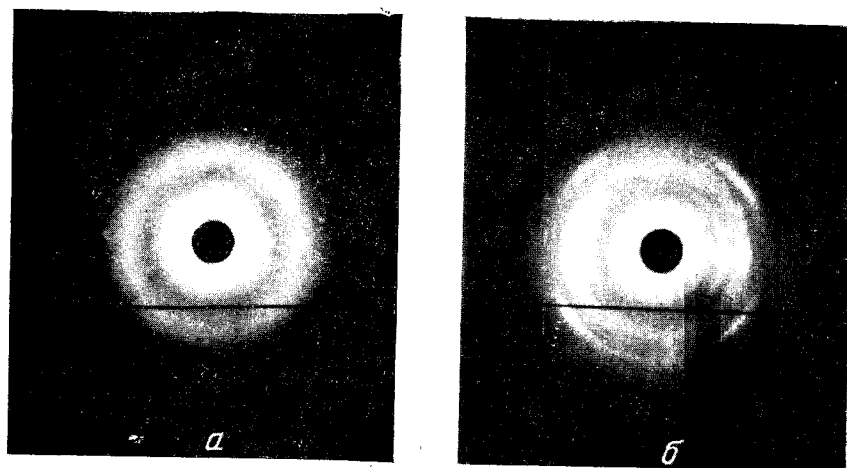


Рис. 103. Рентгенограммы:
а—поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП); б—модифицированного ПП—ПМВП-волокна с привесом 179%.

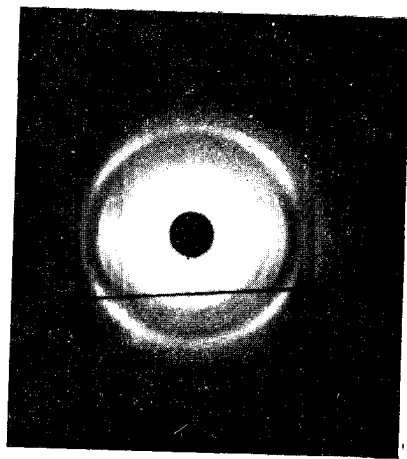


Рис 104. Рентгенограмма модифицированного ПП—ПВА-волокна с привесом 111%.

ТАБЛИЦА 63

Степень кристалличности (в %) привитых сополимеров, полученных различными способами

Привитой сополимер	Степень кристалличности при различном содержании полиакриловой кислоты в привитых сополимерах, вес. %			
	0	5,2	8,2	20,3
Прессованные таблетки	83,7	85,0	77,5	81,8
Быстро охлажденный расплав	70,5	78,2	76,9	77,7
Отожженные после охлаждения образцы*	74,8	75,8	67,8	70,6

* Отжиг производился в течение 2 ч при 100 °С.

высокого давления. Полиакриловая кислота, видимо, является промотором кристаллизации полиэтилена. Степень кристалличности прогретого полиэтилена увеличивается, а привитых сополимеров уменьшается. Вследствие подвижности боковых цепей при прогреве несколько затрудняется кристаллизация полимера. В связи с приведенными в табл. 63 данными интересно получить волокна непосредственно из привитых сополимеров и сопоставить их свойства со свойствами полиэтиленового волокна и волокна, модифицированного методом привитой полимеризации.

Для всех модифицированных волокон наблюдается четко выраженное уменьшение интенсивности интерференционных дуг, свидетельствующее о снижении степени ориентации, вызванное, вероятно, частичной дезориентацией исходного полимера и тем, что боковые цепи не ориентированы. При газовой прививке акрилонитрила к полиэтиленовому волокну (ПЭ) привитой полимер ориентируется на подложке основного полимера¹⁰. Однако в работе использовался косвенный метод доказательства, основанный на повышении теплостойкости ПЭ — ПАН-волокна.

Одной из важных характеристик структуры привитых сополимеров являются температуры перехода и, в частности, температура стеклования. В последнее время этот метод широко применяется для исследования структуры привитых сополимеров. Температура стеклования ПП—ПАН-волокна, содержащего 115% ПАН, определенная по изменению модуля деформации, оказалась равной 75 °С, температура стеклования ПАН-волокна 77,5 °С. Это указывает на то, что в привитом сополимере компоненты не совмещаются и ведут себя в термомеханическом отношении независимо друг от друга.

Плотность модифицированных полипропиленовых волокон больше плотности полипропилено-

вого волокна, но меньше плотности привитого компонента (табл. 64).

ТАБЛИЦА 64

Плотность привитых полипропиленовых волокон²⁵ (в г/см³)

Привитые волокна	Содержание привитого полимера %	Экспериментальные данные	Аддитивные значения
ПП-ПМВП	50,5	0,9722	1,00
ПП-ПВА	52,7	0,9901	1,04

Характерно, что плотность привитых волокон меньше ее аддитивного значения. Под влиянием привитых цепей происходит разрушение структуры полипропилена. Результаты определения плотности согласуются с рентгеновскими исследованиями, и оба метода подтверждают, что в результате прививки происходит частичное нарушение структуры исходного волокна.

Гигроскопичность изменяется в зависимости от природы и количества привитого полимера. При небольшом содержании привитого компонента, даже при наличии в нем гидрофильных функциональных групп, гигроскопичность волокна мало изменяется (рис. 105). Влагопоглощение волокна можно заметно увеличить путем введения большого количества привитого компонента, но при этом ухудшаются механические свойства волокна.

Ионообменные свойства. Низкая стоимость, доступность исходного сырья и высокая хемостойкость полиолефиновых волокон, особенно полиэтиленового, открывает благоприятную перспективу получения на их основе ионообменных материалов (тканей, волокон).

Для этих целей можно применять привитые волокна с полиакриловой кислотой (ПАК), ПМВП и другими полимерами, содержащими функциональные группы, способные к ионному обмену. Использование ионообменных тканей вместо ионообменных полимеров в ряде случаев имеет преимущества, так как при использовании тканей легче создать непрерывный процесс (сорбция

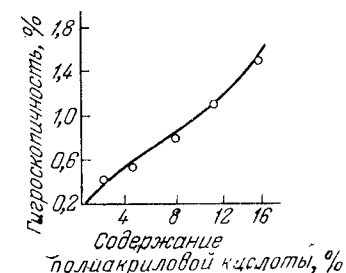


Рис. 105. Влияние количества привитой полиакриловой кислоты на гигроскопичность полипропиленового волокна.

и десорбция) извлечения металлов из растворов. Кроме того, скорость обмена тканей гораздо больше скорости обмена полимеров, и даже при более низкой емкости применение их может оказаться более эффективным, чем применение ионообменных полимеров.

Ниже приводится зависимость ионообменной емкости ПП—ПМВП-волокна от содержания привитого компонента:

Содержание ПМВП (привес), %	2,9	3,2	11,8	16,5	22,8	61,4	101	147	275
Ионообменная емкость, мг-экв/г (по 0,1 HCl)	0,35	0,48	0,87	1,01	1,85	4,75	5,02	7,96	8,30

Волокно, содержащее 120% ПМВП, имеет примерно такую же емкость, как анионит АН-25. Ионообменная емкость ПП—ПАК-волокна с привесом, равным 100%, соответствует 4,35 мг-экв/г (по 0,1 NaOH).

Механические свойства. Изменение механических свойств привитых волокон зависит от количества и природы прививаемого полимера. При содержании в полипропиленовом волокне ПАК, ПМВП, полиметилметакрилата (ПММА) в количестве, не превышающем 20—25%, прочность волокна практически не изменяется^{7,25}; при наличии полиакриловой кислоты (ПАК) прочность волокна заметно снижается (табл. 65). При содержании более 30% привитого полимера прочность волокна резко уменьшается. Удлинение модифицированного полипропиленового волокна, независимо от природы прививаемого полимера, повышается. Уменьшение удлинения модифицированного полипропиленового волокна, обнаруженное авторами⁷, объясняется тем, что для исследования было взято полипропиленовое волокно с очень большим удлинением (106%), нехарактерным для этого волокна.

Доля обратимых деформаций, включающая упругие и высокоэластические с малыми периодами релаксации, также уменьшается, при этом одновременно увеличиваются остаточные деформации. При многократном растяжении на пульсаторе для модифицированных волокон наблюдается увеличение остаточных деформаций. Несомненно неожиданным явилось уменьшение начального модуля модифицированных волокон (см. табл. 65), хотя начальный модуль привитых компонентов достаточно высок.

При формировании стержней непосредственно из привитых сополимеров ПЭ—ПАК получены иные закономерности²⁴. В этом случае начальный модуль привитого сополимера больше, чем полиэтилена, при этом его величина возрастает примерно пропорционально содержанию ПАК в привитом сополимере

ТАБЛИЦА 65

Механические свойства модифицированного полипропиленового волокна²⁵

Модифицированное волокно	Содержание привитого компонента (привес) %	Прочность РКМ	Удлинение, %	Начальный модуль кгс/мм ²	Остаточные деформации после обработки на пульсаторе, %*	Деформация, %		
						общая	обратимая**	необратимая
Исходное полипропиленовое волокно (ПП)	—	34,5	14,2	318	1,75	5,8	4,9	0,9
ПП—ПАК	18,6	27,0	20,5	201	2,8	8,7	5,1	3,6
ПП—ПАК	27,3	24,3	21,7	147	—	—	—	—
ПП—ПАК	39,8	21,9	26,8	122	4,65	8,4	2,9	5,5
ПП—ПМВП	21,3	30,5	20,3	175	2,7	8,2	4,9	3,3
ПП—ПМВП	33,8	26,4	22,5	138	—	—	—	—
ПП—ПМВП	63,4	20,2	28,5	77	4,2	—	—	—
ПП—ПАК	8,8	34,8	19,0	262	2,42	7,1	5,3	1,8
ПП—ПАК	15,9	33,5	19,3	220	—	—	—	—
ПП—ПАК	16,7	30,1	22,2	169	2,52	—	—	—
ПП—ПВА	30,0	—	—	—	2,84	8,8	3,7	5,1

* Остаточная деформация определялась после 10 000 циклов.

** Обратимая деформация включает упругие и высокоэластические деформации с малыми периодами релаксации.

(рис. 106). Только при температурах выше 60°C разница в начальном модуле полиэтилена и привитых сополимеров уменьшается и при температурах, близких к температурам плавления, кривые почти сливаются. Характер зависимости начального модуля от температуры примерно одинаков для полиэтилена и привитых сополимеров.

Из рассмотренных данных видно, что в результате прививки карбоцепных полимеров при относительно большом их содержании в привитом сополимере наблюдается снижение основных механических показателей полипропиленового волокна, обусловленное уменьшением степени кристалличности и ориентации полипропиленового волокна. Степень изменения механических свойств зависит от количества привитого компонента.

Теплостойкость. Полипропиленовое волокно имеет сравнительно низкую теплостойкость, поэтому предполагалось путем синтеза привитых сополимеров хотя бы частично устранить этот недостаток волокна. Относительно влияния привитых компонентов на изменение теплостойкости полипропиленового волокна в литературе имеются противоречивые данные, что отчасти объясняется различными методами оценки теплостойкости. А. В. Власов и сотр.¹⁰ установили повышение теплостойкости модифицированного, предварительно прогретого ПП—ПАН-волокна,

содержащего довольно большое количество привитого ПАН (97%). Ю. Павлинец и сотр.¹⁶ отмечали повышение температуры

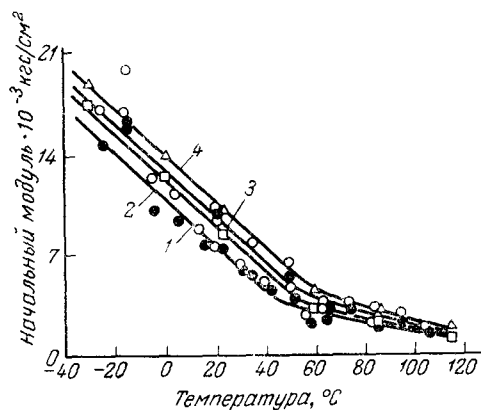


Рис. 106. Зависимость начального модуля полиэтилена и модифицированных полимеров от температуры:

1—полиэтилен высокого давления; 2—привитой сополимер, содержащий 5,2% полиакриловой кислоты; 3—привитой сополимер, содержащий 8,2% полиакриловой кислоты; 4—привитой сополимер, содержащий 20,3% полиакриловой кислоты.

нулевой прочности ПП—ПММА-волокна, при этом эффект возрастает по мере увеличения привеса волокна.

Ниже приводятся полученные ими данные:

Привес волокна, % . . .	0	15,7	22,3	30,0	51,0
Температура нулевой прочности в атмосфере азота, °C	176	174—179	172—179	200	200

Наиболее правильным следует признать определение механических свойств непосредственно при высоких температурах. Результаты, приведенные в табл. 66, показывают, что полипропиленовое и модифицированное полипропиленовое волокно мало отличаются по прочности при 100 °C и, следовательно, боковые цепи не оказывают влияния на этот показатель. Среди привитых компонентов ПАН обладает сравнительно высокой теплостойкостью, и тем не менее теплостойкость ПП—ПАН-волокна даже несколько ниже, чем полипропиленового волокна. Теплостойкость ПП—ПАК и ПП—ПМВП-волокон мало отличается от теплостойкости исходного ПП-волокна²⁵. По мнению З. Манясека и сотр.¹⁵, на термостойкость модифицированного полиэтиленового волокна оказывают влияние содержащиеся в нем перекисные группы.

ТАБЛИЦА 66

Теплостойкость модифицированных полипропиленовых волокон²⁵

Модифицированные волокна	Привес %	Потери прочности волокна при 100 °C %	Увеличение удлинения волокна при 100 °C %
ПП	0	58,3	60,5
ПП—ПАН	17,7	62,5	35,8
ПП—ПАК	39,8	50,1	—
ПП—ПМВП	39,9	66,0	—
ПП—ПМВП	63,4	55,0	63,5

Очевидно, не существует прямой зависимости между температурой нулевой прочности, характером термомеханических кривых и теплостойкостью, т. е. сохранением прочности при высоких температурах. Подобное несоответствие наблюдалось для модифицированных волокон, в частности, для частично структурированного капронового волокна. Снижение текучести ПЭ—ПАН-волокна после термообработки при высокой температуре, наблюдаемое авторами работы¹⁰, видимо, связано с циклизацией и образованием межмолекулярных связей между привитыми цепями ПАН.

Предварительная термообработка для некоторых привитых сополимеров является одним из возможных путей повышения теплостойкости волокон из привитых сополимеров.

Светостойкость модифицированного ПП-волокна зависит от природы привитого полимера. Такие полимеры, как ПАН, ПМВП, ПВА, увеличивают, а ПАК не оказывают сколько-либо заметного влияния на светостойкость модифицированного волокна²⁵.

Окрашиваемость модифицированных волокон. Вследствие низкой гигроскопичности и высокой кристалличности полиолефиновых волокон при крашении их встречаются значительные трудности. Методом привитой полимеризации можно увеличить сродство волокон к красителям. Для этого привитые полимеры должны содержать функциональные группы, способные взаимодействовать с основными или кислотными красителями. К таким полимерам относятся полиакриловая кислота, полиакрилонитрил, полиметилвинилпиридин, полиакриламид, полиметилметакрилат и др.

Прививка двух мономеров, имеющих кислотные и основные группы, дает возможность получать модифицированные волокна, обладающие сродством к основным и кислотным красителям. Достаточно хорошо окрашиваемые волокна получают при

введении сравнительно небольшого количества привитого компонента (4—8% от массы волокна); вследствие небольшого прироста привитого компонента механические свойства волокна изменяются незначительно.

Одновременно с улучшением окрашиваемости модифицированные волокна приобретают матовую поверхность, более приятный гриф, частично устраняются неприятные воскообразные свойства и др.

Пути практической реализации этого способа улучшения окрашиваемости пока не ясны. Наиболее простым и перспективным является метод привитой полимеризации, не требующей предварительной активации волокна.

Для практического применения радиационного метода прививки требуется создание высокопроизводительной, обеспечивающей безопасность работы аппаратуры.

В Италии на строящемся заводе предусматривается производство модифицированного полипропиленового волокна методом привитой полимеризации, основанном на предварительном введении перекисных групп путем окисления волокна.

Структурирование полиолефинов

Образование межмолекулярных химических связей является одним из методов модификации свойств полимерных материалов. Процессы структурирования в отличие от старения являются регулируемыми и дают возможность получать новые материалы с заданными структурой и свойствами.

Структурирование, если оно не сопровождается деструкцией, приводит к увеличению прочности, начального модуля, теплостойкости, температуры плавления, уменьшению удлинения, текучести под нагрузкой, растворимости и улучшению других свойств полимерных материалов. Степень изменения свойств структурированных полимеров зависит от структуры исходного полимера, частоты межмолекулярных связей и равномерности их распределения по всей массе материала, условий проведения реакции структурирования и, в частности, интенсивности протекания деструкции полимера, характера сшивающего реагента и других факторов.

Образование межмолекулярных связей в гибких аморфных полимерах вызывает увеличение прочности, начального модуля, расширение области высокоэластического состояния, снижение растворимости и в ряде случаев приводит к повышению теплостойкости. При структурировании аморфных жестких полимеров механические свойства изменяются в гораздо меньшей степени.

При структурировании кристаллических полимеров ниже температуры плавления реакция протекает в основном в аморфных участках и на границе кристаллических образований. Структурированные полимеры, полученные в указанных условиях, сохраняют высокую степень кристалличности и приобретают комплекс ценных физико-механических свойств.

Если процесс структурирования сопровождается интенсивной деструкцией полимера, что нередко происходит при облучении полимера источниками высокой энергии и при жестких условиях проведения реакции химического структурирования, физико-механические свойства полимера ухудшаются.

Химические методы структурирования бифункциональными соединениями сопровождаются побочными реакциями образования циклов в полимере, а также взаимодействием с полимером только одной из функциональных групп. В этом случае свойства модифицированного полимера зависят от соотношения скоростей побочных реакций и реакции структурирования. Интенсивное течение побочных реакций может привести к тому, что эффект структурирования будет крайне незначительный.

Для полиолефинов наиболее широкое распространение получили методы структурирования, основанные на применении источников высокой энергии. В связи с отсутствием в полиолефинах реакционноспособных функциональных групп применение химических методов затруднено. Только при высоких температурах под влиянием некоторых реагентов протекает структурирование макромолекул, однако процесс сопровождается многими побочными реакциями и сильной деструкцией полимера.

Радиационно-химический выход, т. е. число межмолекулярных связей, образующихся на каждые 100 эв поглощенной энергии, для некоторых полимеров имеет следующие значения²⁶:

полиэтилен	3—4
каучук	2,2
полистирол	0,019
поливинилхлорид	0,6
полиметилметакрилат	1,2

Кислород подавляет, а закись азота и другие вещества благоприятствуют реакции структурирования полимеров. С повышением температуры облучения, при прочих равных условиях, начинается более интенсивно протекать процесс структурирования полимера²⁷. Существенное влияние на направление течения реакций оказывает величина дозы излучения. С увеличением ее более энергично протекает деструкция и подавляется структурирование полимера. В присутствии кислорода воздуха более интенсивно протекает деструкция полимера и уменьшается число

образующихся межмолекулярных связей, поэтому облучение в вакууме дает лучший эффект¹.

Структурирование облучением начинает все более широко применяться в технологической практике. Большое число работ посвящено изучению процессов структурирования полиэтилена высокого давления и разнообразных изделий из него. Исследований по структурированию полиолефиновых волокон почти не проводилось, но принципы структурирования, рассматриваемые для полиэтилена высокого давления, в известной мере относятся и к полиэтиленовому волокну.

В одном из патентов²⁸ указывается на возможность структурирования полиэтилена дихлорангидридами дикарбоновых кислот. Однако из-за малой реакционной способности атомов водорода полиэтилена реакцию необходимо проводить в жестких условиях. Возможность практического применения этого метода сомнительна.

Б. А. Догадкин и А. А. Донцов²⁹ осуществили структурирование полиэтилена серой. Реакция проводилась в жестких условиях при температуре 200—250 °С. При этом циклическая молекула серы S₈ распадается с образованием свободных радикалов, которые воздействуют на полиэтилен. Структурирование полиэтилена сопровождается рядом побочных процессов, приводящих к образованию сероводорода, накоплению двойных связей в полимере, деструкцией полимера и др.

Этот метод из-за крайне жестких условий проведения реакции не может быть применен для структурирования полиолефиновых волокон.

Степень кристалличности полиэтилена при небольших степенях структурирования не меняется, так как сшивка происходит преимущественно в аморфных областях полимера. При увеличении дозы облучения наблюдается аморфизация полимера и, когда в процессе структурирования участвуют 28% звеньев полимера, получается полностью аморфный полимер³⁰. Температура плавления полиэтилена повышается с увеличением дозы облучения, причем при одинаковой дозе облучения эффект более четко выражен в том случае, когда облучение проводится в вакууме (рис. 107). Облучение вследствие образования межмолекулярных связей приводит к увеличению вязкости расплава полиэтилена. При больших дозах облучения полимер становится неплавким.

При структурировании также снижается растворимость полиэтилена, хотя полимер сохраняет способность набухать в характерных для него растворителях.

Современное состояние теории позволяет только качественно оценить тенденцию изменения свойств структурированных

полимеров. Поэтому непосредственно экспериментальные данные являются одним из важнейших критериев оценки механических свойств структурированных полимеров. Изменение свойств при

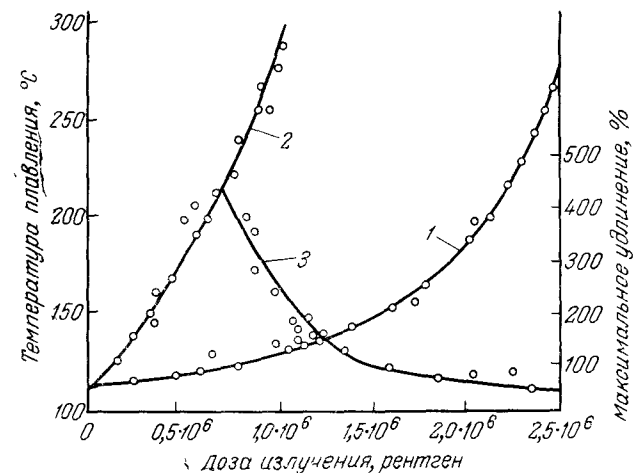


Рис. 107. Влияние дозы облучения на температуру плавления и удлинение полиэтилена:

1—температура плавления при облучении на воздухе; 2—температура плавления при облучении в вакууме; 3—удлинение при облучении в вакууме.

переходе от линейных к структурированным полимерам определяется совокупностью большого числа факторов, зависящих от условий проведения эксперимента, поэтому в литературе нередко встречаются противоречивые данные.

Прочность структурированного полиэтилена сохраняется неизменной или несколько повышается. Удлинение, как правило, по мере увеличения дозы облучения уменьшается. Довольно своеобразно изменяется начальный модуль. По мере увеличения дозы облучения начальный модуль, определенный при комнатной температуре, вначале уменьшается, а затем возрастает^{26, 30} (рис. 108). Уменьшение модуля в начальный период обусловлено снижением степени кристалличности, а его повышение — большим числом межмолекулярных связей, образующихся по мере увеличения дозы облучения.

Как указано выше (см. гл. VI), существенным недостатком полиолефиновых и особенно полиэтиленовых волокон является низкая теплостойкость и большая склонность к текучести под нагрузкой даже при комнатной температуре. Одним из путей повышения теплостойкости и снижения текучести является обра-

зование межмолекулярных связей в полиолефиновых волокнах при облучении источниками высокой энергии. Этот метод начи-

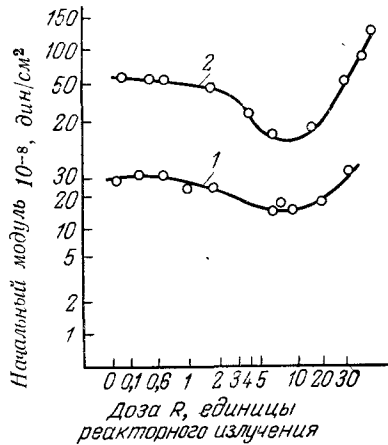


Рис. 108. Зависимость начального модуля полиэтилена от дозы излучения при комнатной температуре:

1—кривая, полученная динамическим методом; 2—кривая, полученная путем статических измерений.

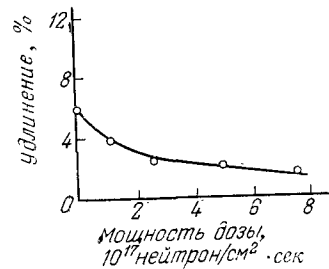


Рис. 109. Зависимость удлинения полиэтилена высокого давления от мощности дозы излучения (продолжительность действия нагрузки—1000 ч, напряжение—28 кгс/см²).

нает успешно использоваться для снижения текучести пленок, изготовленных из полиэтилена высокого давления. Наличие в

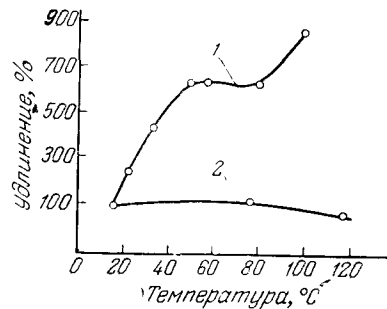


Рис. 110. Зависимость удлинения облученного и необлученного полиэтиленового волокна от температуры:

1—необлученное волокно; 2—облученное волокно.

последнем третичного углеродного атома облегчает образование межмолекулярных связей. По этой же причине с хорошим выходом образуются межмолекулярные связи при облучении полипропилена. Для линейного полиэтилена осуществить структурирование гораздо труднее. Тем не менее в последнее время было

показано³¹, что в результате облучения также удается значительно уменьшить ползучесть изделий, полученных

55%. Как видно из рис. 109, по мере увеличения дозы излучения, особенно при облучении малыми дозами, наблюдается заметное снижение текучести полиэтилена высокого давления.

Надо полагать, что облучение источниками высокой энергии приводит к аналогичным закономерностям в изменении свойств полиэтиленового волокна. В работе³² было установлено значительное уменьшение удлинения при повышении температуры облученного полиэтиленового волокна (рис. 110). Однако, видимо, из-за небольшого числа межмолекулярных связей теплостойкость облученного волокна мало изменилась по сравнению с исходным волокном. Для полипропиленового волокна деструкция, вероятно, превалирует над структурированием, и после облучения наблюдается снижение прочности и удлинения волокна.

Структурирование полиолефинов происходит также под влиянием ультрафиолетовых лучей³³ (см. гл. II).

Получение волокон из смесей полимеров

Получение волокон из смесей полимеров уже давно привлекает внимание исследователей³⁴. Наиболее простым методом является получение волокон из смесей полимеров в общем растворителе. Несмотря на то что полимеры в растворе, как правило, не совмещаются, вследствие высокой вязкости таких систем их расслоение происходит медленно; это дает возможность подготовить и переработать в волокно растворы, сохраняющие гомогенность. Таким путем было получено волокно из смеси хлорина и нитроцеллюлозы, хлорина и вторичной ацетилцеллюлозы, волокно на основе смесей полиакрилонитрила и других полимеров (вероятно, волокно зефран), смесей привитых сополимеров и гомополимеров.

Получение волокон из смесей расплавов полимеров также возможно, но связано с значительными трудностями. Расплавы смесей полимеров также, как правило, несовместимы и получить однородную массу вследствие высокой вязкости довольно трудно. Переработка полимера в волокно производится при высокой температуре, поэтому смешиваемые полимеры должны обладать высокой термостойкостью. Не исключена также возможность разложения одного из полимеров под влиянием другого. Нередко каждый из полимеров в виде расплава достаточно устойчив, а в смеси происходит интенсивное их разложение.

Переработка смесей, или так называемых «сплавов», относится к одному из перспективных направлений модификации свойств полимеров, в том числе волокон. Этот метод дает возможность в широких пределах изменять химический состав, структуру и физико-механические свойства волокна.

Смеси полиолефинов, особенно полиэтилена с другими полимерами, изучались рядом исследователей, но работы по получению волокон из смесей полиолефинов почти не проводились.

Г. Л. Слонимский и соотр.³⁵ исследовали свойства смесей полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ), а также каждого из них с полиизобутиленом (ПИБ). Исследованию подвергались композиции, состоящие из кристаллического и аморфного полимера [изотактический полипропилен — полиизобутилен; изотактический полипропилен — полипропилен (аморфный); полиэтилен — полиизобутилен]; из кристаллических полимеров (полипропилен — полиэтилен); из аморфных полимеров (атактический полипропилен — полиизобутилен).

На основании рентгенографических данных и характера термо-механических кривых авторы пришли к выводу, что перечисленные смеси, даже смесь атактического и изотактического полипропилена, несовместимы. Особенно заметно проявляется несовместимость кристаллического полипропилена и полиэтилена. Н. В. Михайлов и соотр.³⁶, исследуя систему полипропилен — полиэтилен, пришли к иному выводу. Согласно их данным, смесь, содержащая 75% полиэтилена и 25% полипропилена, является совместимой. При ином соотношении компонентов получаются несовместимые композиции.

Прочность пленок из смеси полимеров увеличивается по мере увеличения содержания в смеси кристаллического полимера.

Такая картина наблюдается при увеличении содержания изотактического полипропилена (ПП) в смеси с аморфным полипропиленом и в смеси с полиизобутиленом (ПИБ), а также для смеси полиэтилен — полиизобутилен (рис. 111). В смеси полипропилен — полиэтилен (ПП—ПЭ) присутствие полипропилена (ПП) приводит к увеличению прочности полиэтилена (ПЭ).

Разрывные деформации пленок из смесей ПП—ПИБ и ПЭ—ПИБ проходят через минимум. Минимальное значение деформации для пленок из смеси ПП—ПИБ соответствует соотношению компонентов в смеси, равной 1:1, а для смеси ПЭ—ПИБ при соотношениях, находящихся в пределах между 3:1 и 1:3 (рис. 112). Своеобразный ход кривой обусловлен различным типом деформации аморфного ПИБ (быстро возвратимые высокоэластические) и кристаллических ПП и ПЭ (быстро возвратимые вынужденно-эластические).

Добавление жесткого полипропилена и полиэтилена к мягкому полиизобутилену приводит к увеличению начального модуля и снижению деформации; добавление мягкого полиизобутилена к жестким полипропилену и полиэтилену снижает начальный модуль и препятствует развитию напряжений, вызывающих вынужденно-эластические деформации. Минимальное

значение деформации наблюдается при условии, когда один механизм деформации препятствует развитию другого механизма деформации. В работах³⁷ наблюдалось плавное изменение деформации в зависимости от состава. Расхождение результатов

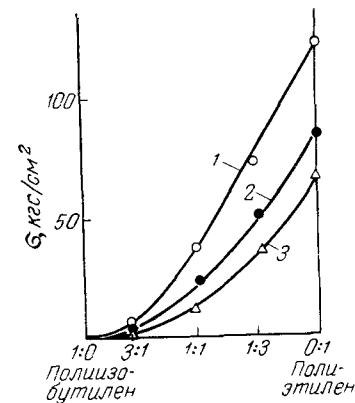


Рис. 111. Зависимость прочности пленки от состава смеси полиизобутилена и полиэтилена при разных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1—20; 2—40; 3—60.

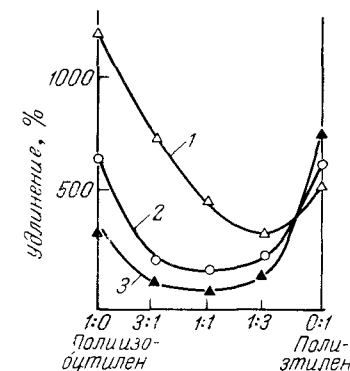


Рис. 112. Зависимость удлинения пленки от состава смеси полиизобутилена и полиэтилена при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$): 1—20; 2—40; 3—60.

обусловлено различным способом приготовления смесей. В упомянутых работах смеси готовили вальцеванием, при этом не исключено химическое течение полимеров с образованием блок-сополимеров, приводящее к гомогенизации системы.

ТАБЛИЦА 67

Механические свойства волокон из смесей полипропилена и полистирола

Соотношение полимеров, вес. %		Свойства волокон, вытянутых при температуре			
		120 °C		130 °C	
полнпропилен	полнстирол	прочность ркм	удлинение %	прочность ркм	удлинение %
100	—	40,0	23,0	37,2	19,9
96	4	39,1	20,8	37,5	20,9
92	8	38,0	20,5	36,0	19,5
88	12	35,0	18,6	35,0	18,6

Рассмотренные закономерности относятся к неориентированным или слабо ориентированным системам смесей полимеров и вряд ли их полностью можно распространить на волокна. К сожалению, исследований по получению волокон из смесей полиолефинов не проводилось. Только в последнее время начаты такие работы. М. П. Зверев и соотр.³⁸ получили волокно из смеси полипропилена и кристаллического полистирола.

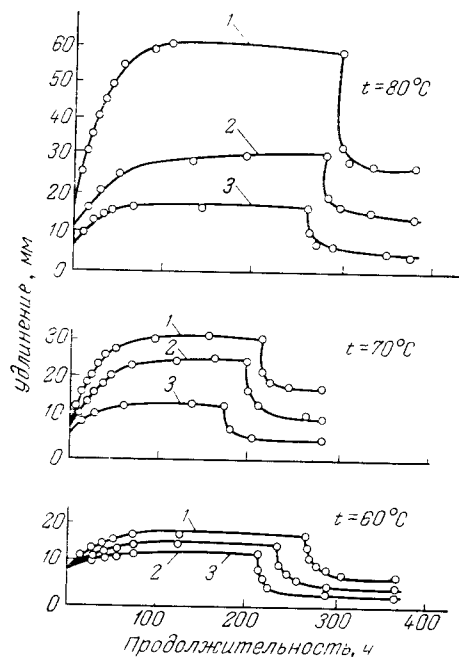


Рис. 113. Ползучесть и восстановление (при разных температурах) волокон из смеси полипропилена и полистирола, взятых в соотношении:
1—100:0; 2—96:4; 3—88:12.

Такая композиция выбрана с целью снижения текучести полипропиленового волокна. Анализ ИК-спектров и термо-механических кривых показал, что полимеры не совмещаются. Механические показатели волокон из смеси полимеров, взятых в различных соотношениях, приведены в табл. 67. Из табл. 67 видно, что с увеличением содержания в смеси полимеров полистирола механические свойства волокна ухудшаются. При содержании в смеси 12 вес. % и больше полистирола наблюдается резкое ухудшение механических свойств волокна. Снижение прочности волокна связано с микронеоднородностью системы, а снижение удлинения — с возрастанием жесткости структуры смеси, вызванной присутствием в ней полистирола. При наличии в смеси полистирола уменьшается текучесть волокна, особенно при повышенных температурах, и снижаются остаточные деформации по сравнению с волокном из чистого полипропилена (рис. 113). Энергия активации ползучести волокна из смеси полимеров заметно выше, чем волокна из полипропилена. Так, например, для полипропиленового волокна она составляет 24,7 ккал/моль, а волокон, содержащих 4 и 12 вес. % полистирола, — соответственно 27,5 и 31,4 ккал/моль. Увеличение энергии

активации связано с тем, что в присутствии полистирола создаются стерические препятствия, затрудняющие перемещение молекулярных структур полипропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пиннер, Химия и технология полимеров, № 5, 3 (1963).
2. У Жун-жуй, Стасюк Х. А., Кочергинская Л. А., Розенблюм Н. Д., Конкин А. А., Роговин З. А., Хим. волокна, № 5, 12 (1963).
3. Charigo A., J. Polymer Sci., 29, 321 (1958).
4. Shikohada I., Tomioka K., J. Polymer Sci., 44, 195 (1961).
5. Бах Н. А., Сборник работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 145.
6. Charigo A., J. Polymer Sci., 34, 439 (1959).
7. Одор Л., Гелейн Ф., Хим. волокна, № 2, 18 (1961).
8. Odian G., Acker T., Sobel M., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 1, 245 (1963). Odian G., Rossi A., Trachtenberg E., J. Polymer Sci., 42, 575 (1960).
9. Пирсон Р., Химия и технология полимеров, № 2, 20 (1958).
10. Власов А. В., Михайлов Н. В., Токарева Л. Г., Рафииков С. Р., Цейтлин Б. Л., Глазунов П. Я., Хим. волокна, № 6, 24 (1963).
11. Natta G., Beati E., Severin F., J. Polymer Sci., 34, 685 (1959).
12. У Жун-жуй, Роговин З. А., Конкин А. А., Хим. волокна, № 5, 18 (1961).
13. Лазар М., Павлинец Ю., Манясек З., Мичко М., Берек Д., Высокомол. соед., № 3, 943 (1961).
14. Манясек З., Берек Д., Мичко М., Лазар М., Павлинец Ю., Высокомол. соед., 3, 1104 (1961).
15. Манясек З., Мичко М., Павлинец Ю., Лазар М., Хим. волокна, № 3, 20 (1963).
16. Павлинец Ю., Лазар М., Манясек З., Хим. волокна, № 5, 21 (1962).
17. Павлинец Ю., Лазар М., Манясек З., Хим. волокна, № 4, 7 (1964).
18. У Жун-жуй, Роговин З. А., Конкин А. А., Хим. волокна, № 6, 11 (1962).
19. Минскер К. С., Шапиро И. З., Разуваев Г. А., Высокомол. соед., 4, 351 (1962).
20. Potts J., Bonner E., Turbett R., Rugg F., Am. Chem. Soc., Meeting-Minature, January (1957). Oster G., Shibato O., J. Polymer Sci., 26, 233 (1957).
21. Oster G., Moroson H., J. Polymer Sci., 34, 671 (1959).
22. Платс Н. А., Журн. ВХО им. Менделеева, 9, № 6, 638 (1964).
23. Мовсум-Заде А. А., Горяинова Е. С., Лившиц Р. М., Роговин З. А., Конкин А. А., Высокомол. соед., 6, 1340 (1964).
24. Райк, Харт, Сандерс, Химия и технология полимеров, № 12, 16 (1963).
25. У Жун-жуй, Конкин А. А., Роговин З. А., Хим. волокна, № 6, 14 (1964).
26. Шапиро А., Химия и технология полимеров, № 2, 3 (1958).
27. Williams T., Dole M., J. Am. Chem. Soc., 81, 2919 (1959).
28. Пат. ФРГ 1062936, 21/VI 1960.
29. Догадкин Б. А., Донцов А. А., Высокомол. соед., 3, 1747 (1961); Высокомол. соед., 5, 39 (1963); Высокомол. соед., 6, 1744 (1964).

30. Charleshy A., Ross M., Proc. Roy. Soc., A217, 122 (1953).
 31. Marin J., Griesacker P., J. Appl. Polymer Sci., 7, № 1, 133 (1963).
 32. Нечаева С. А., Малинский Ю. М., Роговин З. А., Хим. волокна, № 3, 7 (1960).
 33. Чарлсби, Грейс, Колкингтон, ХТП, № 2, 40 (1963).
 34. Михайлов Н. В., Уханова З. В., Клименков В. С., Курильчиков Е. А., Текст. пром., № 9, 11 (1954); Михайлов Н. В., Покровская Н. Б., Хим. волокна, № 5, 13 (1964).
 35. Слонимский Г. Л., Мусаелян И. Н., Казанцева В. В., Высокомол. соед., 6, 219, 818, 823 (1964).
 36. Михайлов Н. В., Файнберг Э. Э., Горбачева В. О., Чен Цин-хай, Высокомол. соед., 4, 237 (1962).
 37. Фельдман Р. И., Миронов А. К., Колл. ж., 19, 654 (1957); Делекторский Г. В., Вестник электропромышленности, № 9, 9 (1960).
 38. Зверев М. П., Бычков Р. В., Костина Т. Ф., Клименков В. С., Хим. волокна, № 3, 15 (1964).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аврами** уравнение кристаллизации
полиолефинов 45
- Агрегат** для получения моноволокна
из полиолефинов 163, 164
- Активные центры**
комплексных катализаторов 23 сл.
окисных катализаторов 34
- Анионно-координационная полимеризация** 22, 23, 30
- Атактические полиолефины**
макромолекулы 21
образование 27
определение 20
рентгеновские спектры 41, 42
свойства 46, 48, 58, 59
- Больцмана** уравнение вероятности перегруппировки макромолекул 181
- Вейссенберга** эффект 99, 119, 120, 130
- Вертикальные червяки** экструзионных головок 158, 159
- Виниловые мономеры, прививка**
к полиолефинам 230 сл.
— полиолефиновым волокнам 236 сл.
- Вискозиметры** 98 сл., 114, 121, 123
- Водопроницаемость** полиолефинов 54, 55
- Волокно (а)**
из ПВД и ПНД 200, 211
- Волокно (а)**
из сополимера этилена с пропиленом 200, 204 сл.
— стереорегулярного полистирола 200, 204
полиолефиновые см. Полиолефиновые волокна
полипропиленовое см. Полипропиленовое волокно
полиэтиленовое см. Полиэтиленовое волокно
получение из смесей полимеров 263 сл.
- Время** релаксации 51
- Входовые эффекты** 123, 126
- Вынужденно-эластическая деформация** полимеров 51
- Вырожденные разветвления** при термоокислительной деструкции полиолефинов 67
- Вытягивание**
моноволокна 194
нитей для получения штапельного волокна 193, 194
— филаментных 189 сл.
полиолефиновых волокон 163, 164, 174 сл., 191
струи расплава при формовании волокна 131, 132
- Вытяжка** фильерная 131, 135, 168, 169
- Выход** радиационно-химический 228
- Вязкость**
жидкостей 91, 92

- Вязкость**
 ньютоновская 96, 97, 106, 110 сл.
 трутоновская 132, 134, 141
 характеристическая см. Характеристическая вязкость
 эффективная см. Эффективная вязкость
- Вязкость расплавов полимеров** 95, 96
 и величина фильерной вытяжки 135
 — напряжение сдвига 104, 136
 температурно-инвариантная характеристика 107
 эффективная 102, 103, 107, 110
- Вязко-упругие жидкости** 93
- Вязко-эластические свойства расплавов полиолефинов** 114 сл.
- Гигроскопичность** полиолефиновых волокон 199, 221, 222, 253
- Гидроперекись (и)**
 ди-*трет*-бутила как инициатор синтеза полипропилена 18
 образование при окислении и облучении полиолефинов 228, 229, 232, 240 сл.
 — — облучении полиолефиновых волокон 237 сл.
- Головки прядильные для формования полиолефиновых волокон** 151 сл.
- Гомополимеризация** 231, 238, 239, 244, 245
- Горизонтальные червяки экструзионных головок** 154, 155
- Грануляция полимеров на экструзионных машинах** 149 сл.
- Давление**
 в расплавопроводах при формовании полипропиленового волокна 156 сл.
 и напряжения сдвига в каналах фильер 128, 129
- Деполимеризация** при термической деструкции полиолефинов 64
- Деструкция и стабилизация полиолефинов** 63 сл.
 и формирование волокон 148, 149
 термическая 63 сл.
 термоокислительная 67 сл.
 фотохимическая 77 сл.
- Деформация(и)**
 полиолефинов
 вынужденно-эластическая 51
 и напряжения 56, 57, 114 сл.
 полиолефиновых волокон 174 сл., 206, 207
 привитых 255, 256
- Диэлектрические свойства полиолефинов** 53, 54
- Доза излучения**
 влияние на свойства полиолефиновых волокон 233
 единица и мощность 228 сл.
 и количество макрорадикалов 235, 236
 при структурировании полиолефинов 260 сл.
- Дозирующие червяки** экструзионных головок 155, 156
- Дробление расплавов полимеров**
 и температура 124 сл.
- «Живые полимеры»** 30
- Жидкости**
 бингамовские 90, 91
 вязкость 91, 92
 вязко-упругие 93
 дилатантные 90, 92
 ньютоновские 91
 ньютоновские 89 сл.
 псевдопластические 90 сл.
 реопектические 92, 93
 тиксотропные 92
- Журкова** уравнение прочности полимеров 184, 185
- «Замороженные» свободные радикалы** 229, 230

- Зона(ы)**
 вытягивания и образования волокна 131 сл.
 червяков экструзионных головок 155, 156
- Изотактические полиолефины**
 макромолекулы 21
 образование 27
 определение 20
 рентгеновские спектры 41, 42
 свойства 46 сл., 52 сл.
- Индексы плавления полиолефинов** 146, 147
- Индукционный период деструкции полиолефинов** 73 сл.
- Инициаторы**
 деструкции полиолефинов 64, 73
 прививки мономеров к волокнам без их активации 248
 реакции передачи цепи 245, 246
 синтеза полиолефинов 16 сл.
 химической активации полимеров 241
- Ионная полимеризация**
 на комплексных катализаторах 20 сл.
 — окисных катализаторах 33 сл.
- Ионообменные свойства привитых полиолефиновых волокон** 253
- Капиллярные вискозиметры** 98 сл., 114, 121, 123
- Катализатор(ы)**
 комплексные Циглера-Натта 20 сл., 27, 29
 нерастворимые 21, 22
 окисные 33 сл.
 растворимые 21, 22
 «Стандарт ойл» и Филлипса 34, 35
- Кваитовый выход полиолефинов** 79
- Клаузиса — Мосотти — Дебая** уравнение диэлектрической проницаемости 53
- Коэффициент(ы)**
 Аврама 45
 трения полиолефиновых волокон 207, 208
- Крашение полиолефиновых волокон** 149, 151, 218 сл.
- Кристаллизация полиолефинов** 41, 43 сл., 142
- Линейный полиэтилен** см. также Полиэтилен низкого давления
 водонепроницаемость 54, 55
 вытягивание 175, 176
 индекс плавления 146
 летучие продукты окисления 71
 начальный модуль и прочность 59
 период идентичности 46
 плотность 46, 48
 получение 10
 рентгенограммы 177
 температуры плавления и стеклования 46, 49, 51
 теплоемкость и теплопроводность 52, 53
 термоокислительная деструкция 68, 69
 удлинение 53
 фотохимическая деструкция 77 сл.
- Максвелла** уравнение диэлектрической проницаемости 53
- Машины** экструзионные см. Экструзионные машины
- Механизм(ы)**
 действия на полиолефины излучений высокой частоты 84 сл.
 деструкции и стабилизации полиолефинов 67 сл., 72 сл., 79 сл.
 полимеризации олефинов 22 сл., 34, 35
- Механические свойства полиолефиновых волокон** 202 сл.
 из смесей полимеров 266, 267
 привитых 255 сл.

- Модификация
полипропилена 41
свойств полиолефиновых волокон и окрашиваемость 221
методом привитой полимеризации 225 сл.
применением смесей полимеров 263 сл.
структурированием полиолефинов 258 сл.
- Модифицированные полиолефиновые волокна 249 сл., 257, 258
- Молекулярный вес
полиолефинов 15 сл., 26, 33, 69
и вязкость расплавов 109 сл.
— полидисперсность 113, 114
— растворимость 56
— свойства волокон 149, 150
— степень кристалличности 43, 44
— температура плавления 49, 50
— — формования 165, 166
- Моноволокно
вытягивание 194
полипропиленовое 11, 203
полистирольное 200
полиэтиленовое 5, 10, 202
формование 163, 164
- Монокристаллы полиолефинов 42, 43
- Морозостойкость полиолефиновых волокон 213, 214
- Надмолекулярные структуры 94 сл., 197
- Наполнители и теплостойкость полипропиленового волокна 213, 214
- Напряжение (я)
и удлинение полиолефиновых волокон 205
сдвига в канале фильеры 128, 129
— для жидкостей 89 сл.
— и деформации 113 сл., 133
— расплавов полимеров 95 сл., 104 сл., 136
- Начальный модуль 256
полиолефинов 59
полиолефиновых волокон 180, 181
188, 203 сл., 213
модифицированных 255, 256
- Неньютоновские жидкости 91
- Ньютоновские жидкости 89 сл.
- Обрыв цепи
при полимеризации олефинов на комплексных катализаторах 25
— термической деструкции полиолефинов 65
- Объемная нить 186, 192, 193
- Окисные катализаторы для синтеза полиолефинов 33 сл.
- Окрашиваемость модифицированных волокон 257, 258
- Ориентация полиолефиновых волокон 177, 178, 185 сл.
- Период идентичности полиолефинов 45 сл.
- Пигменты
и стойкость волокон к ультрафиолетовым лучам 216
при формовании полиолефиновых волокон 151
- Плавильные решетки 151 сл.
- Пластификаторы 147
- Плотность
полиолефинов 35, 37, 40, 41, 46 сл., 164, 165
полиолефиновых волокон 168, 180 сл., 199, 200, 221, 222, 253
- Поддавливающий шнек для плавильных решеток 153, 154
- Полиакриловая кислота, прививка к полиолефиновым волокнам 213, 238, 242, 248, 253 сл.
- Полиакрилонитрил, прививка к полиолефиновым волокнам 213, 233, 239, 254 сл.
— полиэтилену 248, 249

- Полиалломеры 30
- Полибутилен-1, свойства 46
- Полидисперсность
и удлинение волокон 149, 150
полиолефинов и вязкость расплавов 109 сл.
— — молекулярный вес 113
- Полимеризация
ионная см. Ионная полимеризация
привитая см. Привитая полимеризация
пропилена 31
радикальная см. Радикальная полимеризация
степень 197
этилена 16 сл., 24, 27, 31 сл.
- Поли-3-метилбутилен-1
свойства 47
структура 38
- Поли-4-метилпентилен-1
монокристаллы 43
свойства 47
волокна 203
формование 162
- Полиолефиновые волокна
вытягивание см. Вытягивание полиолефиновых волокон
модификация свойств см. Модификация свойств полиолефиновых волокон
модифицированные 249 сл., 257, 258
ориентация 177, 178 сл., 185 сл.
прививка виниловых мономеров 236 сл.
применение 220 сл.
производство 9 сл.
свойства 196 сл.
механические 202 сл.
термомеханические 211 сл.
физико-механические 168, 169, 186, 187
физико-химические 215 сл.
физические 199 сл., 250 сл.
формование 146 сл.
- Полиолефины
влияние излучений высокой частоты 84 сл.
водопроницаемость 54, 55
грануляция на экструзионных машинах 149 сл.
деструкция
термическая 63 сл.
термоокислительная 67 сл.
фотохимическая 77 сл.
деформация 51, 56, 114 сл.
индексы плавления 146, 147
квантовый выход 79
кристаллизация 41, 43 сл., 142
макромолекулы 37 сл.
молекулярный вес см. Молекулярный вес полиолефинов
монокристаллы 42, 43
облучение 228
потери диэлектрические, тангенс угла 53, 54
привитая полимеризация виниловых мономеров 230 сл., 250 сл.
пристоечное скольжение 125, 127
расплавы
вязкость 109 сл.
вязко-эластические свойства 114 сл.
растворимость 55, 56
рентгенограммы 38, 39
светостабилизаторы 81 сл.
свойства диэлектрические 53, 54
— механические 58, 59
— физико-механические и физические 26, 45 сл., 52, 56 сл., 147, 164, 165
синтез
нонной полимеризацией 20 сл.
радикальной полимеризацией 16 сл.
сырье 12 сл.
смеси для получения волокон 8, 263 сл.
структура 39 сл., 252 сл.

Полиолефины

- структурирование 258 сл.
- тепlostойкие 214 сл.
- теплоты плавления 49
- растворения 55
- течение расплавов 5, 88 сл.
- в каналах фильеры 118 сл.
- из раствора 169 сл.
- и изменение свойств 165 сл.
- энергия активации 51
- деструкции 64
- течения 105, 106
- межмолекулярного взаимодействия 51, 63

Полипентилен-1, свойства 46

Полипропилен

- атактический 41, 42, 46, 48, 58, 59, 241
- вязкость 77, 78
- наибольшая ньютонская 106
- характеристическая 135, 136, 148, 149
- деструкция термическая 64 сл.
- термоокислительная 68, 69
- фотохимическая 77 сл.
- изотактический 9, 10, 33, 38, 41, 42, 46, 52 сл., 59
- кристаллизация 41
- модификации 41
- молекулярный вес 18, 26, 50, 56, 69
- и производительность плавильных решеток 152, 153
- температура формования 165
- плотность 46, 48, 164, 165
- получение 18
- расплавы 109, 116 сл., 125, 135, 136
- расширение струн 128 сл.
- рентгеновские спектры 41, 42
- смеси с полиизобутиленом, полистиролом и полиэтиленом 265 сл.
- структура (ы) 41, 42, 50
- и свойства волокон 148

Полипропилен

- температура плавления 46, 50
- стеклования 46, 51
- хрупкости 51
- температурно-инвариантная характеристика 108
- физико-механические свойства 58, 59

Полипропиленовое волокно 253 сл.

- крашение 218
- модифицированное 255 сл.
- полидисперсность 149, 150
- прививка виниловых мономеров 231, 232, 236 сл., 248
- полнакриловой кислоты и полиакрилонитрила 242
- полиметилметакрилата 243, 244
- применение 221 сл.
- рентгенограммы 167, 182, 183
- свойства
- механические 149, 150, 181, 182, 185 сл., 203 сл., 221, 222
- физико-механические 175, 176, 181, 182, 186, 187, 190
- физические 165, 168, 181, 182, 185, 186, 189, 190, 200
- стабилизация 76, 77, 83
- структура 8, 185, 186, 189
- упрочненное 180, 181
- фильерная вытяжка 168, 169
- формование из расплава 152, 153, 163, 164
- — раствора 170 сл.
- штапельное 192 сл.

Полиэтилен

- абсорбция кислорода 70
- вязкость 166
- деструкция термическая 64 сл.
- термоокислительная 74, 75
- фотохимическая 79, 80
- кривые течения 101, 103, 104, 107
- линейный см. Линейный полиэтилен
- молекулярный вес 33, 56, 109 сл.

Полиэтилен

- плотность 35, 37, 40, 41, 46, 48, 49, 164
- расплавы
- вязкость и величина фильерной вытяжки 135
- дробление 121 сл.
- расширение и скорость струн 128 сл., 140
- смеси с полиизобутиленом и полипропиленом 264 сл.
- степень кристалличности 43, 44
- структура 39 сл.
- температуры плавления и стеклования 46, 51
- физико-механические свойства 59, 261 сл.

Полиэтилен высокого давления

- вязкость
- и напряжения сдвига 113
- расплава 110 сл.
- характеристическая 147
- эффективная 102
- механические свойства 262, 263
- получение 16 сл.
- текущая 103
- энергия активации течения 105, 106

Полиэтилен низкого давления

- вязкость 147
- и напряжения сдвига 113
- расплава 111, 112
- характеристическая 147
- эффективная 104
- кривые течения 104
- получение 32, 33
- энергия активации течения 105, 106

Полиэтиленовое волокно 253

- высокомодульное 203
- крашение 218
- прививка виниловых мономеров 230, 232 сл., 236
- применение 221 сл.
- свойства механические 202 сл.

Полнэтиленовое волокно

- свойства физико-механические 163, 164, 183, 184, 200
- физические 168, 199, 200
- стабилизаторы 75, 77, 78, 82 сл.
- фильерная вытяжка 168
- формование 152, 161, 162
- Полиэтилен среднего давления 9, 35 сл.

Прививка см. также Привитая полимеризация

- к полиолефиновым волокнам 213, 233, 238, 239, 242, 248 сл.
- эффективность см. Эффективность прививки

Привитая полимеризация 8

- без предварительной активации волокон 247 сл.
- кинетика процесса 235, 236
- радиационная 227 сл.
- реакцией передачи цепи 245, 246
- с предварительным окислением полиолефинов 239 сл.

Пристенное скольжение полимеров 125, 127

Производительность

- плавильных решеток 152 сл.
- экструзионных головок 156, 157, 159

Пропилен

- молекулярный вес 15
- полимеризация 31
- получение 12 сл.
- сополимер с этиленом 29, 30, 68, 71, 200, 215, 216

Прочность

- полиолефинов 54, 58, 59
- полиолефиновых волокон 148 сл., 154, 160, 169, 180 сл., 202 сл., 212, 214 сл., 221, 222, 254, 255

Прядильные головки для формования полиолефиновых волокон 151 сл.

- Прядильные экструзионные машины 161, 162
- Прядомость расплавов полимеров 134 сл.
- Псевдопластические жидкости 90 сл.
- Псевдопластическое течение расплавов полимеров 93 сл.
- Радиационная привитая полимеризация** 227 сл.
- Радикальная полимеризация 16 сл.
- Разветвленный полиэтилен см. Полиэтилен высокого давления (ПВД)
- Расплавы полимеров
вязкость см. Вязкость расплавов полимеров
и формование волокна 151 сл.
дробление 121 сл.
прядомость 134 сл.
расширение (вспучивание) струи 121
реологические свойства 95 сл.
течение см. Течение расплавов полимеров
- Растворимость полиолефинов 55, 56
- Реакции передачи цепи 17, 25, 26, 65, 66, 245, 246
- Регулирование молекулярного веса полиолефинов 26
- Рентгенограммы
полиолефинов 38, 39, 41, 177
полипропиленовых волокон 167, 183
привитых 251
- Реологические свойства расплавов полимеров 95 сл.
- Самоупрочнение струи расплава при вытягивании 134
- Светостабилизаторы
и стойкость волокон к ультрафиолетовым лучам 80 сл., 216, 257
- Сенсибилизаторы деструкции полиолефинов при формовании волокон 79, 148, 149
- Синдиотактические полиолефины 20, 21, 27, 46
- Синергизм 74 сл.
- Сополимер(ы)
на основе олефинов 29, 30
этилена с пропиленом 68, 71, 200, 215, 216
- Состав
газов крекинга и пиролиза нефти 13
комплексных катализаторов 20 сл.
- Стабилизаторы
деструкции полиолефинов 66, 70, 72 сл., 80 сл.
и прививка виниловых мономеров к волокнам 236, 237
при грануляции полиолефинов 151
— модификации полиолефиновых волокон 248, 249
- Стабилизация см. Стабилизаторы
- Стереоблоксополимеры на основе олефинов 30
- Стойкость полиолефиновых волокон к ультрафиолетовым лучам 215, 216
- Структура
катализаторов
комплексных 21 сл.
окисных 34
полимеров 39 сл.
и природа катализаторов 26 сл.
привитых 250 сл.
полиолефинов 5, 37 сл., 46, 47
- Структурирование
полиолефинов 258 сл.
полиолефиновых волокон 213
- Сферолиты 43 сл., 57, 58, 197, 198
- Температура
вытягивания полипропиленового волокна 181, 190

- Температура
и деформация полиолефиновых волокон 176, 177
плавления полиолефинов 46, 47, 49, 50, 261
— полиолефиновых волокон 200
размягчения полиолефиновых волокон 200
расплавов полимеров и вязкость 109 сл.
— — — дробление 124 сл.
— — — расширение струи 129, 130
— — — течение 103 сл.
стеклования полиолефинов 45 сл., 50 сл.
термофиксации 189
формования моноволокна 164
— полиолефиновых волокон 148, 149, 153, 154, 157, 158, 162
хрупкости полиолефинов 52
— полиолефиновых волокон 214
- Теплоемкость и теплопроводность полиолефинов 52, 53
- Теплостойкость привитых полиолефиновых волокон 255 сл.
- Теплоты
плавления полимеров 49
растворения полимеров 55
- Термическая деструкция полиолефинов 63 сл.
- Термомеханические свойства полиолефиновых волокон 211 сл.
- Термоокислительная деструкция полиолефинов 67 сл.
- Термостойкость полиолефиновых волокон 211, 212, 214, 215
- Термофиксация полиолефиновых волокон 164, 187 сл.
- Течение расплавов полимеров 5, 88
в каналах фильеры 118 сл.
— капилляре, профиль распределения скоростей 102
и температура 103 сл.
- Течение расплавов полимеров
основные параметры 89 сл., 95 сл., 101 сл.
псевдопластическое 93 сл.
«химическое» 97
энергия активации 105, 106
- Тиксотропные жидкости 92
- Трутона уравнение непрерывного растяжения вязкой струи 132
- Удлинение
полиолефинов 58, 59, 262, 263
полиолефиновых волокон 148 сл., 154, 160, 181, 182, 202 сл., 212, 221
модифицированных 254, 255
- Упрочнение полиолефиновых волокон 185 сл.
- Уравнение
Аврами 45
Больцмана 181
Журкова 184, 185
Клаузиса—Мосотти—Дебая 53
Максвелла 53
Трутона 132
- Усадка полиолефиновых волокон 187, 188, 202, 203, 210, 211
- Усталостные свойства полиолефиновых волокон 207, 208
- Устойчивость к истиранию полиолефиновых волокон 208
- Фибриллы 175
и макрофибриллы 198, 199
- Филлипса катализатор полимеризации олефинов 34, 35
- Фильберная вытяжка 131, 135, 168, 169
- Фильеры
диаметр отверстий 130, 149, 164
комплект 152
форма 124
- Формование 146 сл.
волокон и деструкция полиолефинов 148, 149

- Формование**
 волокон и изменение свойств полиолефинов 165 сл.
 — из расплавов полимеров 120 сл., 131 сл., 142, 143
 — — — полиолефинов 151 сл.
 — — растворов полиолефинов 169 сл.
 моноволокна 163, 164
 на прядильной экструзионной машине 161, 162
- Фотосенсибилизаторы** 79, 247
- Фотохимическая деструкция** полиолефинов 77 сл.
- Характеристическая вязкость** полиолефинов 153, 157, 160, 161 и индексы плавления 147
 — молекулярный вес 110 сл.
 — температура формования волокон 148, 149, 165, 166
- Циглера—Натта катализаторы** 20 сл., 27, 29 сл.
- Червяки** экструзионных головок 154 сл.
- Штапельные полиолефиновые** волокна 10, 11, 193, 194
- Экструзионные головки** для формования полиолефиновых волокон 154 сл.
- Экструзионные машины**
 для грануляции полимеров 149 сл.
 прядильные 161, 162
- Эластические свойства** полиолефиновых волокон 202, 203, 206, 207, 221
- Энергия**
 активации деструкции полиолефинов 64, 68
 — прививки мономеров 234
 — течения расплавов полимеров 105, 106, 114
 межмолекулярного взаимодействия полиолефинов 51, 63
- Этилен**
 молекулярный вес 16 сл.
 полимеризация 16 сл., 24, 27, 31 сл.
 получение 12 сл.
 сополимер с пропиленом 29, 30, 68, 71, 200, 215, 216
- Эффект**
 Вейссенберга 99, 119, 120, 130
- Эффективная вязкость**
 жидкостей 91, 92, 95
 расплавов полимеров 102, 103, 107, 110
- Эффективность прививки**
 без активации волокна 248
 при химической активации полимера 242, 243

АЛЕКСАНДР АРСЕНЬЕВИЧ КОНКИН
МИХАИЛ ПЕТРОВИЧ ЗВЕРЕВ

ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ ВОЛОКНА
 280 с.

УДК 677.494.742.2/3

Редактор *С. М. Беленькая*
 Техн. редактор *М. З. Басина*
 Художник *А. Г. Свердлов*
 Корректоры *М. С. Хрипунова, Л. Е. Хохлова*

Г 05370 Подписано к печати 28/V 1966 г.

Формат бумаги $60 \times 90 \frac{1}{8} = 8,75$ бум. л. — 17,5 печ. л.
 + 1 вкл. (0,13 печ. л.). Уч.-изд. л. 16,85.

Заказ 1006. Тираж 3700 экз. Цена 96 коп.

Типогр. бум. № 2. Св. темплан 1965 г. № 168.

Московская типография № 21 Главполиграфпрома
 Комитета по печати при Совете Министров СССР.
 Москва, 88. Угрешская, 12