

УДК 532.77:541.64:539.2

© 1990 В. Г. Куличихин, М. Х. Мирджанов, Е. М. Антинов,
Ю. И. Митченко, Е. В. Попова, В. И. Кузуб, С. А. Купцов

СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Исследовано поведение полуразбавленных растворов сверхвысокомолекулярного ПЭ при сдвиговом течении, а также при растяжении полученных из них ксерогелей. Растворы обладают высокой степенью структурированности, приводящей к вязкопластическому поведению. Напряжение сдвига, при котором получены экструдаты, определяет уровень продольных напряжений при растяжении ксерогелей. Кривые напряжение – деформация в режиме растяжения могут быть разделены на два участка с различным темпом роста напряжений. Образцы, полученные при различных кратностях вытяжки, характеризуются различной структурной организацией, выявляемой при их нагревании в изометрических условиях. Для первого участка характерна орторомбическая фаза, для второго – псевдогексагональная.

В настоящее время широко обсуждается проблема получения высокопрочных волокон из полуразбавленных растворов гибкоцепного ПЭ с $M > > 10^6$ [1]. В отличие от расплавов использование этих систем позволяет снизить плотность сетки зацеплений путем растворения, зафиксировать эту структуру охлаждением, удалить из закристаллизованной системы растворитель и вытянуть образовавшийся ксерогель до таких кратностей вытяжки, которые обеспечивают достижение высокой молекулярной ориентации и физико-механических показателей готовых волокон [2]. Такова общепринятая схема процесса получения ПЭ-волокон через растворы. До сих пор основное внимание исследователи обращали на свойства разбавленных растворов, термодинамику [3], морфологию гелей [4, 5], их деформационные и прочностные характеристики [1, 2], в то время как реологические свойства растворов и гелей оставались исследованными недостаточно.

Цель данной работы – исследование реологических свойств исходных растворов и ксерогелей в связи со структурными перестройками, имеющими место при их растяжении.

Исследовали ПЭ с $M = 1.5 \cdot 10^6$. 5%-ные растворы ПЭ в декалине готовили при 150° смешением навески ПЭ с предварительно подогретым растворителем в стеклянном реакторе цилиндрической формы. Перемешивание осуществляли вручную, процесс проводили до зарегистрируемого визуально момента образования гомогенного раствора. В некоторых случаях процесс растворения осуществляли в стальной вискозиметрической бомбе капиллярного вискозиметра постоянных давлений КВПД-2 [6]. В этих экспериментах полностью соблюдали температурный и механический режимы, отработанные на стеклянном оборудовании. Растворение в вискозиметре позволяло избежать нежелательной операции переноса синерезирующего раствора из одного сосуда в другой и связанным с ней возможным изменением концентрации раствора.

Кроме капиллярного вискозиметра для исследования реологических свойств растворов использовали виброреометр ВР-74 с рабочим узлом цилиндр – цилиндр [7], работающий в режиме синусоидальных колебаний в интервале частот $\omega = 10^{-3} - 10$ Гц и амплитуд деформаций $6' - 3'$.

Полученные в определенных деформационных условиях экструдаты принимали в воду, не взаимодействующую с декалином, и затем они закристаллизовывались. После этого декалин удалялся либо испарением, либо заменой более летучим растворителем (как правило, *n*-гептаном) с последующей сушкой, и сформированные

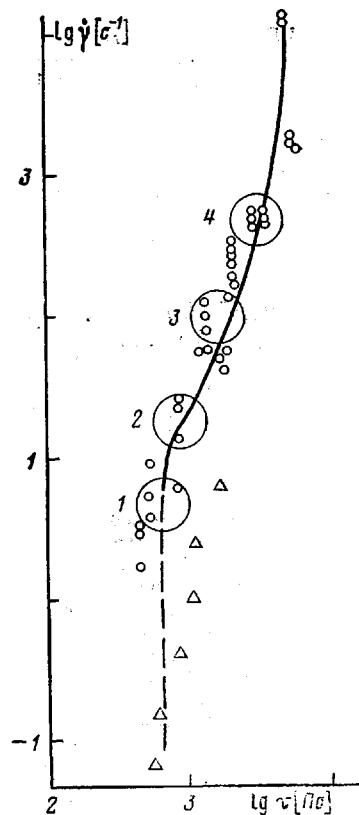


Рис. 1

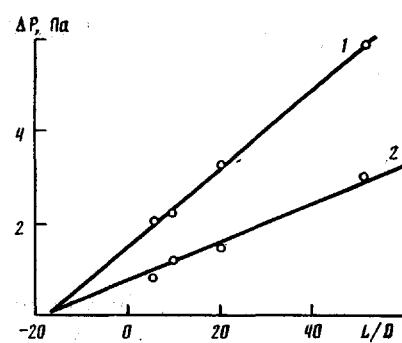


Рис. 2

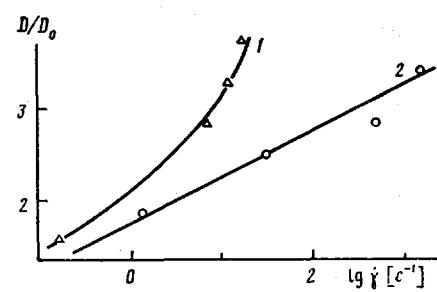


Рис. 3

Рис. 1. Кривые течения 5%-ного раствора ПЭ в декалине при 150°. Треугольниками обозначены точки, полученные на виброреометре; другие значения относятся к экспериментам, выполненным на капиллярном вискозиметре. Цифрами обозначены области $\lg \tau$, использованные при получении ксерогелей

Рис. 2. Зависимость перепада давления от геометрических характеристик капилляра при $\lg \dot{\gamma} = 1$ (1) и 2 (2)

Рис. 3. Разбухание экструдата D/D_0 как функция скорости сдвига для $L/D=5$ (1) и 50 (2)

таким образом гели растягивали на вискозиметре растяжения ВРПС [8] в режиме постоянной скорости деформации $\dot{\varepsilon}=\text{const}$. Температура вытяжки изменялась от 100 до 140°. Суммарную деформацию ε определяли по Генки: $\varepsilon=\ln \lambda$, где $\lambda=l/l_0$ — кратность вытяжки.

Образцы, вытянутые до различной λ , исследовали рентгенодифракционным методом (аппарат ДРОН-3,0, Cu $K\alpha$ -излучение, фокусирующий кварцевый кристалл — монохроматор на первичном пучке) и фоторентгеновским методом (установка ИРИС-3,0, Cu $K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, плоская пленка). Кроме того, определяли предел прочности, модуль упругости и разрывное удлинение ксерогелей при разных λ на машине «Инстрон».

На рис. 1 представлены кривые течения 5%-ного раствора ПЭ. Обращают на себя внимание следующие два обстоятельства. Во-первых, в области низких скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ (или частот ω при условии $\dot{\gamma}=\omega$) существует область, в которой напряжение практически остается постоянным. Во-вторых, крутизна кривых течения при средних $\dot{\gamma}$ очень высокая, а при высоких $\dot{\gamma}$ снова проявляется тенденция к постоянству τ . По форме кривые течения, полученные в статическом и динамическом режимах, практически аналогичны. Различие в их положении может быть связано со случайным изменением концентрации растворов.

Что касается необычности поведения растворов в области низких $\dot{\gamma}$, то не исключено, что оно связано с существованием предела текучести. В общем случае это необычно для полуразбавленных растворов, однако следует учитывать, что мы имеем дело с очень длинными цепями ПЭ, спо-

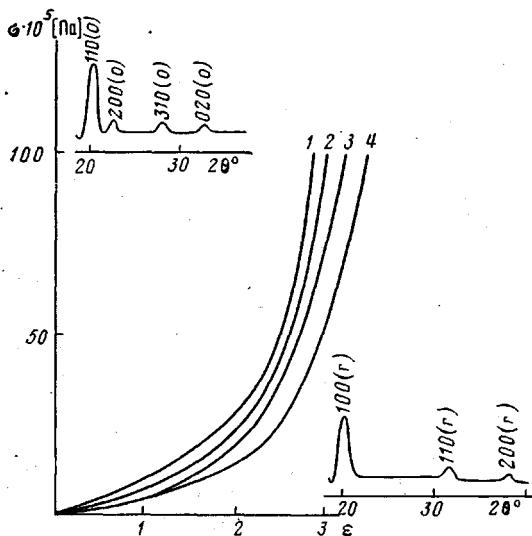


Рис. 4. Кривые напряжение – деформация для ксерогелей, полученных на участках 1–4 (рис. 1) кривой течения. Здесь и на рис. 5 дифрактограмма орторомбической фазы – «о», псевдогексагональной – «г»

собными сохранять хорошо организованные области даже при разбавлении. Аналогичные эффекты наблюдали на растворах полиорганофосфатов с $M = (1-2) \cdot 10^7$ [9], а для сверхвысокомолекулярных ПЭО в водных растворах существование участков сплошной физической сетки межмолекулярных контактов было зарегистрировано даже в области разбавленных растворов [10, 11].

Таким образом, можно предположить, что исследованные растворы – существенно структурированные, что и отражается на комплексе их реологических свойств. Данные капиллярной вискозиметрии приведены для длинных капилляров ($L/D=50$), что обусловлено гигантскими входовыми поправками, проявляющимися для исследованных растворов. Это хорошо видно из рис. 2, на котором приведены зависимости перепада давления ΔP , необходимого для поддержания заданного объемного расхода (или скорости сдвига), от геометрических параметров капилляров (диаметр всегда составлял 1 мм, поэтому увеличение L/D отражает рост длины капилляра). Линейность зависимости $\Delta P=f(L/D)$ позволяет экстраполяцией определить эффективное L/D , соответствующее $\Delta P=0$, и оказавшееся равным ~ 18 . Согласно Бэгли [12], эта величина является входовой поправкой. Для других полимерных систем входовые поправки существенно ниже.

Необычность исследованных растворов отражается и на их высокоэластических свойствах, о которых судили по величинам разбухания экструдата (рис. 3). Даже при $L/D=50$ величина разбухания D/D_0 (D – диаметр струи, D_0 – диаметр капилляра) при высоких $\dot{\gamma} > 3$, что практически не встречалось ранее для полуразбавленных растворов полимеров с обычными ММ.

Таким образом, можно говорить о группе систем со специфическими реологическими свойствами, а именно о полуразбавленных растворах сверхвысокомолекулярных полимеров. Такие растворы являются структурированными, по-видимому, вследствие затруднений достижимости молекулярной степени дисперсности. Это главным образом относится к высокоупорядоченным кристаллическим участкам исходного полимера. Создается впечатление, что полимер неполностью растворен, однако конечное состояние, по-видимому, не зависит от интенсивности механического воздействия на растворяющуюся систему. Другими словами, если и удастся механически диспергировать макромолекулы в объеме раствора, то после прекращения механического перемешивания в растворе возникают термодинамически обусловленные структурные образования.

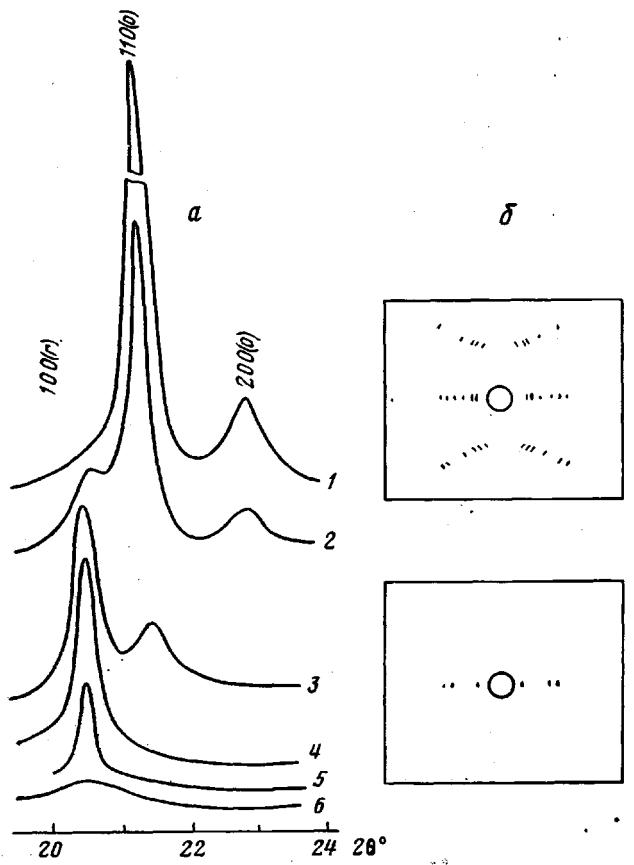


Рис. 5

Рис. 5. Экваториальные дифрактограммы (а) и абрисы рентгенограмм (б) ориентированного ПЭ ($\lambda=98$) при 419 (1), 421 (2), 422 (3), 423 (4), 433 (5) и 443 К (6)

Рис. 6. Зависимость относительных значений предела прочности σ/σ_0 предельно вытянутых экструдатов от напряжения сдвига, реализованного при течении раствора через капилляр

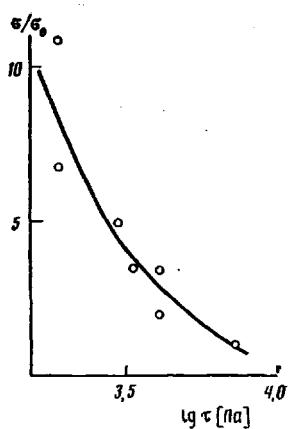


Рис. 6

Из экструдатов, полученных при четырех различных τ (указанны на кривых течения), были получены гели, которые испытаны на вискозиметре растяжения. Растяжение проводили при температурах ниже точки плавления ПЭ. Деформационные кривые $\sigma=f(\varepsilon)$ для 120° показаны на рис. 4. Форма кривых типична для упрочняющихся систем и может быть аппроксимирована двумя линейными участками с различными темпами роста σ . Переход от одного участка к другому происходит при $\varepsilon \sim 2$ ($\lambda=5-10$).

Такой характер зависимостей $\sigma=f(\varepsilon)$ отражает накопление структурных изменений в растягиваемых ксерогелях. Это накопление проявляется в ходе температурных исследований структуры слабо и сильно вытянутых ПЭ в изометрических условиях. Образцы при $\varepsilon < 2$ имеют типичную для

Температуры переходов и структурные характеристики образцов ПЭ

λ	$T_{\text{пл}}^0, \text{К}$	$T_{\text{пл}}^{\Gamma}, \text{К}$	$\Phi, \%$	$a^0, \text{нм}$ (293 К)	$a^{\Gamma}, \text{нм}$ (425 К)	$l_{002}, \text{нм}$
0 (тель)	408	—	—	0,735	—	—
10	413	—	—	0,734	—	20
19	418	420	8,0	0,737	0,860	26
24	423	428	9,9	0,736	0,858	29
32	423	433	13,0	0,735	0,861	30
44	424	431	13,2	0,737	0,860	36
63	425	433	23,0	0,736	0,859	45
98	425	438	33,0	0,734	0,861	51

Примечание. $T_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}^{\Gamma}$ — температуры плавления орторомбической и псевдогексагональной фаз соответственно; $\Phi, \%$ — доля цепей, претерпевающих фазовый переход первого рода кристалл — мезофаза; a^0 и a^{Γ} — параметры решеток орторомбической и псевдогексагональной модификаций; l_{002} — продольный размер кристаллов.

ПЭ орторомбическую решетку, плавящуюся при 408 К (дифрактограмма в левой части рис. 4). Образцы, полученные при $\varepsilon > 2$, при этой температуре не плавятся, а демонстрируют переход в так называемую псевдогексагональную фазу ПЭ, характеризующуюся иным набором рефлексов и плавящуюся при ~ 438 К (дифрактограмма в правой части рис. 4). Эту структуру часто называют мезофазной. Кинетика такого перехода в температурном ряду на основе рентгенодифракционных данных показана на рис. 5. Там же приведены фоторентгенограммы двух фаз ПЭ. Доля мезофазы возрастает с увеличением ε (или λ), достигая 25–33% при наибольших λ . При этом существенно возрастают физико-механические показатели вытянутых образцов.

Температуры переходов, механические и структурные характеристики представлены в таблице. Как можно видеть, точка плавления орторомбических кристаллов с ростом λ увеличивается, достигая для предельно вытянутого образца 425 К. Соответственно расширяется температурный диапазон существования мезофазы. Параметры решетки в точке перехода меняются скачкообразно, и в дальнейшем их зависимость от кратности вытяжки отсутствует. Поперечные размеры кристаллов в кристаллическом и мезофазном ПЭ примерно одинаковы и составляют величину 20 нм. Продольные размеры орторомбических кристаллов ПЭ заметно возрастают с увеличением λ , что свидетельствует о наличии кристаллов с выпрямленными цепями в высокоориентированной системе. Меридиональная периодичность на рентгенограмме мезофазы ПЭ отсутствует, при этом наблюдается лишь слабое диффузное рассеяние в области дифракционных углов, отвечающих среднему периоду идентичности $\sim 0,238$ нм. Характер обнаженных закономерностей аналогичен описанному в работах [1, 13–15].

Влияние сдвиговой предыстории при деформировании экструдата проявляется в закономерном смещении кривых $\sigma = f(\varepsilon)$. Чем выше было касательное напряжение при получении экструдата, тем при меньших продольных напряжениях достигается одна и та же кратность вытяжки. Это свидетельствует о существенных ориентационных процессах, реализуемых при сдвиговом течении. Однако максимальный прирост прочности при растяжении наблюдается для экструдатов, полученных при низких напряжениях сдвига (нижняя часть кривых течения рис. 1). Относящиеся к этому вопросу экспериментальные данные приведены на рис. 6. По-видимому, такой характер упрочнения можно объяснить пониженнной дефектностью экструдатов (ксерогелей), полученных при малых $\lg \tau$, и предпочтительностью наиболее выгодного расположения кристаллитов со сложенными цепями относительно направления растяжения.

Получение высокопрочных волокон из ПЭ обусловлено прежде всего использованием полимеров с высокой ММ, а их способность к вытяжке достигается при снижении плотности межмолекулярных контактов в процессе растворения и формирования ксерогелей. Тем не менее и в этом случае сохраняется повышенный уровень межмолекулярного взаимодействия, обеспечивающий структурный переход к гексагональной фазе. По-видимому, именно наличие этой фазы способствует достижению высоких физико-механических показателей волокон из ПЭ.

Авторы выражают благодарность О. В. Васильевой, Е. К. Борисенковой и И. Л. Парсамян за помощь в проведении экспериментальных исследований, а также А. С. Чеголе – за интерес к работе и полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lemstra P. J., Van Aerle N. A. J. M., Bastiaansen C. W. // Polymer J. 1987, V. 19, № 1. P. 85.
2. Barham P. J. // Phys. Tehnol. 1986, V. 17, № 4. P. 167.
3. McHugh A. J., Burghardt W. R., Holland D. A. // Polymer. 1986, V. 27, № 10. P. 1585.
4. Smith P., Chanzy H. D., Rotzinger B. P. // J. Mater. Sci. 1987, V. 22, № 2. P. 523.
5. Sawatari Ch., Okumura T., Matuo M. // Polymer J. 1986, V. 18, № 10. P. 741.
6. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979. С. 52.
7. Исаев А. И., Кулапов А. К., Виноградов Г. В. Вибрационная вискозиметрия. Новосибирск, 1976. С. 91.

8. Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Васильева О. В., Черныш М. М. // Завод. лаб. 1986. Т. 52. № 1. С. 36.
9. Виноградов Г. В. Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 9.
10. Васильева Н. В., Куличихин В. Г., Голова Л. К., Тур Д. Р., Виноградова С. В., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 852.
11. Калашников В. Н., Аскаров А. Н. Вязкоупругие свойства разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров. М., 1986.
12. Georgelos P. N., Torcelson J. M. // J. Non Newtonian Fluid Mech. 1988. V. 27. № 2. Р. 191.
13. Bagley E. B., Dussey H. J. // Trans. Soc. Rheol. 1970. V. 14. Р. 545.
14. Popov V. P., Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kuzmin N. N., Bezruk L. I., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1985. В. 35. № 3. С. 131.
15. Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Бессонова Н. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 6. С. 1418.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
25.07.88

**V. G. Kulichikhin, M. Kh. Mirdzhanov, Ye. M. Antipov, Yu. I. Mitchenko,
Ye. V. Popova, V. I. Kuzub, S. A. Kuptsov**

**STRUCTURAL-RHEOLOGICAL PROCESSES IN FORMATION OF FIBERS
FROM SOLUTIONS OF HIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE**

S u m m a r y

Behaviour of semidilute solutions of superhigh-molecular PE in conditions of shear flow and stretching of xerogels obtained from them has been studied. Solutions have the high degree of structurization resulting in viscoplastic behaviour. The level of longitudinal stresses for xerogels stretching depends on the shear stress of extrudates preparation. The strain-stress curves in the stretching regime have two parts characterized by the different rate of stresses increase. Samples obtained by stretching of various degrees have various structural organization manifested under heating in isometric conditions. For the first region the orthorhombic phase is observed, for the second – the pseudohexagonal one.