

УДК 541.64:539.2

© 1990 Е. П. Краснов, Л. Д. Руднева, Ю. И. Митченко,
А. Н. Дьячков, В. И. Кузуб, А. С. Чеголя

СТРУКТУРА ГЕЛЬ-ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНА

Обсуждены результаты исследования структуры гель-волос из сверхвысокомолекулярного ПЭ. Методом ртутной порометрии определен суммарный объем пор. Контракционные явления при испарении инклюдирующих жидкостей заметно влияют на структурные характеристики гель-волос. Ксерогели обладают объемной однородностью и сформированы подобно ячеисто-сетевым конструкциям. В результате даже малых деформационных воздействий в гель-системе возможно распрямление молекулярных цепей.

Получение сверхвысокопрочных и высокомодульных волос из ПЭ относится к числу наиболее крупных достижений полимерной науки последних лет. Был предложен принципиально новый метод формования волос [1, 2]. Раствор сверхвысокомолекулярного ПЭ ($M > 1 \cdot 10^6$) при высокой температуре формуется в воду, которая, не смешиваясь с растворителем, играет роль эффективного охладителя. В результате переохлаждения раствора наступает фазовое разделение системы и образуется гель, наполненный исходным растворителем, который, однако, при комнатной температуре уже не растворяет полимер. После сушки получается твердый гель (ксерогель), который проявляет способность к вытягиванию в несколько десятков раз, что позволяет достичь в итоге высоких показателей по прочности (до 6–7 ГПа) и динамическому модулю упругости (свыше 200 ГПа) [3].

Образование геля из сверхвысокомолекулярного ПЭ является специфической особенностью этого процесса и есть основания полагать, что именно на данной стадии закладываются потенциальные возможности сверхвытяжки и резкого повышения прочностных и других свойств волос.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, полученные при комплексном изучении структуры гель-волос ПЭ.

Гель-волос получали при формировании 5 вес.% раствора ПЭ с $M_w = 3 \cdot 10^6$ в декалине (температура прядильного раствора 150°) через воздушную прослойку в воду (температура 25°). Гель-волоса, наполненные декалином, подвергали либо сушке на воздухе, либо инклюдировали в низкокипящих органических жидкостях, а затем высушивали.

Структурные характеристики пористых гель-волос ПЭ приведены в табл. 1. В ряде ранее опубликованных работ [4, 5] был представлен методический под-

Таблица 1

Структурные характеристики гель-волос ПЭ

Инклюдирующая жидкость	β_{20}^* , %	S^{**} , м ² /г	V_{Hg}^* , см ³ /г	ρ_T , г/см ³	γ_{Hg}/γ_T	Z_{Hg}/Z_T
Декалин	12,2	0,2	0,26	0,87	0,20/0,13	0,79/0,86
Метиленхлорид	11,5	0,2	0,10	0,87	0,09/0,13	0,9/0,86
Ацетон	2,7	26,6	2,8	0,32	0,74/0,68	0,23/0,29
Этанол	1,5	20,2	3,8	0,21	0,79/0,79	0,18/0,18

* Коэффициент набухания при 20°.

** Удельная поверхность гель-волос, определенная по низкотемпературной сорбции азота.

ход к количественной оценке структурных характеристик гель-волокон. По данным ртутной порометрии определяется суммарный объем пор V_{Hg} , а по массе волокна и геометрическим замерам — геометрическая плотность, ρ_r . Эти характеристики могут использоваться как самостоятельно, так и для определения величин относительной объемной пористости γ_{Hg} и γ_r

$$\gamma_{Hg} = \frac{V_{Hg}}{V_{Hg} + V_0}, \quad \gamma_r = \frac{\rho_0 - \rho_r}{\rho_0},$$

где V_0 и ρ_0 — соответственно удельный объем и плотность идеального плотного полимера. Для ПЭ $V_0 = \rho_0 = 1,00$ [6].

Анализ результатов, представленных в табл. 1, показывает, что на структурные характеристики гель-волокон заметно влияют контракционные явления при испарении из них инклюдирующей жидкости. В том случае, когда инклюдирующая жидкость (декалин, метиленхлорид) активна по отношению к полимеру, о чем можно судить по величине β_{20° , контракционные напряжения при сушке сильно сжимают гель, искажая истинную структуру свежесформованного гель-волокна. Действительно, в этом случае коэффициенты сжатия геля велики. Z_{Hg} и Z_r определяются, как $Z_{Hg} = 1 - \gamma_{Hg}/\gamma_0$ и $Z_r = \gamma_r/\gamma_0$, где $\gamma_0 = V_p/(V_p + V_n)$; V_p и V_n — удельный объем жидкости и полимера соответственно.

Более реально воспроизводят структуру свежесформованного волокна ксерогели, полученные при испарении из них инклюдирующих жидкостей с малой активностью по отношению к ПЭ (ацетон, этанол). В этом случае Z_{Hg} и Z_r невелики, а структура ксерогелей отличается высокой поверхностной ($S > 20 \text{ м}^2/\text{г}$) и объемной пористостью ($\gamma > 0,70$).

По данным ртутной порометрии не удается определить дифференциальное распределение пор по размерам, так как при снятии порограмм, как было установлено, преобладающим был не процесс заполнения ртутью микрокапилляров, а необратимое сжатие образца. Подобные явления были описаны ранее в работе [7].

Большое внимание было уделено изучению морфологии высокопористых гель-волокон методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 1 представлены типичные микрофотографии образцов гель-волокон при последовательно нарастающих кратностях увеличения микроскопа.

Из анализа микрофотографий можно заключить, что ксерогели ПЭ являются действительно высокопористыми объектами, которым присущ ряд специфических особенностей. Во-первых, несмотря на общую высокую пористость, ксерогели обладают объемной, в особенности радиальной однородностью. Этот факт может быть важным свидетельством одновременности процесса фазового разделения системы по всему поперечному сечению струи полимерного раствора при его переохлаждении.

Во-вторых, структура ксерогеля сформирована подобно сотовой конструкции с размером ячейки 3–5 мкм. Ячейку составляют тонкие пластинки или лепестки с толщиной стенки 0,1–0,2 мкм, причем эти толщины характерны для образования любой геометрической формы. Наконец, в ячеистой структуре ксерогеля при больших кратностях увеличения четко просматриваются тонкие нитевидные образования с диаметром меньше 0,1 мкм, связывающие между собой пластинчатые или лепестковые образования.

Примечательное свойство гель-волокон ПЭ — проявление эффекта криптогетерогенности, который для ряда высокодисперсных систем был подробно изучен в работе [8].

Ксерогель, полученный после испарения декалина из свежесформованного гель-волокна, имеет $\rho_r = 0,87 \text{ г}/\text{см}^3$ и $\gamma_r = 0,13$, т. е. имеет достаточно плотную структуру. Если такой ксерогель обработать вновь декалином при 100° , а затем заменить декалин, например, этанолом, и высушить, то пористость ксерогеля резко возрастает: $\rho_r = 0,40 \text{ г}/\text{см}^3$; $\gamma_r = 0,60$. Налицо явно выраженный эффект криптогетерогенности, хотя полного восстановления пористости не наблюдается, если сравнивать полученные характеристики с характеристиками последнего образца в табл. 1 ($\rho_r = 0,21 \text{ г}/\text{см}^3$; $\gamma_r = 0,79$). Отсутствие полного восстановления пористости при крипто-

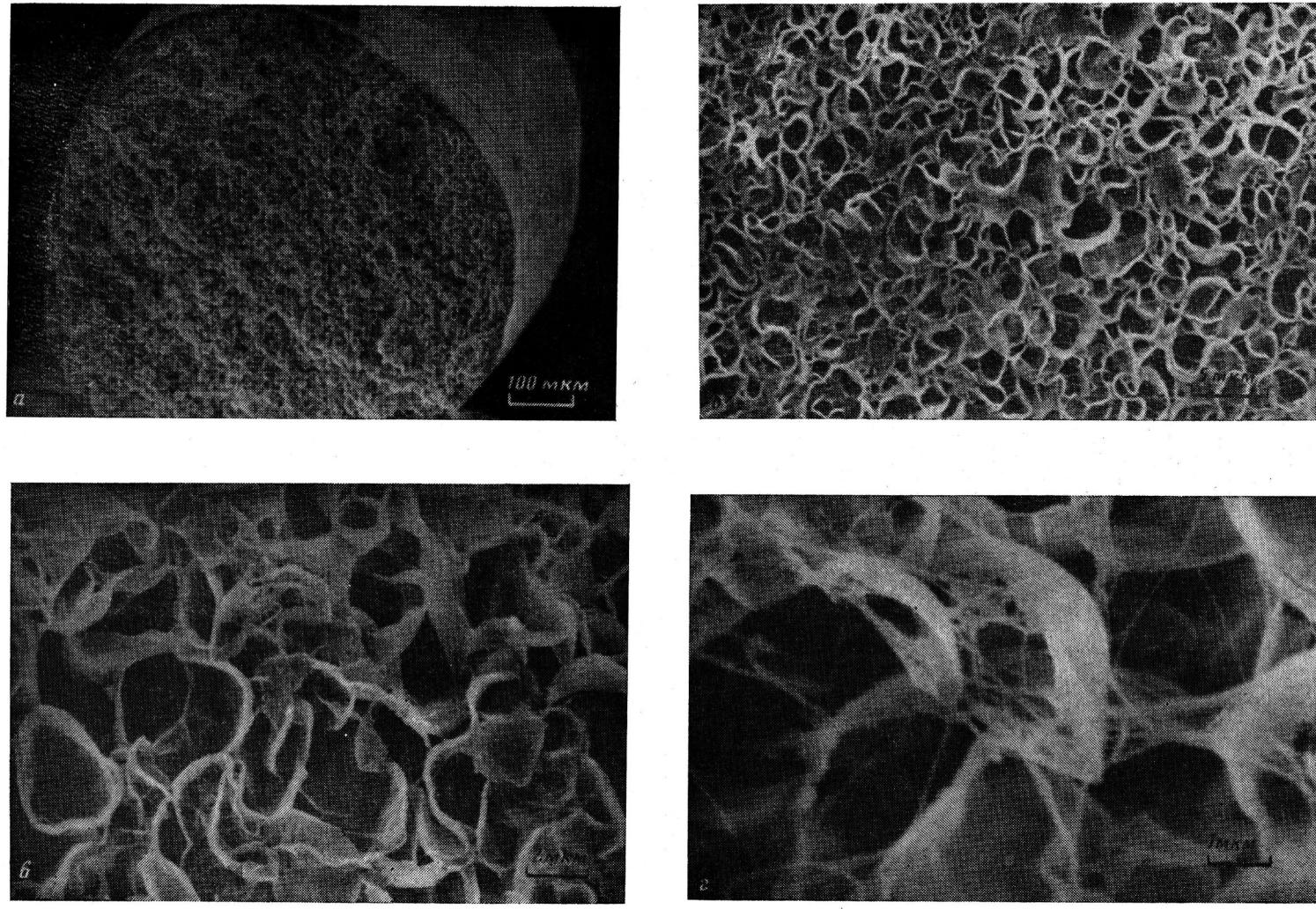


Рис. 1. Морфология поперечного сечения ксерогеля ПЭ. Инклюдирование этанолом, сушка при 25°, скол в жидком азоте. Пояснения в тексте

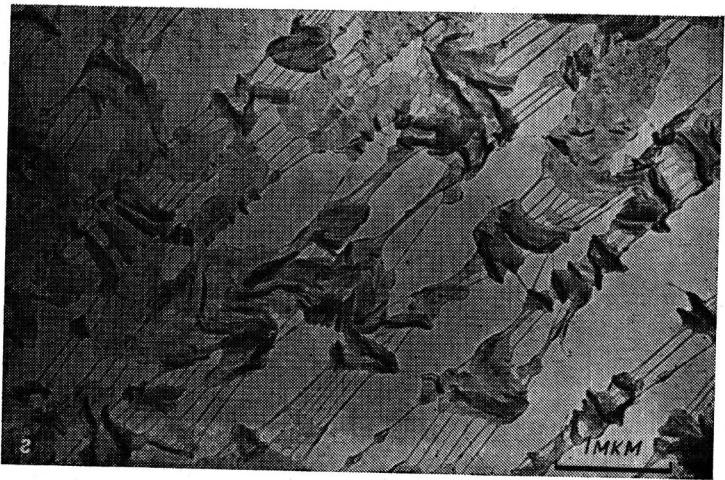
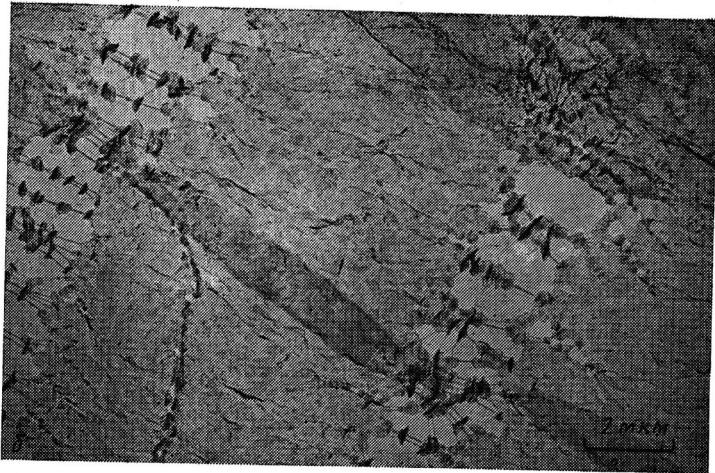
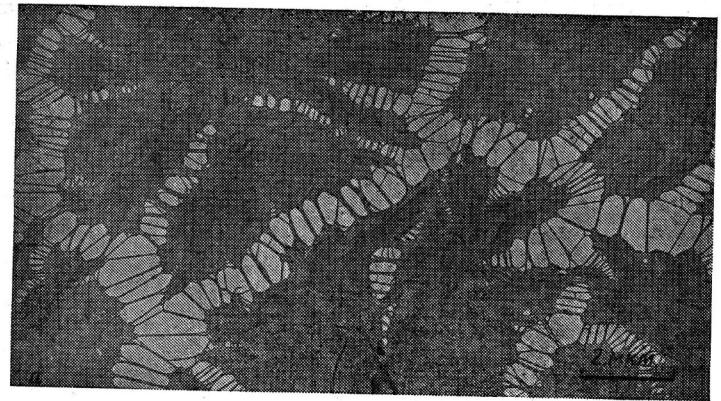


Рис. 2. Морфология ультратонких пленок ПЭ, полученных из спокойных (а, б) и предварительно перемешанных растворов (в, г), находящихся при 160 (а) или 135° (б-г)

Таблица 2

Структурные характеристики гель-волокон, инклюидированных этанолом и высушенных при 25°

Время инклю- дирования, мин	V_{Hg} , см ³ /г	γ_{Hg}	ΔH^* , кДж/кг	α , %	L_{110} , Å
5	0,71	0,42	244,6	0,69	120
30	0,93	0,48	266,0	0,65	108
1440	3,16	0,76	276,0	0,75	121

* Для блочного ПЭ с той же ММ составляет 219,2 кДж/кг.

гетерогенном переходе является, очевидно, следствием ультрамикродисперсности гель-волокон ПЭ. Об этом, в частности, свидетельствуют данные по кинетике инклюидирования этих гелей (табл. 2).

Как видно, структурные характеристики высушенных ксерогелей очень чувствительны к режиму предварительного инклюидирования геля. Величина объемной пористости возрастает в несколько раз при увеличении продолжительности инклюидирования. Заметно изменяются и структурные характеристики «молекулярного» порядка, в частности интегральная теплота растворения, ΔH , и валовая степень кристалличности α .

Ультрамикроскопическая пористость ксерогелей ПЭ наряду с существованием тонких пластинчатых или лепестковых элементов, связанных между собой сильно напряженными тяжами, являются основными особенностями этих систем. В работе [9] также показано, что высокодиспергированные системы, основной морфологической единицей которых являются лепестки-пластинки, возникают в результате набухания монолитных ПЭ пленок. Ультрамикроскопическая пористость, присущая гель-волокнам ПЭ, создает большой дефицит поверхностной энергии в полимерной матрице, а пластинчатые или лепестковые структурные элементы играют роль высококристаллических матов, при деформировании обеспечивающие возможность практически полного распрямления цепей, уложенных до деформирования в регулярные ламелярные построения. Высокая деформируемость систем с ламелярной структурой наглядно показана в работе [10].

Важная информация была получена при изучении ультратонких пленок ПЭ методом электронной микроскопии. Пленки получали методом полива разбавленного (0,1–0,2%) раствора сверхвысокомолекулярного ПЭ в декалине, имевшего температуру 135–160°, на поверхность горячей воды (90°). На микрофотографиях, представленных на рис. 2, четко фиксируется ультрамикроскопическая пористость пленок при наличии сильно напряженных тяжей, имеющих в ряде случаев структуру типа шиш-кебаб.

Более контрастно эти же особенности проявляются в структуре пленок, полученных аналогичным способом, но из растворов ПЭ, предварительно перед поливом перемешанных. Наблюдаемые микрофибриллярные образования и тяжи типа шиш-кебаб показывают, что уже в результате малых деформационных воздействий в гель-системе вполне возможно расправление молекулярных цепей из ламелярных кристаллов. Расправление цепей в свою очередь объясняет большие величины одноосных деформаций гель-волокон ПЭ (30–100) и сверхвысокие значения прочности и модуля упругости ориентированных ПЭ-волокон, полученных по новой гель-технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lemstra P. J., Kirschbaum R. // Polymer. 1985. V. 26. № 9. P. 1372.
2. Kirschbaum R., Yasuda H., van Gorp E. H. M. // Chemiefasern/Textilindustrie. 1986. B. 36/88. № 12. S. 134.
3. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичева В. П., Фролова И. Л., Шмикк Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
4. Krasnow E. P., Kruglowa G. S. // Faserforsch. und Textiltechn. 1971. B. 22. № 4. S. 203.

5. Краснов Е. П., Руднева Л. Д., Круглова Г. С., Дронников В. В. // Хим. волокна. 1975. № 1. С. 42.
6. Miller R. L., Nielsen L. E. // J. Polymer Sci. 1960. V. 44. P. 39.
7. Краснов Е. П., Дронников В. В., Круглова Г. С. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 623.
8. Ребиндер Б. А., Влодавец И. Н. // Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига, 1967. С. 5.
9. Селихова В. И., Пахомов С. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Андрианова Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1647.
10. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 806.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
13.06.88

**Ye. P. Krasnov, L. D. Rudneva, Yu. I. Mitchenko, A. N. D'yachkov,
V. I. Kuzub, A. S. Chegolya**

STRUCTURE OF POLYETHYLENE GEL-FIBERS

Summary

Structure of superhigh-molecular PE gel-fibers has been studied. The total volume of pores was determined by mercury porometry method. Contraction phenomena during evaporation of including liquids affects essentially structural characteristics of gel-fibers. Kserogels have the volume heterogeneity and are formed as cell-honeycomb constructions. Even as a result of small strains the straightening of molecular chains in the gel-system is possible.