

© 1992 г. Ю. И. Митченко, Р. Ф. Цинерман, Л. Д. Руднева,  
А. Н. Дьячков, С. А. Грибанов

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Различными методами исследовано влияние растворителей на структуру высокомолекулярного ПЭ. Показано, что основная роль растворителя проявляется в понижении температуры плавления кристаллитов, что определяет высокую степень набухания и возможность структурных перестроек в процессах рекристаллизации. Структурные различия при удалении растворителей проявляются не столько на уровне первичных замещенных кристаллических образований, сколько при формировании надмолекулярной структуры. Она и определяет характер процессов, протекающих при деформационных воздействиях.

При получении высокопрочных высокомодульных волокон из высокомолекулярных полимеров по гель-технологии одним из важнейших является вопрос о роли растворителя в процессах структурообразования полимерной системы [1]. Взаимодействуя с полимером, растворитель приводит к изменениям конфигурационного набора макромолекул и их молекулярной динамики, тем самым закладываются различия в свойствах получаемых в дальнейшем изделий. Поэтому изучение взаимосвязи растворитель – структура полимерной системы представляет несомненный научный и практический интерес.

Оценку влияния различных растворителей на структуру полимера осуществляли в настоящей работе на основе изучения процесса набухания, исследования морфологии пленок и термодинамических характеристик полимерных систем, полученных в различных растворителях. Для изучения процессов набухания использовали ПЭ-мононити диаметром 650 мкм. Мононити получены обычной экструзией полимера с  $M=5,0 \cdot 10^6$ . При электронно-микроскопических и термодинамических исследованиях использовали полимер с  $M=1,5 \cdot 10^6$ . Характеристики растворителей представлены в таблице.

Качественной мерой процесса набухания служила степень набухания [2]

$$K = \frac{P_n - P_{\text{вс}}}{P_{\text{вс}}} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1},$$

### Использованные растворители и некоторые свойства набухших в них волокон ПЭ

Растворитель	Свойства растворителя				Свойства набухшего волокна	
	молекулярная масса	$T_g$ , кин	параметр растворимости $\delta$ , $\text{kДж} \cdot \text{см}^2$	молекулярный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$	удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	$T_{\text{пл}} 10\%-ного геля, \text{К}$
Декалин	138	191	0,0351	156	10,7	370
Декан	142	174	0,0322	194	4,8	382
<i>n</i> -Ксиол	106	138	0,0368	124	13,3	374
Хлорбензол	126	132	0,0402	107	12,0	372
Керосин	—	280	0,0355	—	7,4	380
Жидкий парафин	350	—	0,0326	—	2,8	398
Ундекан	156	196	0,0351	211	4,1	382
Минеральное масло	—	—	—	—	1,1	393

где  $P_{\text{исх}}$  и  $P_n$  – масса исходного и набухшего полимера,  $\rho_2$  и  $\rho_1$  – плотность полимера и растворителя.

Для оценки активности растворителя по отношению к полимеру существуют различные качественные и количественные критерии [3]. Часто используемым является метод параметра растворимости [4]. Теория предсказывает, что растворителем для данного полимера является та жидкость, параметр растворимости которой близок к параметру растворимости полимера. Среднее значение параметра растворимости ПЭ по литературным данным равно  $0,034$  ( $\text{кДж}/\text{см}^3$ )<sup>6</sup> [5].

Из рис. 1 и таблицы видно, что при небольшой разнице параметров растворимости изученных растворителей набухание полимера при  $363$  К довольно существенно различается. Наиболее эффективное воздействие на полимер оказывает в порядке уменьшения степени набухания декалин – *n*-ксилол – керосин – ундекан – парабин – минеральное масло.

При повышении температуры с  $363$  до  $383$  и  $393$  К для некоторых растворителей (декалин, хлорбензол, *o*- и *n*-ксилол) разница в кинетике набухания нивелируется, т. е. эффективность воздействия их на полимер сближается; для других это различие сохраняется (ундекан, жидкий парабин, минеральное масло).

Таким образом, для системы ПЭ – растворитель использование параметра растворимости для градации действия растворителей неэффективно.

В общем случае процесс набухания включает два основных явления – диффузию и сольватацию [6]. Учитывая, что изменения температуры в условиях чистой диффузии изменяют лишь кинетику процесса, следует считать, что наблюдаемый эффект нивелирования разницы в кинетике набухания связан с взаимодействием растворителя с полимером.

В первую очередь взаимодействие изменяет температуру плавления кристаллита в присутствии растворителя. Подтверждением этого служит фазовая диаграмма системы ПЭ – декалин (рис. 2), полученная визуально по методу точек помутнения с двумя скоростями охлаждения ( $1$  и  $0,2$  град/мин). Данная диаграмма соответствует кристаллическому типу равновесия, в котором линия ликвидуса отражает понижение температуры плавления в соответствии с изменением массовой доли растворителя.

Кроме того, в соответствии с теоретическими соотношениями, полученными Флори, для полукристаллических полимеров температура плавления кристаллитов уменьшается не только от концентрации растворителя, но и в зависимости от параметров взаимодействия растворителя с полимером. Экспериментально наблюдаемые понижения температуры плавления 10%-ных гелей ПЭ в различных растворителях представлены в таблице. Особая роль эффекта понижения температуры плавления в процессах набухания полимерной системы наглядно проявляется при изучении системы полиэтилен – декан. В этой системе наименьшее значение  $(\delta_p - \delta_a)^2$ , близкое по величине к декалину, но в связи с малым эффектом понижения температуры плавления коэффициент набухания в этой системе гораздо ниже, чем у декалина. Этот эффект так же наглядно проявляется в резком изменении кинетики набухания в зависимости от температуры (рис. 1). Для системы ПЭ – керосин набухание при  $373$  К протекает медленно и максимальная степень набухания составляет  $20\%$ . Повышение температуры всего на  $10$  К приводит к резкому возрастанию степени набухания ПЭ-нити до  $180\%$ .

Таким образом, основной особенностью взаимодействия ПЭ с различными растворителями следует считать способность растворителя понижать температуру плавления полимерных кристаллитов. Если этого не происходит, то «растворение» следует рассматривать как процесс взаимного смешения двух жидких фаз: расплава полимера и фазы растворителя, и он определяется в основном кинетическими процессами. Это очень важно,

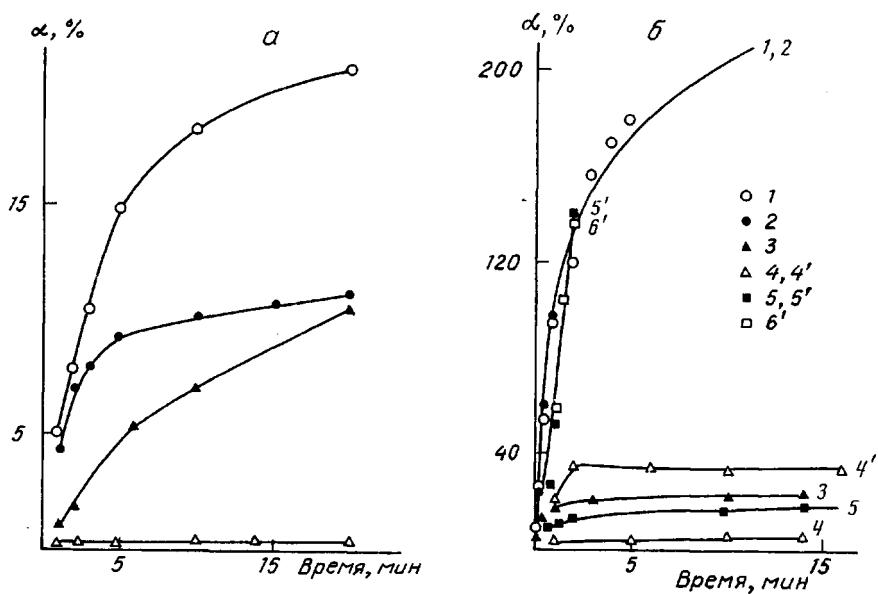


Рис. 1. Изменение во времени степени набухания  $\alpha$  ПЭ-нити в декалине (1), о-ксиоле (2), ундекане (3), минеральном масле (4, 4'), жидком парафине (5, 5') и в керосине (6') при различной температуре. а:  $T=363$  К; б:  $T=383$  (1-5) и  $393$  К (4'-6')

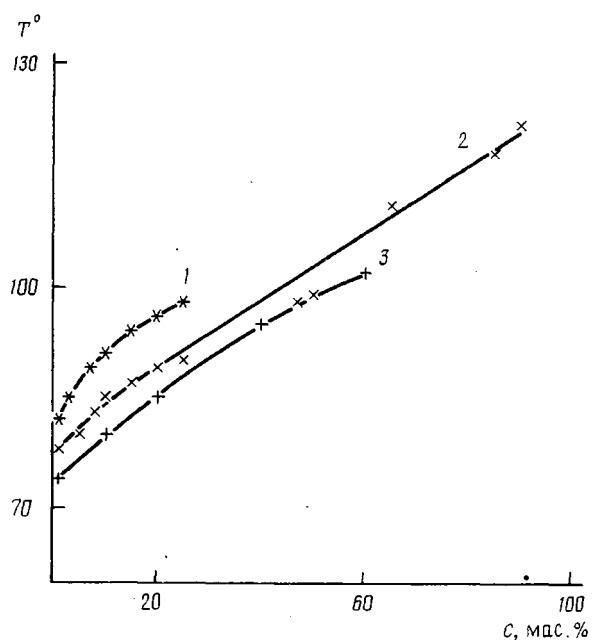


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ПЭ – декалин при скорости охлаждения 0,2 (1) и 1 град/мин (2, 3). 1, 2 – сверхвысокомолекулярный ПЭ, 3 – низкомолекулярный ПЭ

особенно для высокомолекулярных ПЭ, используемых при получении высокопрочных волокон.

Важным является также вопрос, каким образом влияют различные растворители на процессы структурообразования, протекающие в полимерной системе. Электронно-микроскопические исследования показали, что

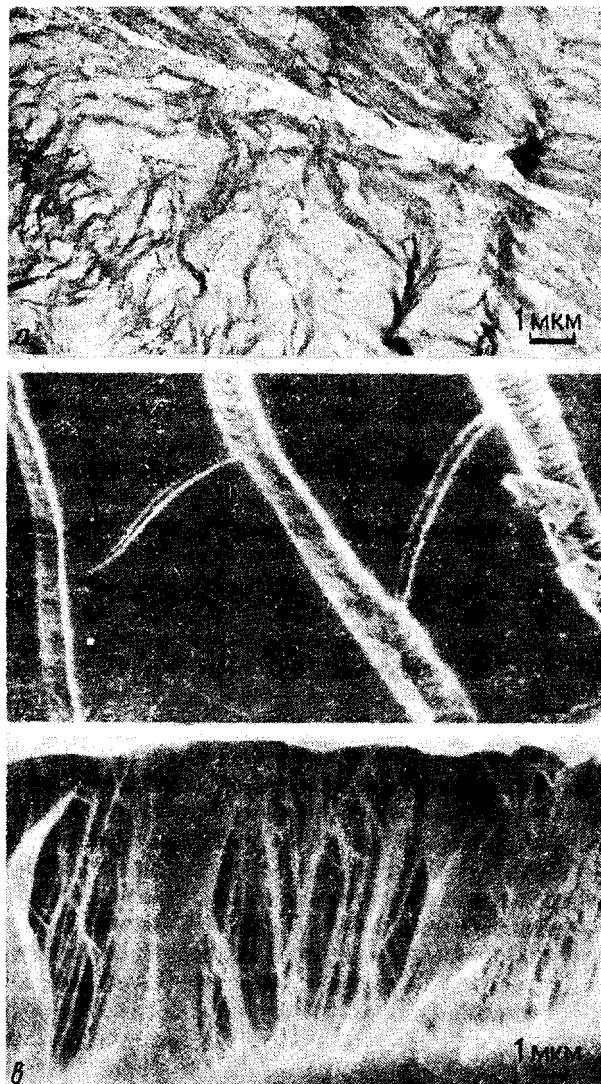


Рис. 3. Морфология пленок из растворов сверхвысокомолекулярного ПЭ в декалине, полученных по способу 1 (а) и 3 (б, в);  $c=0,2$  (а) и  $0,5$  мас.% (б, в)

исходная ПЭ-пить (диаметр 650 мкм) обладает сферолитной структурой, отчетливо обнаруживаемой при исследовании как поверхности нити, так и поперечных срезов. Размер сферолитов 5–10 мкм. После набухания в растворителях возникает структура типа ядро – оболочка. При этом структура оболочки существенно трансформируется, но ядро при этом не затрагивается. Глубина перестройки структуры характеризуется величиной удельной поверхности нити, набухшей в соответствующем растворителе и высущенной (таблица). Основной морфологической единицей оболочки является сферическое образование размером 10–17 мкм с четко выраженным пластинчатым характером. Эти образования типичны для растворителей с высокой степенью набухания. В случае малых степеней набухания, например в парафине, такие структуры менее выражены.

В процессе набухания растворитель, воздействуя на исходный полимер, приводит к образованию раствора с высокой концентрацией, что, возможно, не позволяет осуществить полного (кинетического) разрушения сферолитной структуры исходного полимера, которая при дальнейшей рекристаллизации в процессе сушки способствует формированию сферических морфологических структур с пластинчатыми элементами.

Влияние различных растворителей на структуру полимера анализировали также при электронно-микроскопических исследованиях пленок ПЭ, полученных тремя различными способами: 1) путем полива горячего раствора высокомолекулярного ПЭ (433 К) и последующего испарения растворителя на воздухе при 295 К; 2) поливом горячего раствора, который затем выдерживали 40 мин в воде с температурой 299 К и после этого испаряли растворитель на воздухе; 3) отливом раствора в углубление во льду и выдерживанием на нем 1 ч; затем в углубление доливали воду, всплывшие пленки переносили на стекло и выдерживали на воздухе для испарения растворителя.

Как показали рентгенографические исследования, структура кристаллитов (межплоскостное расстояние и размеры) не зависит от природы растворителя в данных условиях кристаллизации. Совпадают также температуры и теплоты плавления и кристаллизации. Это свидетельствует о том, что даже при быстром выделении полимера успевают сформироваться весьма совершенные кристаллиты и влияние растворителя не очень существенно.

Весьма сходна также морфологическая структура пленок, полученных из различных растворителей по способу 1. Для способа 3 интересным является появление волосных трещин (рис. 3). В соответствии с работой [7] их образование происходит при холодной (ниже  $T_c$ ) деформации полимеров в присутствии жидкой фазы. В случае пленок из высокомолекулярного полиэтилена развитие волосных трещин следует связать с действием напряжений, обусловленных растяжением цепей уже в процессах течения раствора. При деформациях течения в системе возникают даже высокоориентированные структуры, проявляющиеся в виде морфологических образований типа шиш-кебаб (рис. 3). В процессе выдерживания пленки при высоких температурах (способы 1 и 2) в системе имеется возможность протекания релаксационных процессов за счет пластического течения, за счет перестройки структурных элементов образуется ячеисто-каркасная система.

Для пленок, полученных по способу 3, формирование структуры происходит при более низких температурах, когда резко уменьшаются динамические механические потери [8]. Возникающие при этом напряжения за счет усадки ориентированных структур приводят к гетерофазной деформации системы, что и проявляется в образовании типичных волосных трещин. Данный процесс наблюдается наиболее четко для растворов в декалине и менее – для других растворителей и отражает высокую способность к ориентации при течении растворов высокомолекулярного ПЭ.

Анализируя полученные результаты, можно предположить, что процесс взаимодействия высокомолекулярного ПЭ с различными растворителями определяется следующими принципиальными моментами.

Наиболее важным является способность растворителя понижать температуру плавления кристаллитов ПЭ. Это определяет высокую способность к набуханию и возможность глубоких структурных перестроек в процессах рекристаллизации при удалении растворителя. Важным в данном случае является конкуренция двух процессов – структурных изменений за счет процессов диффузии растворителя и релаксационных процессов. Если используемый растворитель позволяет значительно уйти от температуры плавления блочного ПЭ, то процесс структурообразования протекает в та-

ком случае в более равновесных условиях. При этом возникающие различия проявляются не столько на уровне первичных ламеллярных кристаллических образований, структура которых, по данным ДТА и рентгенофотографии, мало отличается для различных растворителей, сколько при создании надмолекулярных образований. Они в значительной степени определяют характер процессов, протекающих в дальнейшем при деформационных воздействиях и приводящих к созданию различных по степени дефектизации структур ориентированного полимера.

Высокая способность к ориентированию при течении растворов высокомолекулярного ПЭ может явиться причиной создания повышенной дефектности за счет релаксации структур, возникших при охлаждении растворов, что наглядно проявляется в процессах возникновения волосных трещин в пленках.

Таким образом, использование растворителей, обладающих сильным влиянием на высокомолекулярный полимер, с одной стороны, обладает положительным свойством (значительное уменьшение температуры плавления кристаллитов), с другой стороны, в таких системах более значительно влияние ориентирования при течении, что создает более дефектную систему (волосные трещины), препятствующую созданию в процессе ориентации формированию бездефектной структуры ориентированного полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митченко Ю. И., Кузуб В. И., Дьячков А. И., Руднева Л. Д., Циперман Р. Ф., Чеголя А. С. Получение сверхвысокопрочных и сверхвысокомодульных ПЭ-волокон методом гель-технологии. Обзор, информ. Сер. Хим. волокна. М., 1988.
2. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монахов Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 325.
3. Rebenjeld L., Makarewicz P. I., Weigmann H. D., Wilkes G. L. // J. Macromol. Sci. Chem. 1976. V. 15. № 2. Р. 279.
4. Аскадский А. А., Матвеев Ю. Н., Матевосян М. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2157.
5. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 544.
6. Гликман С. А. Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов, 1959. С. 269.
7. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 190.
8. Furuhata K., Yokokawa T., Miyasaka K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 1. Р. 133.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна,  
Тверь

Поступила в редакцию  
29.11.91