

УДК 541.64:539.3

## О СВОЙСТВАХ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СВЕРХВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА

© 1993 г. Л. И. Кузуб\*, А. И. Ефремова\*, Е. Н. Распопова\*, О. С. Свечникова\*\*,  
Н. И. Шут\*\*, В. И. Иржак\*

\*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

\*\*Киевский государственный педагогический институт им. Н.П. Драгоманова  
252030 Киев, ул. Пирогова, 9

Поступила в редакцию 25.09.92 г.

Методом обращенной газовой хроматографии, внешнего трения, термомеханического анализа исследованы свойства поверхностного слоя сверхвысокомодульного полиэтиленового волокна. Показано, что его поверхность находится в аморфизованном неравновесном состоянии с температурой структурного перехода около 350 К.

Известно, что не только поверхность, но и приповерхностный слой в твердых полимерах, имеющий макроскопические размеры, отличается по своим свойствам от объема [1]. Причина этого – главным образом неравновесность структуры, обусловленная незавершенностью релаксационных процессов. Для стеклообразных полимеров основной механизм, приводящий к появлению градиента свойств, – диффузия избыточного свободного объема [2, 3]. В случае кристаллических полимеров определяющей является, по-видимому, кинетика процессов кристаллизации.

Особую роль приповерхностный слой может играть в полимерных волокнах, что обусловлено как особенностями формования волокна, так и его относительно малой толщиной: диффузионные процессы, протекающие при изготовлении волокна, обеспечивают формирование градиентной структуры; при небольшом радиусе волокна вклад в его свойства даже не слишком протяженного приповерхностного слоя будет существенным. Отражением этого обстоятельства является использование специального термина для его обозначения – поверхностный слой [4, 5].

Среди полимерных волокон особый интерес вызывает высокомодульное полиэтиленовое волокно (ВМПВ) [6 - 8]. Обычно исследуется кристаллическая структура волокна [9, 10], определяющая комплекс его уникальных свойств. Однако, как уже было отмечено выше, вклад в свойства, который должен вносить поверхностный слой, нельзя не учитывать. В связи с этим представляется важным вопрос о свойствах именно данного элемента структуры.

Недавно [11] методами ИК-спектроскопии было показано, что структура ВМПВ отличается неоднородностью ориентации цепей по сечению,

причем в приграничном слое ориентация меняется с расстоянием немонотонно. Таким образом, результаты работы [11] указывают на существование поверхностного слоя в ВМПВ, однако не дают оснований для вывода о его свойствах. В настоящей работе сделана попытка исследовать свойства поверхностного слоя при помощи комплекса методов, использованных ранее для арамидных волокон [12 - 14].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили образцы полупромышленного ВМПВ (Тверь), полученного по гелевой технологии. Диаметр волокна  $15 \pm 2$  мкм, модуль упругости  $40 \pm 14$  ГПа, разрывное удлинение  $9.4 \pm 2.6\%$ , прочность на разрыв  $2.5 \pm 1.0$  ГПа.

Использование метода обращенной газовой хроматографии (ОГХ) основано [12] на представлении о том, что равновесие между поверхностью твердого тела (волокна-сорбента) и газовой фазой устанавливается мгновенно, тогда как равновесие с объемом достигается только при высоких температурах; в переходной температурной области устанавливается стационарное состояние между поверхностью волокна и приповерхностным объемом по концентрации сорбата. Таким образом, общее количество сорбированного вещества  $a$  будет складываться из сорбированного поверхностью  $a_s$  и объемом  $a_v$ , причем  $a_v = a_s(1 + \beta V)$ , где  $V$  – эффективный объем, доступный для сорбции,  $\beta$  – соотношение констант сорбции и десорбции, характеризующее стационарное состояние. Связь между величинами  $a_s$  и относительным давлением сорбата  $p/p_s$  определяется характером равновесия поверхность – газовая фаза и, как показал опыт [12], удовлетворитель-

но описывается уравнением БЭТ. Следовательно, данные ОГХ позволяют не только получать величину равновесной константы десорбции, но и эффективную величину поверхности сорбента  $a_{Sm}$ , выраженную в количестве микромолей вещества, необходимого для покрытия поверхности мономолекулярным слоем сорбата, а также их температурную зависимость.

Хроматографические эксперименты проводили на газовом хроматографе ЛХМ-8МД; скорость гелия (газа-носителя) 13 - 15 см<sup>3</sup>/мин; скорость ленты самописца 1.2 см/мин; температура колонки – 310 - 400 ( $\pm 0.5$ ) К; количество сорбента в колонке 1 г. Сорбат – толуол.

Кривые термомеханического анализа (ТМА) снимали на модифицированном консистометре Хепплера [13], измерительное устройство которого позволяло фиксировать деформацию образца с точностью до  $\pm 0.01$  мм. Образец представлял собой пучок нитей, состоящий из 30 сложений, который укладывали горизонтально в пресс-форму и поджимали поршнем с рабочей поверхностью 50 мм<sup>2</sup>. Давление на образец 5 МПа, скорость сканирования по температуре 0.6 - 1.0 град/мин.

Ранее на примере арамидных волокон было показано [13, 14], что при трансверсальном сжатии уплотнение пучка волокон происходит главным образом за счет их перепрофилирования в результате деформации их приповерхностного слоя. Таким образом, кривая ТМА в этом случае характеризует деформационную способность поверхности слоя волокна.

Скорость звука в волокне измеряли на акустическом интерферометре на частоте 12.93 кГц, причем погрешность не превышала 0.2%. Точность стабилизации температуры в интервале 110 - 450 К не менее  $\pm 1.0$  К.

Измерение тангенса угла механических потерь и сдвигового модуля производили при помощи обратного крутильного маятника на несвязанном пучке волокон. Период колебаний маятника определяли электронным секундомером СТЦ-1 с точностью  $0.05/n$  с, где  $n$  – число колебаний, взятых из расчета. Обычно  $n = 15 - 30$ . Использование несвязанного пучка в качестве нити маятника позволяет оценивать релаксационные свойства поверхности волокна, поскольку основной вклад в модуль сдвига вносит внешнее трение [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена температурная зависимость константы десорбции  $K$  и эффективной поверхности  $a_{Sm}$  ВМПВ при сканировании по температуре с последовательным повышением верхнего температурного предела: первое сканирование до 353 К, второе – до 373, третье и последующее – до 393 К. Как видно из приведенных данных, константа равновесия практически не зависит от ре-

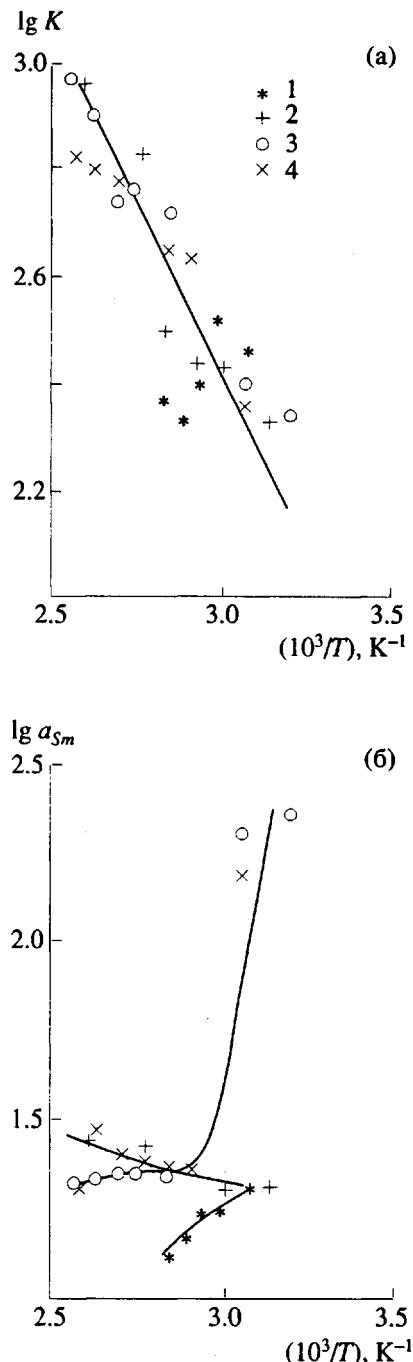


Рис. 1. Температурная зависимость константы десорбции  $K$  (а) и величины эффективной поверхности  $a_{Sm}$  (б) ВМПВ при последовательном сканировании по температуре 310 - 353 К (1), 310 - 373 К (2) и 310 - 393 К (3, 4).

жима термообработки волокна: теплота сорбции после каждого пробега по температуре остается одной и той же и составляет величину  $\sim 6$  кДж/моль. Вместе с тем величина эффективной поверхности, т.е. количество сорбированного толуола, и особенно ее температурная зависимость, кардинально меняются после температурной обработки волокна. Вначале она имеет нор-

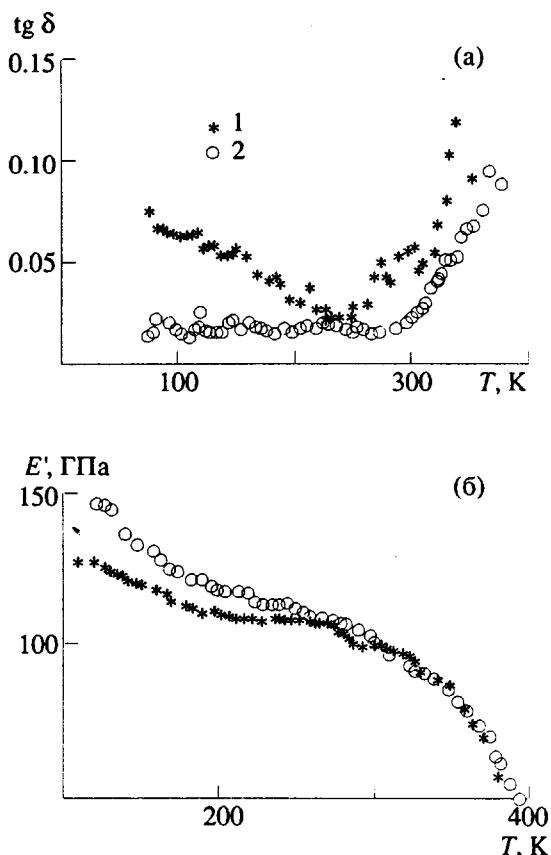


Рис. 2. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (а) и модуля упругости (б) исходного (1) и обработанного толуолом ВМПВ (2).

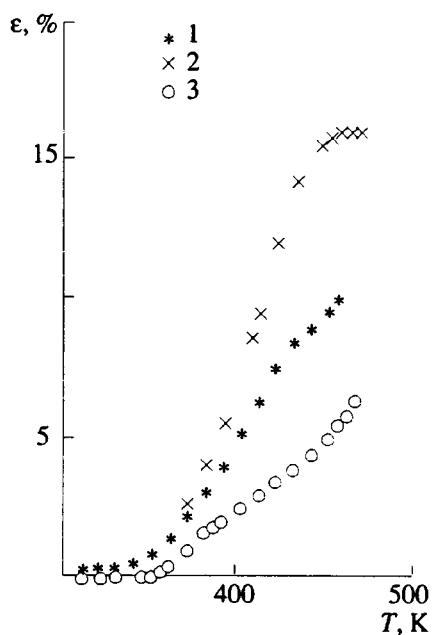


Рис. 3. Кривые трансверсальной деформации исходного (1), обработанного толуолом (2) и декалином (3) ВМПВ.

мальный для адсорбции температурный ход, т.е. уменьшается с повышением температуры. Но второй проход приводит к появлению аномального характера зависимости: эффективная поверхность возрастает с увеличением температуры. И, наконец, после следующего прогревания отчетливо наблюдаются две ветви с нормальным при низких температурах и аномальным при высоких температурах ходом и проявляется температура излома, обычно свидетельствующая о структурном или релаксационном переходе [12, 15]. Отметим, что после прогревания до 393 К картина температурной зависимости не меняется.

Эти данные свидетельствуют о том, что первоначальная структура поверхностного слоя ВМПВ неравновесна и меняется после прогревания, а также о том, что в равновесном состоянии она характеризуется наличием перехода с температурой  $T_n \approx 350$  К.

Этот вывод подтверждается данными экспериментов по внешнему трению ВМПВ (рис. 2а). Как видно, для данного волокна действительно характерен переход в области  $T = 350$  К, наряду с более низкотемпературными (в области температур 270 - 300 К). Такие переходы известны для блочно-го ПЭ и обычно трактуются как релаксационные  $\alpha$ -переходы в аморфной области, в большей или меньшей степени затрудненные из-за наличия кристаллической структуры [16]. После обработки волокна толуолом основной пик сдвигается в сторону более высоких температур, а более слабые – практически исчезают. Таким образом, обработка толуолом меняет структуру поверхностного слоя волокна, делая ее более равновесной. Но то, что толуол затрагивает поверхностный слой и весьма слабо влияет на сердцевину волокна, указывают данные, приведенные на рис. 2б. Как видно, кривые температурной зависимости модуля упругости, полученного путем измерения скорости ультразвука, практически совпадают для обработанного и не обработанного толуолом ВМПВ. Некоторое различие в низкотемпературной области связано, вероятно, с влиянием замороженного толуола.

В области 350 К резко увеличивается темп температурного роста трансверсальной деформации, что, по-видимому, также свидетельствует о наличии перехода.

Обработанный лучшим по сравнению с толуолом растворителем, декалином (рис. 3, кривая 3), полимер деформируется в меньшей степени. Возможно, что хороший растворитель способствует достаточно плотной упаковке системы волокон уже при низких температурах, так что дальнейший прирост деформации сравнительно невелик. Вместе с тем и в случае декалина излом кривой также наблюдается в области 350 К.

Следует отметить, что на кривых ТМА в интервале 390 - 420 К нет характерных изломов, которые можно было бы связать с плавлением кри-

таллической структуры. Очевидно, это обусловлено тем, что фазовый переход плавления в поверхностном слое происходит при значительно более низкой температуре, при 350 К. Действительно, поверхностный слой концентрирует различные дефекты цепей и низкомолекулярные примеси [17], в поверхностном слое относительно мала величина ориентации цепей [11]. По-видимому, для приповерхностного слоя ВМПВ более характерна структура кристаллитов со сложными цепями с большим содержанием дефектных межкристаллических областей. Все эти факторы естественным образом должны влиять на понижение температуры плавления из-за существенного повышения энтропии полимерных цепей, т.е. аморфизации полимера в поверхностном слое ВМПВ.

Таким образом, полученные данные указывают на неравновесность структуры поверхностного слоя волокна и наличие перехода в области 350 К, который связан с плавлением весьма дефектных кристаллитов со сложенными цепями, а не с затрудненной  $\alpha$ -релаксацией цепей в аморфной прослойке.

Очевидно, что надежное измерение толщины поверхностного слоя волокна представляет довольно сложную задачу. Однако, метод ОГХ позволяет произвести ее оценку. Действительно, соотношение величин удельной геометрической поверхности ВМПВ ( $0.13 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и эффективной поверхности по данным ОГХ (площадь, занимаемая 1 молем толуола, имеет величину  $\approx 2 \times 10^5 \text{ м}^2$  [18]) показывает (рис. 1б), что вторая величина больше первой на 1 - 2 порядка. Если бы сорбат образовывал сплошной конденсированный слой, то это составляло бы величину около 45 нм. При проникновении сорбата в приповерхностный объем можно говорить только об образовании раствора с достаточно низкой средней концентрацией растворителя, не выше нескольких процентов. Это означает, что толщина слоя должна достигать величины 0.1 - 0.5 мкм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третинников О.Н., Жбанков Р.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 668.
2. Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1139.
3. Rozenberg B.A., Irzhak V.I., Bogdanova L.M. // Progr. in Coll. and Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 187.
4. Takayanagi M., Ueta S., Lei W.-Y., Koga K. // Polym. J. 1987. V. 19. N. 5. P. 467.
5. Li L.-S., Allard L.F., Bigelow W.C. // J. Macromol. Sci., Phys. 1983. V. 22. N. 2. P. 269.
6. Ciefferi A., Ward I.M. Ultrahigh Modulus Polymers. London: Appl. Sci., 1979.
7. Busing W.R. // Macromolecules. 1990. V. 23. N. 21. P. 4608.
8. Prevorsek D.C. 33 IUPAK Symp. Macromol. Montreal, 1990.
9. Dijkstra D.J., Torfs J.C.M., Pennings A.J. // Colloid and Polym. Sci. 1989. V. 267. P. 866.
10. Sader D.M., Barham P.J. // Polymer. 1990. V. 31. N. 1. P. 36.
11. Чмель А.Е., Валтонен А.И., Горшкова И.А., Мирза А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 536.
12. Распопова Е.Н., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2138.
13. Ефремова А.И., Кубуз Л.И., Лазоренко М.В., Иржак В.И., Шут Н.И. // Механика композит. материалов. 1988. № 6. С. 1001.
14. Ефремова А.И., Кузуб Л.И., Иржак В.И. // Механика композит. материалов. 1990. № 4. С. 736.
15. Braun J.M., Guillet J.E. // Adv. Polymer Sci. 1976. V. 21. P. 108.
16. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
17. Веттергрен В.И., Новак И.И., Чмель А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 665.
18. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

## Properties of the Skin Layer of Ultrahigh Modulus Polyethylene Fiber

L. I. Kuzub\*, A. I. Efremova\*, E. N. Raspopova\*, O. S. Svechnikova\*\*,  
N. I. Shut\*\*, and V. I. Irzhak\*

\*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

\*\*Dragomanov State Pedagogical Institute, Kiev, Ul. Pirogova 9, Kiev, 252030 Ukraine

**Abstract –** Properties of the skin layer of ultrahigh modulus polyethylene fiber were studied by inverse gas chromatography, external friction, and thermomechanical analysis. It was shown that the fiber surface is in an amorphous nonequilibrium state with the temperature of structural transition at approximately 350 K.