

УДК 541.64:543.422.4

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕЛЬ-СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1995 г. П. М. Пахомов, Н. В. Ларионова, В. Г. Алексеев

Тверской государственный университет

170002 Тверь, Садовый пер., 35

Поступила в редакцию 17.05.94 г.

Методом ИК-спектроскопии изучены гели, полученные из растворов высокомолекулярного ПЭ в *n*-ксилоле и декалине. Установлено, что с увеличением  $\bar{M}$  полимера критическая концентрация ПЭ в растворе  $c_s^*$ , при которой образуется связанная гель-сетка, уменьшается. Узлами гель-сетки являются кристаллиты, имеющие орторомбический тип решетки, и их доля резко возрастает при концентрации раствора  $c_s > c_s^*$ .

Начиная с середины 70-х годов предложено несколько способов переработки гибкоцепных полимеров в высокопрочные волокна и пленки [1], в том числе метод гель-формования, внедренный в настоящее время в промышленное производство. С помощью этого метода на отдельных образцах волокон из сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ) достигнуты рекордные показатели прочности (до 7 ГПа) и модуля упругости (до 210 ГПа) [2].

Дальнейшее совершенствование метода гель-формования с целью приближения механических свойств полимерных материалов теоретическому пределу возможно лишь на базе детального исследования структурных особенностей полимерного геля на всех стадиях его получения и переработки.

К настоящему времени предложена теория гелеобразования [3] и рассмотрены различные модели гель-сеток [1], однако прямых экспериментальных данных все еще недостаточно для понимания структуры геля.

В настоящей работе предпринята попытка изучения методом ИК-спектроскопии тонкого конформационного строения макромолекул ПЭ геле в зависимости от концентрации раствора и типа растворителя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении экспериментальных исследований использовали образцы СВМПЭ с различной ММ:  $M_w \times 10^{-6} = 2.4$  (ПЭ-1), 7.5 (ПЭ-2) и 14.2 (ПЭ-3).

ММ образцов определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по формуле [4]

$$\bar{M}_w = 53800 [\eta]^{1.49},$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость раствора ПЭ в декалине при 135°C.

Растворы СВМПЭ готовили в цилиндрической колбе, снабженной спиральной мешалкой и помещенной в термостат с силиконовым маслом. Сuspензию порошка СВМПЭ в растворителе при интенсивном перемешивании медленно нагревали от 20 до 140°C. При 90 - 110°C происходило набухание полимера, а при 110 - 115°C – растворение набухших частиц. Горячий раствор СВМПЭ (140°C) выливали из колбы на стекло (в чашку Петри). В результате резкого охлаждения образовывался гель.

В связи с тем, что уже из 2%-ного раствора СВМПЭ очень трудно получить тонкую (10 - 20 мкм) пленку геля, необходимую для количественного ИК-спектроскопического анализа, были исследованы гели ПЭ, приготовленные из растворов с концентрацией от 0.05 до 1.5%.

ИК-спектры гелей записывали на спектрофотометре "Specord IR-75" в конформационно-чувствительной области 700 - 800  $\text{cm}^{-1}$ , так как в этой области ИК-полосы поглощения используемых растворителей не перекрывают дублет 720/731  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующий маятниковые колебания групп  $\text{CH}_2$ ,  $\gamma(\text{CH}_2)$  в ПЭ. Согласно работе [5], полоса 720  $\text{cm}^{-1}$  отвечает за *транс*-последовательность цепей как в кристаллических, так и в аморфных областях, а полоса 731  $\text{cm}^{-1}$  – за *транс*-последовательность только в кристаллических областях ПЭ. Основной вклад в аморфную компоненту полосы 720  $\text{cm}^{-1}$  в ПЭ дают цепи протяженностью от 2 до 7 *транс*-последовательностей. Для

появления полосы  $731 \text{ см}^{-1}$  и одновременно с этим кристаллической компоненты полосы  $720 \text{ см}^{-1}$  необходимо наличие двух взаимодействующих цепочек длиной в 7 *транс*-последовательностей и более в кристаллической решетке орторомбического типа.

Веерные и ножничные колебания групп  $\text{CH}_2$  в области  $1300 - 1500 \text{ см}^{-1}$  ПЭ [6] из-за сильного наложения полос поглощения от применяемых растворителей пока исследовать не удалось.

Для записи ИК-спектра геля использовали КВг-кюветы с прокладкой толщиной 20 мкм. Записывали спектры через 1 сут после образования геля, так как в первые часы он представлял собой неравновесную систему, из которой отжимался растворитель. При изучении налагающихся друг на друга ИК-полос проводили их графическое разделение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования показали, что гель, образующийся при охлаждении раствора СВМПЭ, представляет собой неравновесную систему. В течение нескольких часов происходит его усадка, сопровождающаяся отжимом растворителя. При этом концентрация полимера в геле  $c_g$  через 1 сут, когда процесс синерезиса полностью прекращался, прямо пропорциональна его концентрации в растворе  $c_s$  независимо от применяемого растворителя и ММ полимера (рис. 1). Наблюдаемая картина может быть объяснена одинаковым характером процесса формирования гель-сетки в рассматриваемых случаях.

Экспериментальные исследования также показали, что гель, как макроскопически связанная система, образуется при концентрации СВМПЭ не ниже определенного критического предела  $c_s^*$ , зависящего от молекулярной массы полимера (таблица). При  $c_s < c_s^*$  после охлаждения раствора образуются отдельные небольшие гелики размером 1 - 2 мм, распределенные в отжатом растворителе. Из таблицы также видно, что чем выше  $\bar{M}_w$  СВМПЭ, тем меньше значение  $c_s^*$ . При этом тип растворителя при одинаковой  $\bar{M}_w$  существенно не сказывается на величине  $c_s^*$ .

На рис. 2 представлены ИК-спектры гелей СВМПЭ, приготовленные из растворов различной концентрации в декалине (а) и в *n*-ксилоле (б). При одинаковой толщине гель-плёнки интенсивность дублета  $720/731 \text{ см}^{-1}$  возрастает с увеличением концентрации  $c_s$ . Начиная с очень малых концентраций ( $c_s \sim 0.03\%$ ) дублет  $720/731 \text{ см}^{-1}$  отчетливо проявляется на ИК-спектрах гелей. Таким образом, можно утверждать, что даже в гелях, полученных из разбавленных раствором и не имеющих общей связанный сетки, появляется

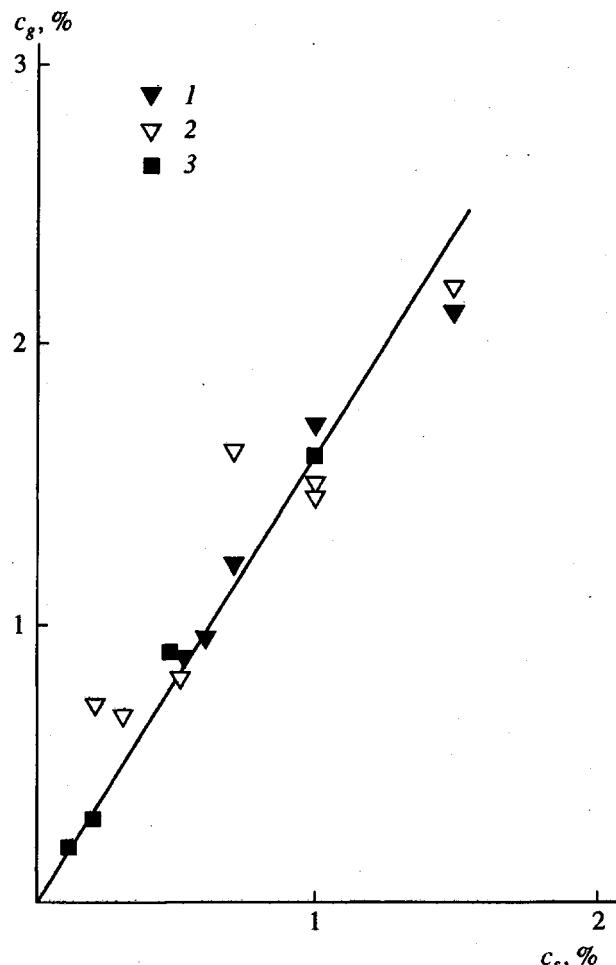


Рис. 1. Зависимость концентрации геля от концентрации исходного раствора. 1 – раствор ПЭ-2 в декалине, 2 – раствор ПЭ-2 в *n*-ксилоле, 3 – раствор ПЭ-3 в декалине.

дублет, характеризующий кристаллическую орторомбическую модификацию ПЭ.

Известно, что для появления этого дублета необходимо наличие двух цепочек в кристаллографической ячейке в *транс*-конформации длиной более 7 *транс*-последовательностей каждая [5]. Причем с ростом межмолекулярного взаимодействия должна расти и величина расщепления дублета [7]. Для гель-состояния ПЭ величина расщепления составляет  $11 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2) и не зависит от концентрации ПЭ и типа растворителя. Такая же величина расщепления дублета наблюдается и для ПЭ в блоке [6]. Это может свидетельствовать о том, что молекулы растворителя не оказывают существенного влияния на межмолекулярное взаимодействие цепей ПЭ в кристаллитах, являющихся узлами сетки зацеплений.

Увеличение концентрации исходного раствора СВМПЭ приводило к значительному росту количества *T*-последовательностей в общем конформационном наборе ПЭ, что подтверждает приведенная

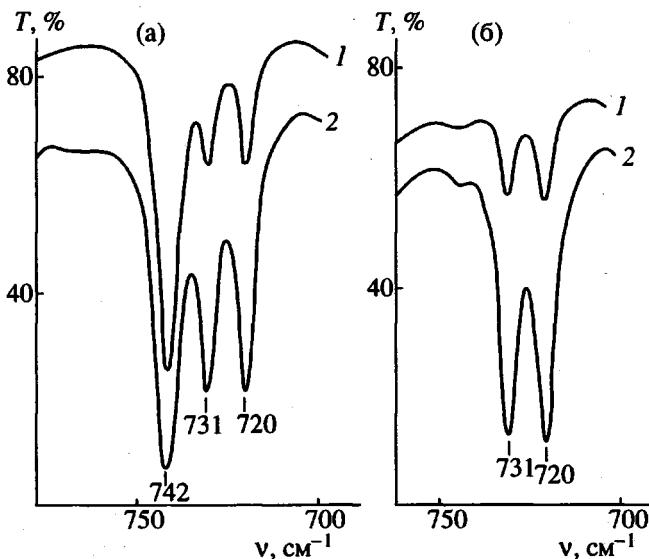


Рис. 2. ИК-спектры пропускания геля СВМПЭ, приготовленного из раствора ПЭ-1 в декалине (а) и в *n*-ксилоле (б). а:  $c_s = 0.1$  (1) и  $1.0\%$  (2); б:  $c_s = 0.1$  (1) и  $1.5\%$  (2). Толщина слоя  $20 \text{ мкм}$ .

на рис. 3 зависимость экстинкции полосы поглощения  $731 \text{ см}^{-1}$  от концентрации ПЭ в растворе. Аналогичным образом в зависимости от концентрации раствора изменяется оптическая плотность полосы  $720 \text{ см}^{-1}$  ПЭ. Из рис. 3 хорошо видно, что при  $c_s < c_s^*$  интенсивность полосы  $731 \text{ см}^{-1}$  близка к нулю и лишь начиная с концентрации  $c_s^*$ , где как раз возникает связанная сетка геля, происходит резкое увеличение общего количества *транс*-конформеров. При этом значения  $c_s^*$ , полученные методом ИК-спектроскопии, неплохо совпадают с визуальными наблюдениями (таблица).

Увеличение количества *транс*-последовательностей иллюстрирует также рис. 4, где представлены зависимости отношения оптических плотностей полос поглощения  $720$  и  $731 \text{ см}^{-1}$  к оптической плотности полосы  $2851 \text{ см}^{-1}$  от  $c_s$  ПЭ.

Связь минимальной концентрации раствора СВМПЭ, обеспечивающей образование макроскопически связанного геля, с молекулярной массой и типом растворителя

| Полимер | Растворитель     | $M_w \times 10^{-6}$ | $c_s^*, \%$ |
|---------|------------------|----------------------|-------------|
| ПЭ-1    | <i>n</i> -Ксилол | 2.4                  | 0.5         |
| ПЭ-1    | Декалин          | 2.4                  | 0.5         |
| ПЭ-2    | »                | 7.5                  | 0.3         |
| ПЭ-3    | »                | 14.2                 | 0.1         |

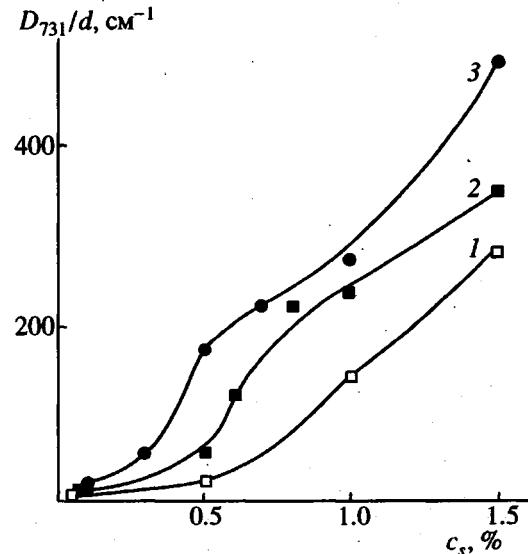


Рис. 3. Влияние концентрации исходного раствора СВМПЭ на оптическую плотность полосы поглощения  $731 \text{ см}^{-1}$  для единичного слоя геля: 1 – раствор ПЭ-1 в *n*-ксилоле, 2 – раствор ПЭ-1 в декалине, 3 – раствор ПЭ-2 в декалине.

Экстинцию полосы поглощения  $2851 \text{ см}^{-1}$  рассчитывали по ИК-спектру образца, полностью высушенного от растворителя, так как и *n*-ксилол в этой области имеет интенсивную полосу валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$ , значительно перекрывающую данную полосу ПЭ. Полоса  $2851 \text{ см}^{-1}$  соответствует симметричным валентным колебаниям  $v_s(\text{CH}_2)$  и отражает общее содержание групп  $\text{CH}_2$  в геле ПЭ, так как не зависит от конформационного состава. Следовательно, существенное повышение содержания *транс*-конформеров при  $c_s > c_s^*$  происходит не из-за общего увеличения содержания групп  $\text{CH}_2$  в геле ПЭ с ростом концентрации раствора, а в значительной степени вследствие увеличения доли кристаллитов.

Чтобы избежать влияния толщины образца на спектроскопические измерения (при малых толщинах основной вклад в ошибку измерений вносит толщина образца), исследована зависимость отношения  $D_{731}/D_{720}$  от концентрации раствора ПЭ. Как видно из рис. 5 с увеличением концентрации раствора СВМПЭ, начиная с  $c_s > c_s^*$ , отношение  $D_{731}/D_{720}$  заметно возрастает и при  $c_s \geq 1.5\%$  приближается к единице. Это должно происходить в том случае, когда интенсивность “кристаллической” полосы  $731 \text{ см}^{-1}$  и “кристаллической” компоненты полосы  $720 \text{ см}^{-1}$  растет, тогда как “аморфной” компоненты полосы поглощения  $720 \text{ см}^{-1}$  стремится к нулю. На конформационное состояние макромолекул ПЭ влияет природа растворителя. Из рис. 5 видно, что кривые 2 и 3,

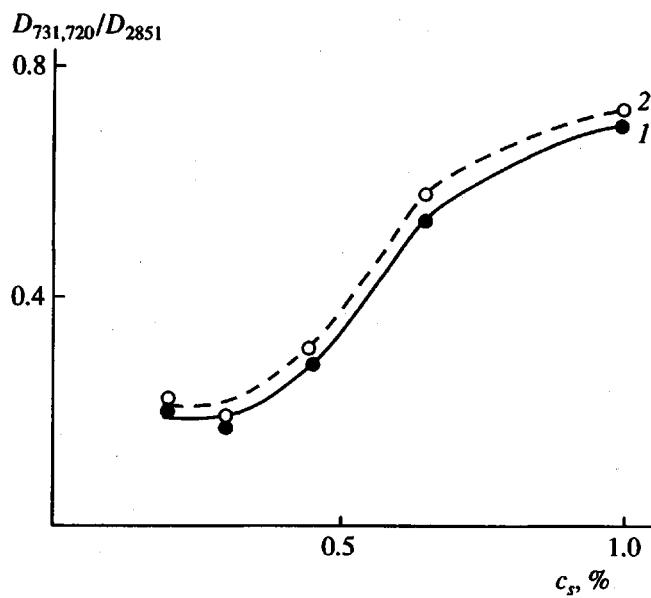


Рис. 4. Влияние концентрации исходного раствора ПЭ-2 в *n*-ксилоле на отношение оптических плотностей  $D_{731}/D_{2851}$  (1) и  $D_{720}/D_{2851}$  (2).

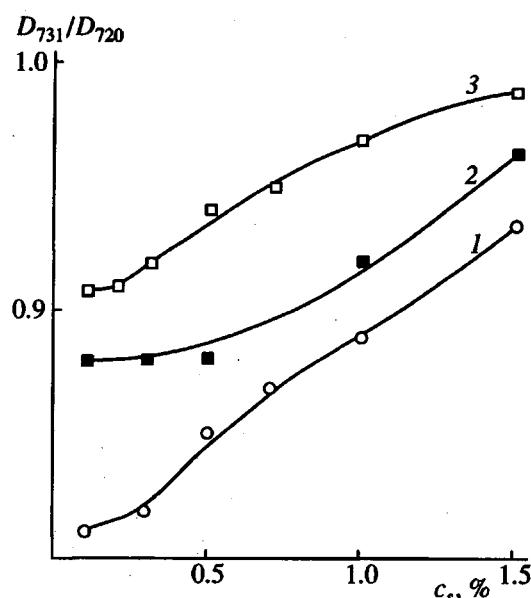


Рис. 5. Влияние концентрации исходного раствора СВМПЭ на отношение  $D_{731}/D_{720}$ : 1 – раствор ПЭ-2 в декалине, 2 – раствор ПЭ-1 в *n*-ксилоле, 3 – раствор ПЭ-2 в *n*-ксилоле.

характеризующие зависимость отношения  $D_{731}/D_{720}$  от концентрации  $c_s$  для геля, приготовленного из растворов ПЭ в *n*-ксилоле, находятся выше, чем кривая 1 (гель из раствора ПЭ в декалине). Таким образом, *n*-ксилол в качестве растворителя для ПЭ в большей степени, чем декалин, способствует образованию в сетке геля кристаллических узлов.

Следовательно, можно сказать, что увеличение  $T$ -последовательностей в общем конформационном наборе происходит в основном в кристаллических областях геля ПЭ, т.е. в кристаллитах, являющихся узлами сетки зацеплений. Именно наличие такой сетки молекулярных узлов в геле, по-видимому, позволяет провести эффективное расправление длинных макромолекул ПЭ и достигнуть в конечном итоге высоких прочностных показателей готового волокна.

В заключение выражаем благодарность С.Д. Хижняк за помощь в проведении исследований методом ИК-спектроскопии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barham P.J., Keller A. // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 2281.
2. Савицкий А.В., Андреева Г.Н., Горшкова И.А., Поздняков В.М., Фролова И.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1865.
3. Панков С.В. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
4. Кристаллические полиолефины / Под ред. Раффа Р.А., Дона К.В. М.: Химия, 1970. Т. 2. С. 142.
5. Пахомов П.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 4. С. 2612.
6. Пахомов П.М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1987.
7. Новак И.И. // Вест. ЛГУ. 1957. № 22. № 4. С. 43.

## IR Spectroscopic Study of High-Molecular-Mass Polyethylene in the Gel State

P. M. Pakhomov, N. V. Larionova, and V. G. Alekseev

Tver' State University  
Sadovy per. 35, Tver', 170002 Russia

**Abstract** – Gels prepared from high-molecular-mass polyethylene solutions in *p*-xylene and decalin were studied by IR spectroscopy. The critical PE concentration in solution  $c_s^*$ , at which a cross-linked gel structure is formed, decreases with increasing molecular mass of the polymer. The junctions of the cross-linked PE structure are formed by crystallites with an orthorhombic lattice, whose fraction sharply increases when the solution concentration  $c_s$  exceeds the  $c_s^*$  value.