

УДК 541.64.539.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕХОДА ГЕЛЬ-КСЕРОГЕЛЬ ДЛЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1995 г. Ю. И. Митченко, С. А. Кукушкина, Л. Д. Руднева, А. Н. Дьячков, С. А. Грибанов

Научно-исследовательский институт синтетического волокна
170032 Тверь, Московское шоссе

Поступила в редакцию 07.08.1994 г.

Исследована пористая структура геля сверхвысокомолекулярного ПЭ в процессе перехода от гель-состояния к ксерогелю, влияние способа инклюидирования и сушки на формирование структуры полимерного ксерогеля. Описаны изменения структуры, зависящие от кинетики и способа сушки полимерной системы. Рассмотрены два механизма инклюидирования и сушки на границе раздела фаз. Обнаружены отличия в характере контракции при сушке в зависимости от типа жидкости и ее сродства к полимеру. Высказано предположение, что в системе осуществляются два последовательных фазовых перехода: термотропный при переходе раствор-гель и фазовый распад под действием инклюидирующей (осаждающей) жидкости при переходе гель-ксерогель. Высказано предположение, что в зависимости от типа инклюидирующей жидкости создается различная по деформационным свойствам структура ксерогеля ПЭ.

Переход от гель-состояния к твердому телу (ксерогелю) осуществляется путем экстракции исходного растворителя и последующей сушки. Структура высокомолекулярного полимера, формируемая на этих стадиях, во многом определяет возможности дальнейшего деформирования системы и получения высоких физико-механических показателей [1, 2]. Важным вопросом при этом является, как и на какие структурные параметры влияют используемые при экстракции жидкости.

Для исследования изменений структурной организации системы в процессе инклюидирования использовали методы ртутной порометрии, калориметрии, электронной микроскопии, анализа плотности образцов.

Объектами исследования служили 3 - 5%-ные растворы сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с $M \geq 1.6 \times 10^6$ в декалине. Ацетон, этиловый спирт (ЭС), гексан, метиленхлорид (МХ) использовали как инклюидирующие жидкости.

Суммарный объем пор и распределение пор по размерам определяли методом ртутной порометрии высокого давления. Измерения проводили на ртутном порометре "Порозиметр 2000" фирмы "Карло Эрба". Геометрическую плотность образцов определяли по ранее предложенному методу [3]. Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем микроскопе JSM-50A фирмы "Jeol". Поперечные срезы готовили в жидком азоте. Значения теплоты растворения

получены на калориметре ДАК-2. РСА осуществляли на установке ДРОН-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки кинетики инклюидирования определяли изменение содержания декалина в геле в зависимости от времени инклюидирования. Показано, что удаление декалина из полимерной системы проходит за сравнительно короткое время. Так, например, для системы декалин-ЭС инклюидирование в течение 5 мин снижает содержание декалина до уровня менее 1% от исходного.

Анализ геометрической плотности образцов ксерогеля ПЭ, полученных при использовании различных инклюидирующих жидкостей, показал, что наибольшей плотностью обладают ксерогели (сухие гели), полученные непосредственно испарением декалина как при 298, так и при 343 К ($\rho_{\text{геом}} = 0.8 - 0.9 \text{ г}/\text{см}^3$), а затем в порядке убывания располагаются ксерогели, полученные инклюидированием гексаном ($\rho_{\text{геом}} = 0.55 - 0.68$), ацетоном ($\rho_{\text{геом}} = 0.30 - 0.40$) и этиловым спиртом ($\rho_{\text{геом}} = 0.15 - 0.21 \text{ г}/\text{см}^3$).

Переход гель-ксерогель в принципе является многостадийным процессом, в котором осуществляется как замена одной жидкой фазы другой, так и сушка. Для понимания изменений структуры при таком переходе важно рассмотреть не только суммарное значение конечной пористости и распределение пор по размерам, но и изменения этих параметров в зависимости от процесса перехода. Несмотря на то, что при получении порограмм

¹ Авторы выражают благодарность Р.Ф. Циперман за получение данных по теплотам растворения.

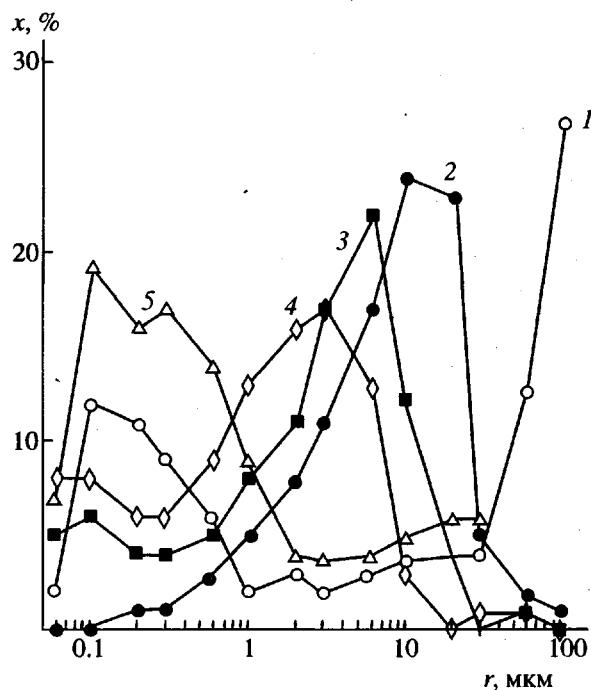


Рис. 1. Распределение пор по радиусу r в ксерогеле, полученном из различных инклюдирующих жидкостей: 1 – исходный образец; 2 - 5 – образцы, полученные с использованием этилового спирта (2), ацетона (3), MX (4), гексана (5). x – относительное содержание пор.

наряду с заполнением пор ртутью протекает и необратимое сжатие образца, получаемое из программ распределение пор является прямой характеристикой динамической устойчивости полимерной структуры, возникающей в процессе перехода гель–ксерогель.

На рис. 1 - 3 представлено распределение пор по размерам для ксерогелей, полученных при

различных вариантах инклюдирования и сушки. Несмотря на то, что замена растворителя инклюдирующей жидкостью происходит почти полностью за первые 5 мин, при более длительном инклюдировании распределение пор существенно изменяется (рис. 2).

Рассмотрим основные этапы процесса удаления растворителя, характерные для исследуемых систем.

Система ПЭ–декалин. В исходном геле удаление растворителя при сушке происходит непосредственно из полимерной матрицы. Согласно принятым теоретическим представлениям [4], сушка капиллярно пористого тела сопровождается возникновением ряда сил, таких как сила капиллярной контракции, когезионно-адгезионное взаимодействие, упругое сопротивление структуры. В процессе инклюдирования наиболее важными являются сила капиллярной контракции и сила упругого сопротивления. Сила контракции пропорциональна произведению поверхностного натяжения на косинус угла смачивания.

Для системы ПЭ–декалин сила контракции пропорциональна величине поверхностного натяжения на границе воздух–декалин. Согласно работе [5] поверхностное натяжение на границе воздух–жидкость равно $(31 - 32) \times 10^{-3}$; 28.2×10^{-3} ; 23.7×10^{-3} ; 22.7×10^{-3} и 18.4×10^{-3} Дж/м² соответственно для декалина, MX, ацетона, этилового спирта и гексана. Учитывая, что декалин имеет наибольшее поверхностное натяжение, сила контракции, возникающая при сушке, достаточна, чтобы захлопнуть имеющиеся в полимере поры, поэтому полученный ПЭ-ксерогель обладает малой пористостью.

Если процесс перехода гель–ксерогель осуществляется через стадию инклюдирования, то различие в свойствах инклюдирующей жидкости и

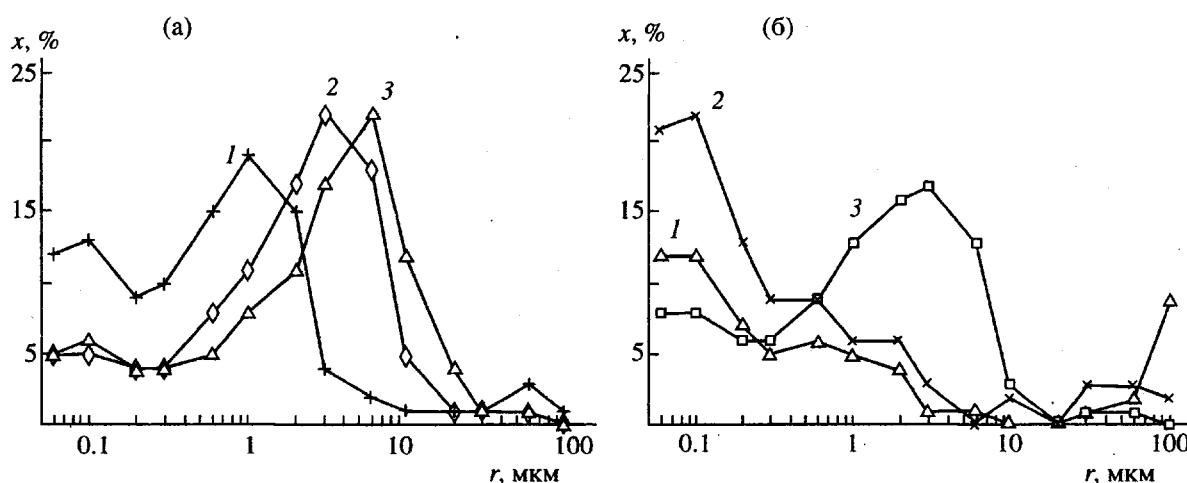


Рис. 2. Распределение пор по радиусу r в ксерогеле при продолжительности инклюдирования 5 (1), 30 мин (2), 1 сутки (3) на примере ацетона (а) и MX (б).

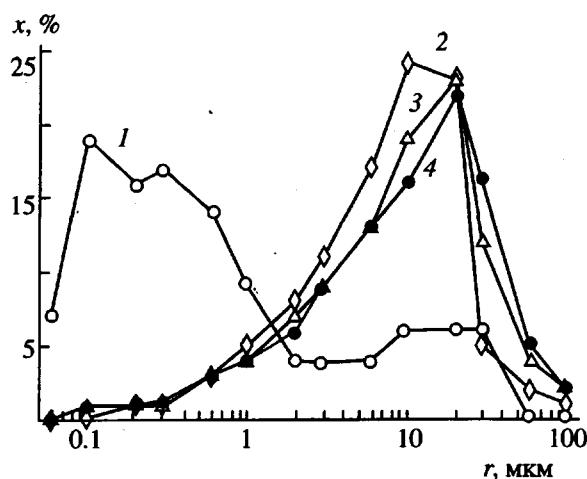


Рис. 3. Распределение пор по радиусу r в ксерогеле при различных схемах инклюидирования: 1 – декалин–гексан, 2 – декалин–ЭС, 3 – декалин–гексан–ЭС, 4 – декалин–MX–ЭС.

декалина вносят свои особенности в процесс по-рообразования.

Качественная оценка изменения косинуса угла смачивания при введении в полимерную систему инклюидирующую жидкость может быть проведена на основе известного уравнения Юнга [6]. Энергия межфазного взаимодействия между полимером и инклюидующей жидкостью и инклюидующей жидкостью и растворителем, необходимая для расчета угла смачивания, оценивалась на основе результатов, представленных в работе [6]. Величина поверхностного натяжения между двумя фазами, например твердое тело–жидкость или жидкость–жидкость, определяется равенством

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\phi(\gamma_a\gamma_b),$$

где γ_a и γ_b – поверхностное натяжение фаз a и b соответственно, ϕ – параметр взаимодействия фаз.

Анализ изменений величины силы капиллярной контракции с учетом изложенных выше положений показывает, что взаимодействие между инклюидующей жидкостью, растворителем и полимером приводит к значительным изменениям в величинах косинуса угла смачивания и силы контракции по сравнению с оценками, проведенными для “чистых” жидкостей. Оказывается, что жидкости, ограниченно взаимодействующие с растворителем и слабо взаимодействующие с полимером, резко понижают величину косинуса угла смачивания, уменьшая при этом величину силы контракции. Уменьшение косинуса угла смачивания должно сопровождаться также самоизвестным удалением смеси жидкостей из полимерных капилляров.

Как видно из рис. 2б, образец, полученный из системы ПЭ–декалин–MX, по качественным характеристикам близок к свойствам ПЭ, полу-

ченного прямо из системы ПЭ–декалин. Различия наблюдаются лишь при длительном инклюидировании системы. Это связано с тем, что метилен-хлорид по свойствам очень близок к декалину, т.е. в этой системе имеет место хорошее взаимодействие MX как с декалином, так и с полимером [7]. В данном случае MX проникает в микрокапилляры полимера, возникшие в геле при кристаллизации, образуя раствор MX в декалине, замещает декалин, и в дальнейшем при сушке смыкает поры осуществляясь под действием сил контракции, развивающихся на границе MX–воздух. Несмотря на несколько меньшее поверхностное натяжение, возникающей силы достаточно для сильной контракции, результатом чего является малая пористость системы.

Значительные различия наблюдаются в процессе инклюидирования, когда в качестве инклюидирующей жидкости используется ЭС (рис. 3). ЭС ограниченно взаимодействует с декалином и совсем не взаимодействует с ПЭ. В таком случае сила контракции определяется степенью замены декалина ЭС. В зависимости от количественного соотношения этих жидкостей уменьшается величина поверхностной энергии и косинус угла смачивания, что способствует самопроизвольному удалению жидкостей из капилляров. Таким образом, происходит “сушка” полимерной матрицы, но на границе декалин–этанол, а не декалин–воздух. Удаление декалина приводит к переходу полимерной матрицы в твердое состояние, способное успешно противостоять действию сил контракции, возникающих лишь из-за разности поверхностного натяжения декалин–этанол.

Этот процесс следует рассматривать как вторичный фазовый распад системы при ее взаимодействии с инклюидующей жидкостью. При этом, если переход раствор–гель следует рассматривать как термотропный фазовый переход, то вторичный фазовый распад под воздействием инклюидующей жидкости соответствует жидкостному осаждению системы, наблюдаемому при мокром способе формования полимерных систем.

В зависимости от времени инклюидирования изменяется характер распределения пор образующегося ксерогеля, и по мере увеличения продолжительности инклюидирования возникает большое количество крупных пор. Это явление, по-видимому, связано с особенностями ячеистой структуры ксерогеля.

Электронно-микроскопические снимки попечерных срезов ксерогелей, инклюидированных различными жидкостями (рис. 4), показывают, что для всех систем наблюдаемые морфологические структуры подобны и могут быть отнесены к микропористым системам ячеистого типа. Основные различия связаны с размером структурных ячеек и их стенок.

Если предположить, что и в микропористой стенке ячейки находится растворитель, то его удаление должно осуществляться в несколько этапов. Вначале удаляется растворитель из объема самой ячейки, т.е. достаточно крупных капилляров, при этом стенки содержат еще большое количество растворителя и имеют достаточно высокую эластичность. Поэтому контракция при сушке сопровождается трансформацией крупнопористой структуры в мелкопористую. По мере удаления растворителя из более мелких пор, существующих в стенках ячейки, осуществляется "мягкая" сушка стенок, например на границе декалин-этанол, а не декалин-воздух. В результате этого стенки ячеек уплотняются и уже не разрушаются при дальнейшей сушке на границе жидкость-воздух, что проявляется как в увеличении общего объема пор, так и в образовании более крупных пор.

Аналогичный процесс протекает при инклюдировании ацетоном и последующей сушке. В случае инклюдирования МХ последний из-за несколько меньшего взаимодействия с ПЭ не проникает в малые по размерам капилляры и не замещает в них декалин. При увеличении времени инклюдирования удаление декалина из мелких пор в стенках происходит так же, как и для ЭС. Учитывая малую разницу в поверхностном натяжении декалина и МХ, такая "сушка" не приводит к сильной контракции системы, и образующаяся стенка ячейки находится в твердом состоянии, что является препятствием для полного закрытия пор. Это и проявляется в увеличении пористости при сушке после длительного инклюдирования МХ (рис. 2).

Факт длительных структурных перестроек в процессе инклюдирования подтверждается термомеханическим анализом образцов. Например, теплоты растворения в декалине ксерогелей, инклюдированных спиртом, в зависимости от времени инклюдирования (5, 30 и 1440 мин) составляют 245, 264 и 276 кДж/кг соответственно. Для исходного порошка ПЭ теплота растворения в декалине равна 221 кДж/кг. Рост теплот растворения при увеличении времени инклюдирования наблюдается для всех используемых жидкостей. Следовательно, по мере возрастания времени инклюдирования создается структура с малым числом дефектов и более устойчивая для сопротивления силам контракции при сушке.

При инклюдировании гексаном, который активно взаимодействует с полимером и декалином, эффективно заменяя его в микропорах полимера, характер распределения пор близок к наблюдаемому для системы ПЭ-декалин, несмотря на разницу в величине поверхностной энергии декалина и гексана. Эта разница, как и в выше рассмотренных случаях, проявляется в увеличении объема

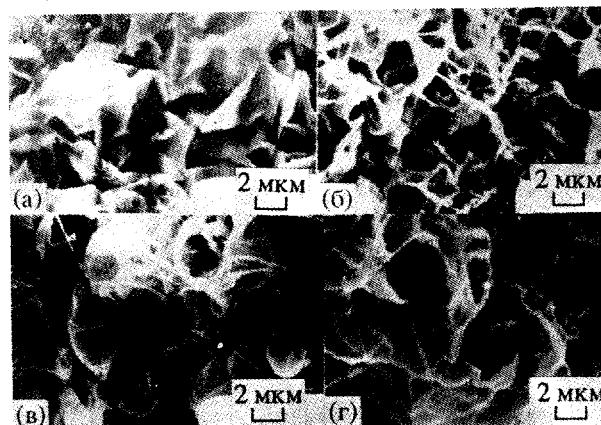


Рис. 4. Морфология поперечного сечения геля, сформированного из раствора ПЭ в декалине (5 мас. %) и инклюдированного перед сушкой гексаном (а), МХ (б), ацетоном (в) и ЭС (г).

пор малого размера за счет снижения контракции при сушке.

Наиболее ярко влияние межфазных границ раздела на свойства полимера при сушке проявляется при использовании инклюдирующих жидкостей в различной последовательности (рис. 3). Из представленных данных по распределению пор ясно, что независимо от используемой последовательности конечная пористость определяется последней из используемых жидкостей, даже несмотря на то, что она является не смачивающей ПЭ жидкостью. Это показывает, что на промежуточных стадиях инклюдирования МХ и гексан, замещая в порах стенок декалин, не приводят к сильной контракции системы. ЭС, как и в случае декалина, удаляя МХ или гексан, увеличивает упругую силу сопротивления стенок каркаса вследствие вторичного фазового распада системы при удалении растворителя, что и способствует сохранению пористости системы.

Использование различных инклюдирующих жидкостей не приводит к заметным различиям в размерах кристаллитов и степени кристалличности как при изменении типа жидкости, так и времени инклюдирования. В основном эти параметры зависят от условий перехода в гель.

Анализируя всю совокупность полученных экспериментальных результатов, инклюдирование можно представить как процесс, идущий по двум основным направлениям.

По-видимому, основная часть растворителя в геле находится в макропорах образца; его замена инклюдирующей жидкостью осуществляется на основе механизма взаимодиффузии и реализуется в достаточно короткий промежуток времени.

В то же время часть растворителя находится в микрокапиллярах в объеме полимера, образующего

стенки ячейки (каркаса), и процесс удаления растворителя из этой части системы в основном определяет пористость ксерогеля после инклюидирования и сушки. Если инклюидирующая жидкость имеет сродство к полимеру, то происходит замена растворителя на инклюидирующую жидкость в большей части микрокапиллярной системы, последующая сушка и возникающие при этом силы контракции на границе воздух–инклюидирующая жидкость уплотняют ксерогель. Таким образом, пористость ксерогеля определяется возможностью за время инклюидирования создать такую структуру стенки ячейки, которая способна выдержать действие силы контракции.

В тех случаях, когда инклюидирующая жидкость имеет малое сродство к полимеру, она не проникает в микрокапилляры, и сушка, т.е. удаление растворителя, происходит в два этапа. В начале происходит удаление растворителя – сушка в среде инклюидирующей жидкости, а затем сушка на границе инклюидирующая жидкость–воздух. В этом случае создается более прочный каркас геля

так, что силы контракции не способны разрушить систему при переходе к ксерогелю, тем самым сохраняется макропористость системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краснов Е.П., Руднева Л.Д., Митченко Ю.И., Дьячков А.Н., Кузуб В.И., Чеголя А.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 8.
2. Gerrits N.S.J.A., Lemstra P.I. // Polymer. 1991. V. 32. № 10. P. 1770.
3. Круглова Г.С., Згаевский В.Э. // Хим. волокна. 1967. № 3. С. 62.
4. Ребиндер П.А., Владавец И.Н. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига: Зинатне, 1967. С. 33.
5. Рабинович В.А., Хавкин З.Л. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991.
6. Good R.J.J. // Colloid Interface Sci. 1977. V. 59. P. 398.
7. Пат. 4536536 США. МКИ С08 К5/02.

Structure Formation in Ultra-High-Molecular-Mass Poly(ethylene) during Gel–Xerogel Transition

Yu. I. Mitchenko, S. A. Kukushkina, L. D. Rudneva, A. N. D'yachkov, and S. A. Gribanov

Research Institute of Synthetic Fibers
Tver', 170032 Russia

Abstract – The pore structure of ultra-high-molecular-mass PE gel and the effects of the occlusion and drying modes on structure formation in the polymeric xerogel were studied. Structural changes in relation to the mode and kinetics of drying of the polymeric system were described. Two mechanisms of interfacial occlusion and drying were considered. Differences in drying-induced contraction, depending on the type of the occluding liquid and its affinity to the polymer, were found. It was proposed that the system undergoes two sequential phase transitions: (i) a thermotropic transition (solution–gel transition) and (ii) a phase decomposition induced by the occlusion (precipitating) liquid (gel–xerogel transition). It is suggested that the deformation properties of the structure of PE xerogel differ depending on the type of the occlusion liquid.