

УДК 541.64:539.2

ОТ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ К ВЫСОКОПРОЧНЫМ ВОЛОКНАМ. СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ¹

© 2005 г. П. М. Пахомов*, С. Д. Хижняк*, А. Ю. Голикова*,
В. П. Галицын**, А. Е. Чмель***

*Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Научно-исследовательский институт синтетического волокна
170032 Тверь, Московское шоссе

***Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.
Принята в печать 16.11.2004 г.

Методами ИК- и Раман-спектроскопии, рентгеновской дифракции и вискозиметрии изучены структурные изменения полимера на основных технологических стадиях получения высокопрочных волокон ПЭ методом гель-формования. Предложена структурная модель геля и ксерогеля. Показано, что рост упругопрочностных характеристик волокон происходит за счет разворачивания складок и увеличения кристаллической непрерывности в направлении оси волокна.

Создание волокон с механическими характеристиками, близкими к теоретическому пределу, является одной из важнейших проблем в науке о полимерах. Существенного прогресса в этом направлении для гибкоцепных полимеров впервые удалось достичь на голландской фирме DSM 25 лет назад благодаря внедрению метода гель-формования [1, 2], который включает в себя следующие основные технологические стадии: перевод полимерного раствора в состояние геля, формование из геля волокон, переход от геля к ксерогелю (гель без растворителя) и ориентационное вытягивание сформованного волокна. Прочностные показатели готовых волокон на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученных по методу гель-формования, удалось повысить на целый порядок, но они все еще находятся далеко от теоретического предела (составляют ~10%). Дальнейшего увеличения механических характеристик (прочности и модуля упругости) таких волокон, как нам представляется, можно достичь только в результате комплексных исследований структуры, механических свойств гелей и промежуточных продуктов на всех стадиях технологи-

ческого процесса. В связи с этим цель настоящей работы – изучение структурных переходов от раствора к гелю, от геля к ксерогелю и от ксерогеля к высокоориентированному волокну сверхвысокомолекулярного ПЭ при помощи методов ИК- и низкочастотной рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции, реологических и механических испытаний.

Объектами анализа являлись порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M_w = (1.7-14.2) \times 10^6$, растворы и гели в декалине, *n*-ксилоле и вазелиновом масле (жидкий парафин) с концентрацией вплоть до 5%, пленки ксерогелей и волокна с разной кратностью вытягивания, полученные на опытно-промышленной установке НИИ синтетического волокна [3]. Методика приготовления растворов и гелей сверхвысокомолекулярного ПЭ детально описана в работе [4].

ИК-спектры образцов записывали на ИК-Фурье спектрометре “Equinox 55”, имеющем поляризатор. Молекулярную ориентацию в кристаллических областях оценивали по формуле [5]

$$\langle \cos^2\theta \rangle = (2 - R)/(2 + R), \quad (1)$$

где θ – угол между осью ориентации и осью молекулярного сегмента, R – дихроичное отношение ИК-полосы 731 см^{-1} , отвечающей маятниковым

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке службы DAAD (Германия) и гранта NATO (SfP 973925).

E-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru (Пахомов Павел Михайлович).

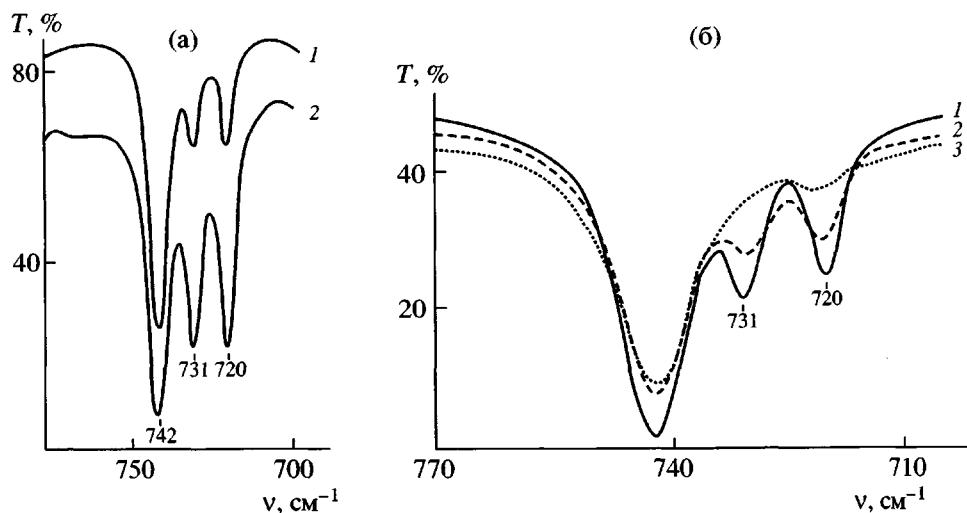


Рис. 1. ИК-спектры пропускания гелей сверхвысокомолекулярного ПЭ ($M_w = 1.7 \times 10^6$), полученных из растворов в декалине. а: $c = 0.1$ (1) и 1.5% (2), $T = 20^\circ\text{C}$; б: $c = 1.0\%$, $T = 20$ (1), 80 (2) и 90°C (3).

колебаниям групп CH_2 в кристаллических областях полимера.

Рамановские спектры или спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов в области продольной акустической моды регистрировали с помощью тройного монохроматора DILOR XY 800, снабженного лазером NdYO_4 ($\lambda = 532$ нм) мощностью 100 МВт. Спектры ориентированных волокон записывали в 90° -ной геометрии с использованием ХХ поляризации при ориентации оси волокна вдоль направления X. Методика обработки спектров КР в области продольной акустической моды изложена в работах [5, 6]. Длина L выпрямленных сегментов цепей, находящихся в аморфной или кристаллической фазе, и частота продольной акустической моды v_L связаны соотношением [7]

$$v_L = (2cL)^{-1}(E/\rho)^{1/2} \quad (2)$$

Здесь v_L соответствует частоте акустического колебания упругого стержня, c – скорость света, ρ – плотность кристаллической фазы полимера, E – модуль Юнга в направлении выпрямленной цепи. Форма полосы продольной акустической моды определяет функцию распределения выпрямленных сегментов цепей по длине $F(L)$ в соответствии с выражением [8]

$$F(L) \propto [1 - \exp(-hv_L/kT)]v_L^2 I \quad (3)$$

(T – абсолютная температура, I – интенсивность КР, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка).

Эксперименты по большеугловой рентгеновской дифракции осуществляли на дифрактометре “STADI P STOE & CIE” с использованием монохроматического излучения с $\lambda = 0.154$ нм. Поперечный размер кристаллитов L_t рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера [9, 10]

$$L_t = K\lambda/\beta \cos \theta_{[200]}, \quad (4)$$

где константа $K = 0.94$, β – полуширина пика в радианах, $\theta_{[200]}$ – дифракционный угол пика [200].

Реологические испытания растворов и гелей проводили при 60°C на ротационном вискозиметре “Carri-Med CSL 100”. Механические характеристики (прочность и модуль упругости при 2%-ном растяжении) определяли на разрывной машине “Instron 1122” при зажимной длине 150 мм и скорости растяжения 50 мм/с.

ГЕЛИ И КСЕРОГЕЛИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЭ

В результате исследований методом ИК-спектроскопии нами установлено [4, 5], что в гелях ПЭ присутствует кристаллическая фаза. Об этом свидетельствует наличие “кристаллического” дублета $720/730 \text{ cm}^{-1}$ в ИК-спектре (рис. 1а). Повышение температуры ведет к постепенному снижению интенсивности дублета (рис. 1б), который

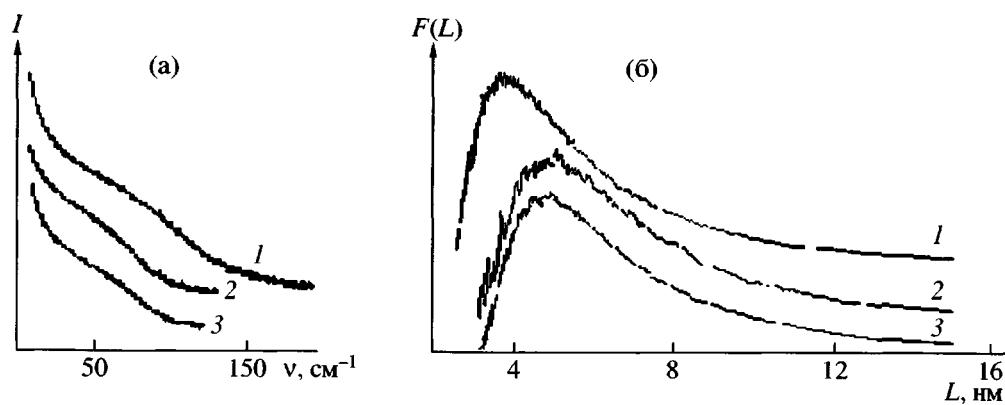


Рис. 2. Спектры КР (а) и рассчитанные из них функции распределения выпрямленных сегментов цепей по длине (б) для гелей сверхвысокомолекулярного ПЭ ($M_w = 1.7 \times 10^6$, $c = 2.5\%$) в *n*-ксилоле (1), вазелиновом масле (2) и декалине (3).

полностью исчезает при 90°C, когда гель переходит в состояние раствора. При охлаждении раствора в нем снова возникает кристаллическая фаза, ИК-спектр приобретает исходную форму, а раствор превращается в гель. Переход раствор — гель, как показали реологические испытания, приводит к увеличению модуля сдвига на 3–4 порядка. Рост упругих характеристик системы наблюдается и при достижении критической концентрации полимера в растворе, когда в нем возникает сплошная пространственная полимерная сетка [9]. Значения критической концентрации сверхвысокомолекулярного ПЭ в различных растворителях варьируются от 0.1 до 0.5%, причем с повышением ММ полимера критическая концентрация снижается. На основе приведенных данных можно сделать заключение, что в термообратимых гелях сверхвысокомолекулярного ПЭ узлами пространственной сетки, в соответствии с моделью Келлера [11], являются микрокристаллиты.

Более точные данные о строении кристаллических узлов можно получить методами КР [5, 12–14] и большеугловой рентгеновской дифракции [9, 10, 15]. Рисунок 2а демонстрирует спектры КР для гелей сверхвысокомолекулярного ПЭ на основе различных растворителей. Видно, что в низкочастотной области спектра присутствует широкая полоса продольной акустической моды. Рассчитанные из спектров КР функции распределения выпрямленных сегментов цепей по длине $F(L)$ (рис. 2б) представляют собой несимметричный купол, положение вершины которого отвечает наиболее вероятной длине выпрямленных

сегментов цепей в материале (L_p). Положение полосы продольной акустической моды и соответственно величины L_p практически не зависит ни от концентрации раствора в диапазоне 0.1–5.0%, ни от ММ полимера в пределах ошибки опыта. Нечувствительность L_p к концентрации раствора указывает на то, что выпрямленные сегменты цепей в гелях не являются изолированными *транспосследовательностями*, а входят в состав кристаллических образований, размеры которых определяются термодинамическими условиями их формирования. Поэтому можно считать, что L_p совпадает со средней длиной кристаллитов L_c . Наиболее существенные изменения величина L_p претерпевает при замене растворителя (рис. 2б). Так, для гелей, полученных из раствора в *n*-ксилоле, $L_p = 3.7$ нм, в декалине — 5.0 нм и вазелиновом масле — 5.2 нм. Как отмечалось в работе [5], эти различия обусловлены степенью удаленности температуры кипения растворителя от температуры кристаллизации (90–120°C), при которой возникает сетка геля. Таким образом, метод КР доказывает наличие в гелях сверхвысокомолекулярного ПЭ микрокристаллитов с толщиной 3–6 нм, зависящей от качества растворителя.

Рамановские спектры и функции распределения выпрямленных сегментов цепей по длине для ксерогелей сверхвысокомолекулярного ПЭ представлены на рис. 3. Видно (рис. 3а, 3б), что при удалении растворителя в спектре КР наряду с широкой полосой продольной акустической моды появляется узкая полоса вблизи линии излучения лазера. Бимодальный характер $F(L)$ (рис. 3в, 3г) доказывает, что рост длины выпрямленных сег-

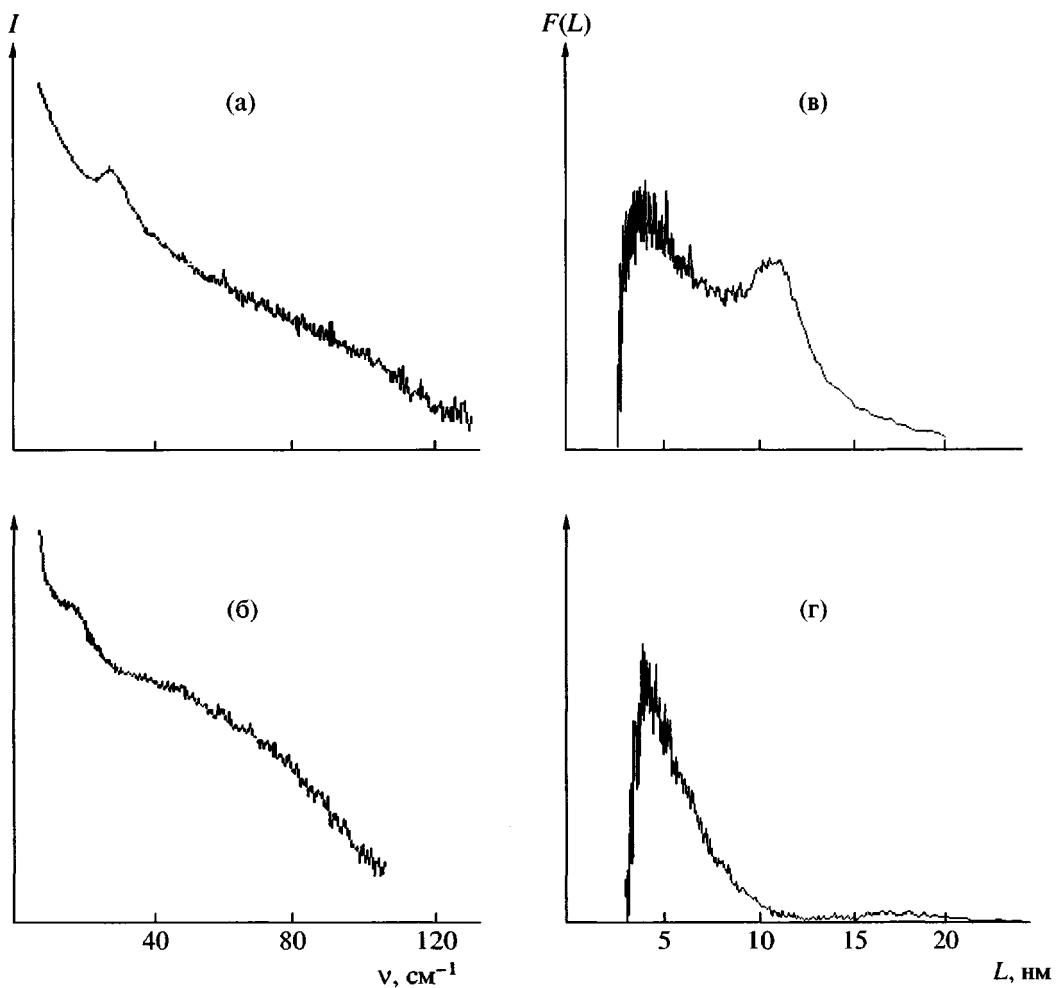


Рис. 3. Спектры КР (а, б) и рассчитанные из них функции распределения выпрямленных сегментов цепей по длине (в, г) для ксерогелей, полученных из гелей сверхвысокомолекулярного ПЭ в *n*-ксилоле (а, в) и вазелиновом масле (б, г).

ментов цепей не является результатом постепенного увеличения толщины первичных кристаллитов. Наличие слабого по интенсивности пика (при ~12 или 17 нм) свидетельствует об образовании некоторого количества выпрямленных сегментов цепей, длина которых в несколько раз больше, чем толщина исходных кристаллитов. Мы предположили, что такие выпрямленные сегменты цепей пронизывают и связывают соседние кристаллиты между собой [10, 15].

Рентгенограммы геля и ксерогеля сверхвысокомолекулярного ПЭ в области экваториального дифракционного пика [200] показаны на рис. 4. Можно отметить асимметрию пика, которая наиболее четко проявляется в ксерогеле. С использованием процедуры разделения пика на элементарные гауссовые компоненты было показано [9,

10], что результирующий экспериментальный пик хорошо описывается двумя составляющими. Рассчитанные параметры обеих составляющих представлены в табл. 1. Положение дифракционного пика θ на рентгенограмме в соответствии с законом Вульфа–Брэгга

$$2a_i = m\lambda/\sin\theta_i \quad (5)$$

определяет значение межплоскостного расстояния или параметры кристаллографической ячейки a_i . Здесь i – число индивидуальных составляющих в пике, m – порядок рассеяния (в нашем случае $m = 2$).

Значения a_i , определенные по уравнению (5), представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены поперечные размеры кристаллитов L_i , рассчитанные по формуле (4). Главный дифракцион-

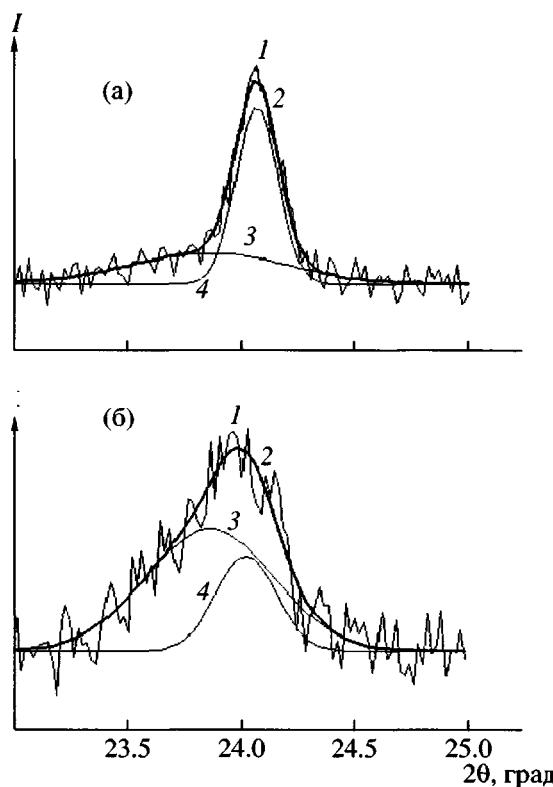


Рис. 4. Экспериментальная (1) и сглаженная (2) рентгенограммы геля (а) и ксерогеля (б) сверхвысокомолекулярного ПЭ, полученных из 3%-ного раствора СВМПЭ ($M_w = 1.7 \times 10^6$) в вазелиновом масле; 3, 4 – гауссовые составляющие рентгенограммы.

ный пик [200] ($i = 1$) при $2\theta \approx 24^\circ$ отвечает ортотромбической кристаллографической ячейке, для которой параметр a_1 (равный 0.739 и 0.740 нм в геле и ксерогеле соответственно) меньше типичного значения 0.741 нм, приводимого для блочно-го ПЭ. Пик при меньших углах ($i = 2$) может быть отнесен к дефектным ячейкам со значениями a_2 ,

отличными от a_1 . Так как для каждой гауссовой компоненты получаются свои величины L_i , можно считать, что существует два типа кристаллитов, отличающихся поперечными размерами. Площади под гауссовыми компонентами отвечают весовым функциям кристаллографических ячеек двух типов. В табл. 2 приведены также значения толщины кристаллитов L_p , определенные методом КР.

Итак, методом низкочастотной спектроскопии КР в геле сверхвысокомолекулярного ПЭ обнаружены ламелярные микрокристаллиты (с толщиной ~5.0 нм), плоскости которых весьма дефектны. Данные большеугловой рентгеновской дифракции свидетельствуют о “мозаичной” структуре кристаллитов (кристаллиты с надломами) в геле сверхвысокомолекулярного ПЭ (рис. 5а). Это не противоречит общеизвестной модели строения физического геля (модели Келлера [11]), а лишь подчеркивает высокую степень дефектности кристаллических узлов пространственной сетки геля. Согласно Keller [11], высокая способность физических гелей к деформации обусловлена их редкой сеткой и высокой подвижностью полимерных цепей. В результате перехода гель → ксерогель некоторая часть выпрямленных сегментов цепей связывает соседние ламелярные кристаллиты, образуя кластеры (структуры типа “сандвич”), состоящие из двух и более компланарных ламелярных кристаллитов (рис. 5б). Квазимозаичная структура первичных микрокристаллитов в геле и ксерогеле является дополнительным фактором, облегчающим перестройку кристаллической фазы при переходе к высокоориентированному состоянию в процессе получения высокопрочных волокон [9, 10, 15].

Таблица 1. Угловое положение θ и полуширина β дифракционных пиков от плоскости (200) в геле и ксерогеле сверхвысокомолекулярного ПЭ

Образец	$2\theta_1$	$2\beta_1$	$2\theta_2$	$2\beta_2$
Гель	24.06 ± 0.01	0.69 ± 0.02	23.85 ± 0.05	0.18 ± 0.02
Ксерогель	24.03 ± 0.02	0.52 ± 0.03	23.84 ± 0.04	0.27 ± 0.03

Таблица 2. Параметры кристаллической фазы в геле и ксерогеле сверхвысокомолекулярного ПЭ

Образец	a_1 , нм	a_2 , нм	L_1 , нм	L_2 , нм	L_p , нм
Гель	0.739 ± 0.01	0.743 ± 0.02	47.0 ± 2.0	12.0 ± 1.0	5.1 ± 0.1
Ксерогель	0.740 ± 0.01	0.744 ± 0.01	31.0 ± 3.0	16.0 ± 2.0	4.3 ± 0.1

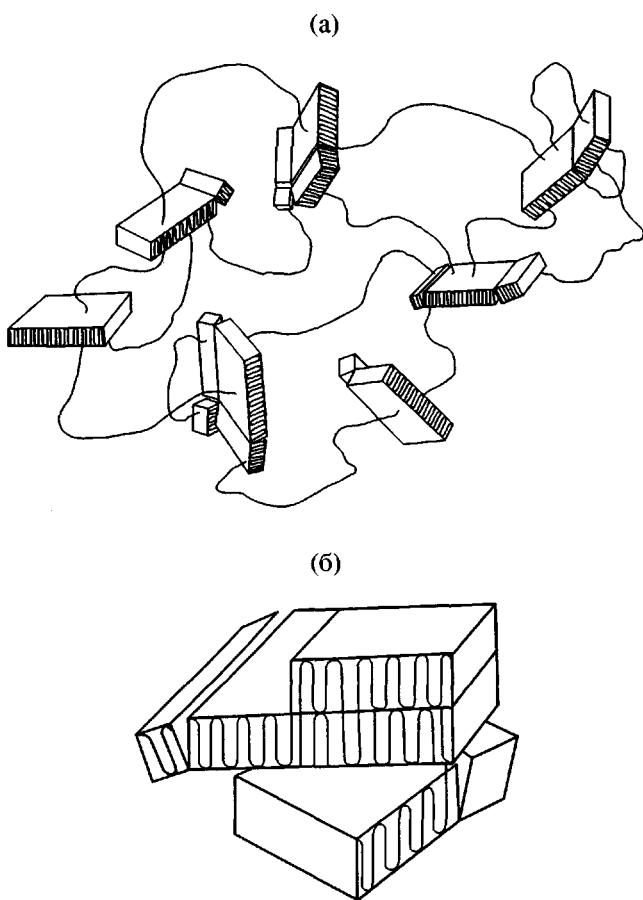


Рис. 5. Структурная модель геля (а) и ксерогеля (б) сверхвысокомолекулярного ПЭ.

ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ВОЛОКНА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЭ

Результаты комплексного исследования механических свойств и структуры волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ в зависимости от кратности вытягивания λ иллюстрирует рис. 6. Отметим, что рост прочности волокна происходит практически пропорционально увеличению λ , в то время как повышение модуля упругости начинается фактически с $\lambda \approx 7$ (рис. 6а, бб). Стабилизация поперечного размера кристаллитов L_t наблюдается тогда, когда молекулярная ориентация в кристаллических областях (ИК-данные) завершается (рис. 6в, бг). При этом модуль упругости не коррелирует с ориентацией кристаллитов.

Положение максимума функции $F(L)$ на рис. 7 отвечает эффективной толщине кристаллита L_c , которая является суммой толщины кристалличес-

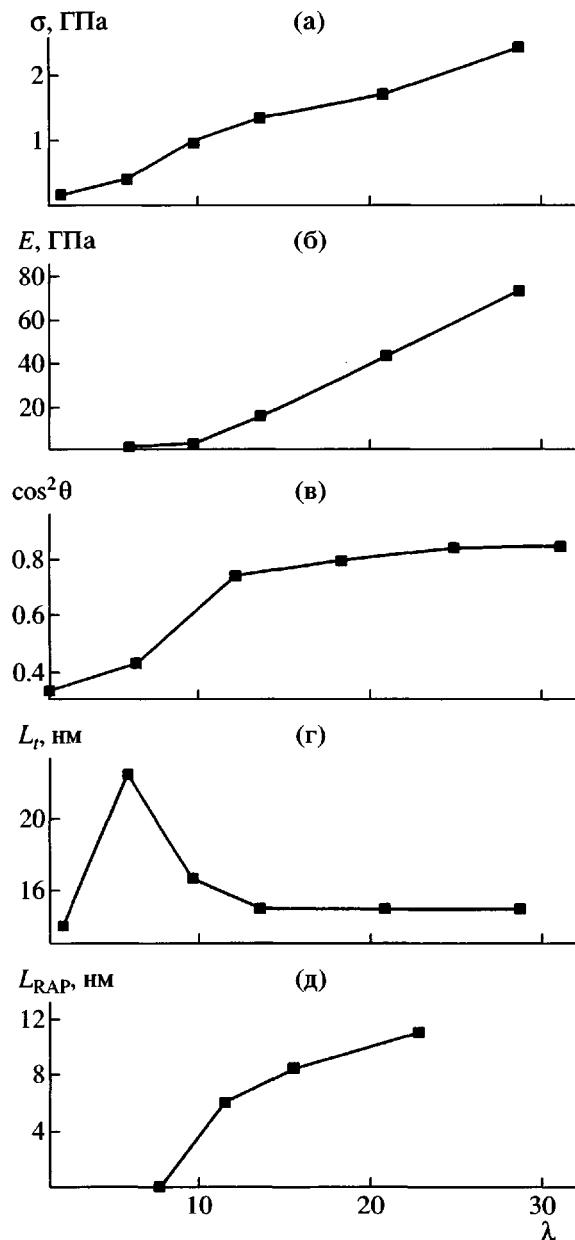


Рис. 6. Зависимость прочности (а), модуля упругости (б), молекулярной ориентации в кристаллических областях (в), поперечного размера кристаллита (г) и аксиальной длины жесткой аморфной фазы (д) от кратности вытягивания волокна сверхвысокомолекулярного ПЭ.

ского ядра L_{core} и длины выпрямленных сегментов L_{RAP} , образующих так называемую жесткую аморфную фазу в промежуточной зоне между кристаллической и аморфной областями [6]:

$$L_c = L_{core} + L_{RAP}. \quad (6)$$

В слабо ориентированном образце $L_{RAP} \ll L_{core}$ (рис. 8). Сдвиг максимума $F(L)$ в сторону больших

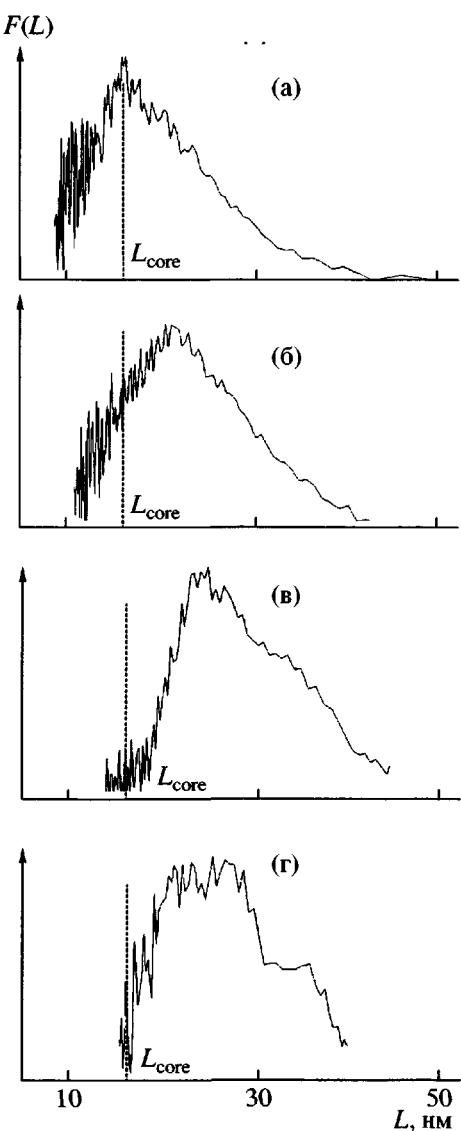


Рис. 7. Функция распределения выпрямленных сегментов цепей по длине в волокнах сверхвысокомолекулярного ПЭ с кратностью вытягивания $\lambda = 7.7$ (а), 11.6 (б), 15.6 (в) и 22.8 (г).

L с ростом λ (рис. 7) обусловлен распрямлением цепей на поверхности ламелярного кристаллита. Этот процесс стартует синхронно с ростом модуля упругости (ср. рис. 6б и 6д). При $\lambda > 15.6$ функция распределения становится бимодальной (рис. 7в). Бимодальность означает появление выпрямленных проходных цепей, включенных в два соседних кристаллита. Увеличение кристаллической непрерывности в направлении оси волокна согласуется с “мостиковой” моделью строения ориентированных образцов ПЭ [8, 16, 17].

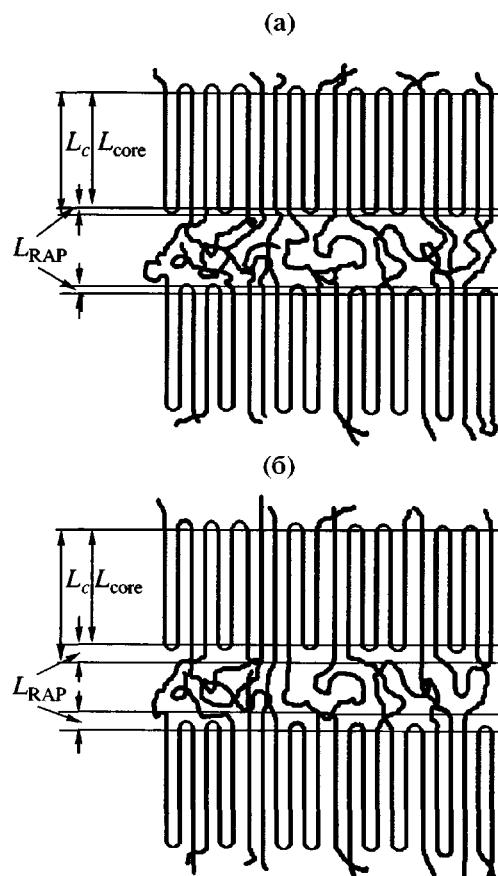


Рис. 8. Структурная модель слабо (а) и средне-ориентированного (б) волокна сверхвысокомолекулярного ПЭ.

Таким образом, изучение структуры термообратимых гелей сверхвысокомолекулярного ПЭ показывает, что для них справедлива модифицированная модель Келлера. В соответствии с этой моделью ламелярные микрокристаллиты толщиной ~4–5 нм и поперечными размерами ~20–40 нм являются узлами пространственной гель-сетки. Плоскости кристаллитов дефектны и имеют мозаичную структуру. В результате перехода гель \rightarrow ксерогель возникают кластеры, состоящие из двух и более компланарных ламелярных кристаллитов. Ориентационное вытягивание ведет к распрямлению складок в ламелярном кристаллите, росту кристаллической непрерывности в направлении оси волокна и, как следствие, к улучшению его упругопрочных показателей.

Авторы признательны Е. Ruhl, Н. Reuter, M.D. Lechner и Л.П. Мясниковой за помощь в проведении эксперимента и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kalb B., Pennings A.J. // Polym. Bull. 1979. V. 1. № 5. P. 871.
2. Smith P., Lemstra P.J. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2983.
3. Галицын В.П., Напасников В.П., Микушев А.Е. Пат. 1796689 Россия. 1993.
4. Пахомов П.М., Ларионова Н.В., Алексеев В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 892.
5. Пахомов П.М., Чмель А.Е., Хижняк С.Д., Галицын В.П. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 2. С. 220.
6. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Reuter H., Galitsyn V.P., Tshmel A.E. // Polymer. 2003. V. 44. № 24. P. 4651.
7. Schaufele R.F., Schimanouchi T. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 3605.
8. Capaccio G., Wilding M.A., Ward I.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1489.
9. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Reuter H., Lechner M.D., Tshmel A.E. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 24. P. 4868.
10. Pakhomov P., Khizhnyak S., Reuter H., Tshmel A. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 2. P. 373.
11. Keller A. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1996. V. 101. P. 1.
12. Kober K., Khizhnyak S., Pakhomov P., Tshmel A. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 72. № 7. P. 1795.
13. Pakhomov P., Khizhnyak S., Galitsyn V., Ruhl E., Vasileva V., Tshmel A. // J. Macromol. Sci. Phys. 2002. V. 41. № 2. P. 229.
14. Pakhomov P., Khizhnyak S., Ruhl E., Egorov V., Tshmel A. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 5. P. 1019.
15. Пахомов П.М., Ройтнер Г., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. // Докл. РАН. 2003. Т. 391. № 2. С. 215.
16. Capaccio G., Crompton T.A., Ward I.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 9. P. 1641.
17. Al-Hussein M., Davies G.R., Ward I.M. // Polymer. 2001. V. 42. № 19. P. 3679.

From Polymer Gels to High-Strength Fibers: Structural Aspect**P. M. Pakhomov*, S. D. Khizhnyak*, A. Yu. Golikova*, V. P. Galitsyn**, and A. E. Chmel'*******Tver State University,**Sadovy per. 35, Tver, 170002 Russia****Research Institute of Synthetic Fibers,
Moskovskoe sh., Tver, 170032 Russia*****Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—Structural changes that occur in a polymer at the basic technological stages during manufacture of high-strength PE fibers by the gel formation technique were studied by IR and Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and viscometry measurements. The structural models of a gel and xerogel are proposed. It was shown that the elastic characteristics of fibers are enhanced due to unfolding of folds and increase in the crystal continuity along the fiber direction.