

Структурные перестройки при гель-формовании высокопрочных полимерных волокон

© П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, А.Ю. Голикова, В.П. Галицын*

Тверской государственный университет,
170002 Тверь, Россия

* Научно-исследовательский институт синтетического волокна,
170032 Тверь, Россия

E-mail: Pavel.Pakhomov@tversu.ru

Методами рентгеновской дифракции, ИК и рамановской спектроскопии изучены структурные изменения при получении высокопрочных волокон полиэтилена методом гель-формования. Предложена структурная модель строения геля и ксерогеля. Показано, что рост упруго-прочностных характеристик волокон происходит за счет разворачивания молекулярных складок и роста кристаллической непрерывности в направлении оси волокна.

Работа выполнена при финансовой поддержке службы DAAD (Германия) и фонда NATO (грант SfP N 973925).

Разработка новых технологий получения полимерных материалов с экстремальными свойствами, в том числе прочностными, является одной из актуальных проблем физики полимеров. Самым эффективным и технологичным способом упрочнения гибкоцепных полимеров на сегодня является метод гель-формования [1,2]. Этот метод включает в себя три основные стадии: перевод полимерного раствора в состояние геля, формование из геля волокон с последующим удалением растворителя (переход к ксерогелю) и ориентационное вытягивание сформованных волокон. Прочностные показатели готовых волокон на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), полученных по методу гель-формования, удалось повысить на целый порядок, но они все еще далеки от теоретического предела (составляют примерно 10%). Дальнейшее увеличение механических свойств таких волокон, как нам представляется, возможно только в результате комплексных исследований связи „структура–свойство“ в гелях и промежуточных продуктах на всех стадиях технологического процесса. Поэтому цель настоящей работы — изучение структурных перестроек в СВМПЭ при гель-формовании из него высокопрочных волокон с помощью методов ИК и низкочастотной рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции, реологических и механических испытаний.

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

ИК спектры образцов записывали на Фурье-ИК спектрометре Equinox 55, имеющем поляризатор. Молекулярную ориентацию в кристаллических областях оцени-

вали по формуле [6]

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

где θ — угол между осью ориентации и осью молекулярного сегмента, R — дихроичное отношение ИК полосы 731 cm^{-1} , отвечающей маятниковым колебаниям CH_2 -групп в кристаллических областях полимера.

Рамановские спектры (спектры комбинационного рассеяния света, КРС) образцов в области продольной акустической моды (ПАМ) записывали с помощью тройного монохроматора DILOR XY 800, снабженного лазером NdYO_4 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) мощностью 100 mW . Спектры ориентированных волокон записывались в 90° геометрии с использованием ХХ поляризации и осью волокна, коллинеарной направлению X. Методика обработки спектров КРС в области ПАМ изложена в [5,6]. Длина выпрямленных сегментов цепей (ВСЦ) L , независимо от того находятся они в аморфной или кристаллической фазе, и частота ПАМ ν_L связаны соотношением [7]

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

где ν_L — соответствует частоте акустического колебания упругого стержня, c — скорость света, ρ — плотность кристаллической фазы полимера, E — модуль Юнга в направлении выпрямленной цепи. Форма полосы ПАМ определяет функцию распределения ВСЦ по длинам $F(L)$ в соответствии с соотношением [8]

$$F(L) \propto [1 - \exp(-h\nu/kT)]\nu^2 I, \quad (3)$$

где T — абсолютная температура, I — интенсивность КР, k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка.

Эксперименты по большеугловой рентгеновской дифракции (БУРД) осуществлялись на дифрактометре STADI P STOE & CIE с использованием монохроматического излучения $\lambda = 0.154 \text{ nm}$. Поперечный размер кри-

сталлитов L_t рассчитывался 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 проводились при 60°C на ротационном вискозиметре Carri-Med CSL 100. Механические характеристики (прочность и модуль упругости при растяжении 2%) определялись на разрывной машине Instron 1122 при зажимной длине 150 mm и скорости растяжения 50 mm/s.

1. Гели и ксерогели СВМПЭ

В результате проведенных ИК спектроскопических исследований установлено [4,6], что в гелях ПЭ присутствует кристаллическая фаза, о чем свидетельствует

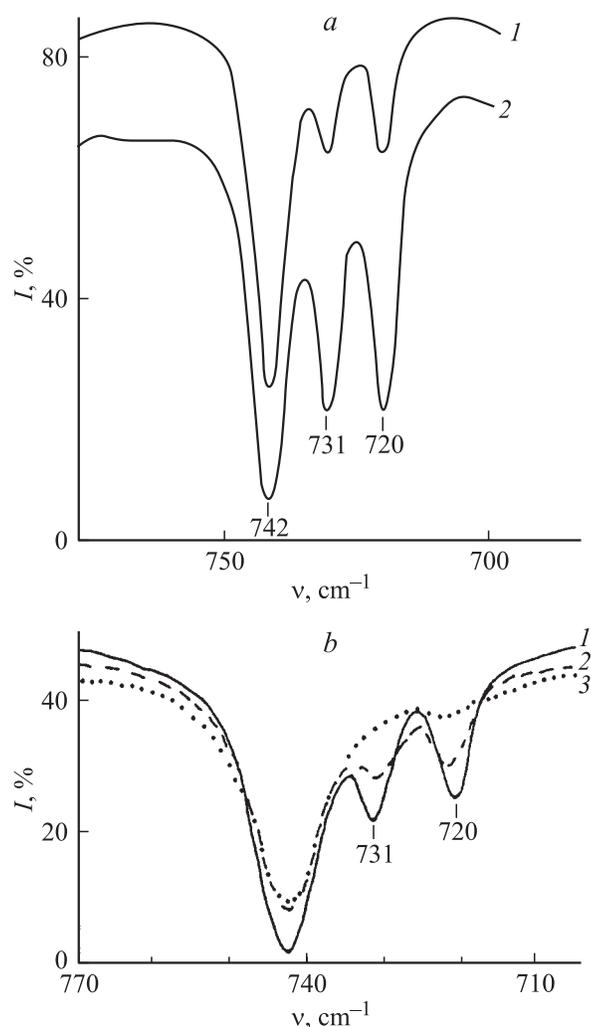


Рис. 1. ИК спектры пропускания гелей СВМПЭ ($M_w = 1.7 \times 10^6$), полученных из раствора в декалине при концентрации полимера $c = 0.1$ (1) и 1.5% (2) (a) и при $c = 1.0\%$ в зависимости от температуры: 20 (1), 80 (2) и 90°C (3) (b).

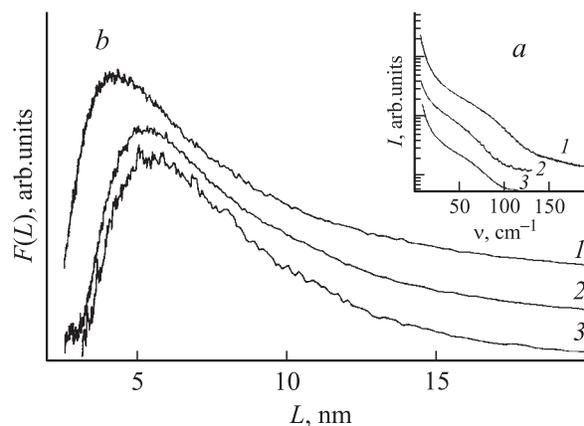


Рис. 2. Спектры КРС (a) гелей СВМПЭ ($M_w = 1.7 \times 10^6$, $c = 2.5\%$) в *n*-ксилоле (1), вазелиновом масле (2) и декалине (3) и рассчитанные из них функции распределения ВСЦ по длинам (b).

наличие „кристаллического“ дублета 720/730 cm^{-1} в ИК спектре (рис. 1, a). Повышение температуры вело к постепенному снижению интенсивности дублета (рис. 1, b) и его полному исчезновению при 90°C: гель переходил в состояние раствора. При охлаждении раствора в нем снова возникала кристаллическая фаза, ИК спектр приобретал исходную форму, а раствор превращался в гель. Переход раствор→гель, как показали реологические испытания, приводил к росту модуля сдвига на 3–4 порядка. Рост упругих свойств системы наблюдался и при достижении критической концентрации полимера в растворе, когда в нем возникала сплошная пространственная полимерная сетка [9]. Значения критической концентрации СВМПЭ в различных растворителях варьировались от 0.1 до 0.5%, причем с ростом молекулярной массы полимера критическая концентрация снижалась. На основе приведенных данных можно сделать заключение, что в термообратимых гелях СВМПЭ узлами пространственной сетки, в соответствии с моделью Келлера [11], являются микрокристаллиты.

Более точные данные о строении кристаллических узлов можно получить с помощью метода КРС [5,12–14] и БУРД [9,10,15]. На рис. 2, a показаны спектры КРС гелей СВМПЭ на основе различных растворителей. Видно, что в низкочастотной области спектра наблюдается широкая полоса ПАМ. Рассчитанные из спектров КРС функции распределения ВСЦ по длинам $F(L)$ (рис. 2, b) представляют собой несимметричный купол, положение вершины которого отвечает наиболее вероятной длине ВСЦ в материале (L_p). Положение полосы ПАМ и соответственно величины L_p практически не зависело ни от концентрации раствора в диапазоне 0.1–5.0%, ни от молекулярной массы в пределах опыта. Нечувствительность L_p к концентрации раствора указывает на то, что ВСЦ в гелях не являются изолированными транспоследовательностями, а входят в состав кристаллических образований, размеры которых определяются термо-

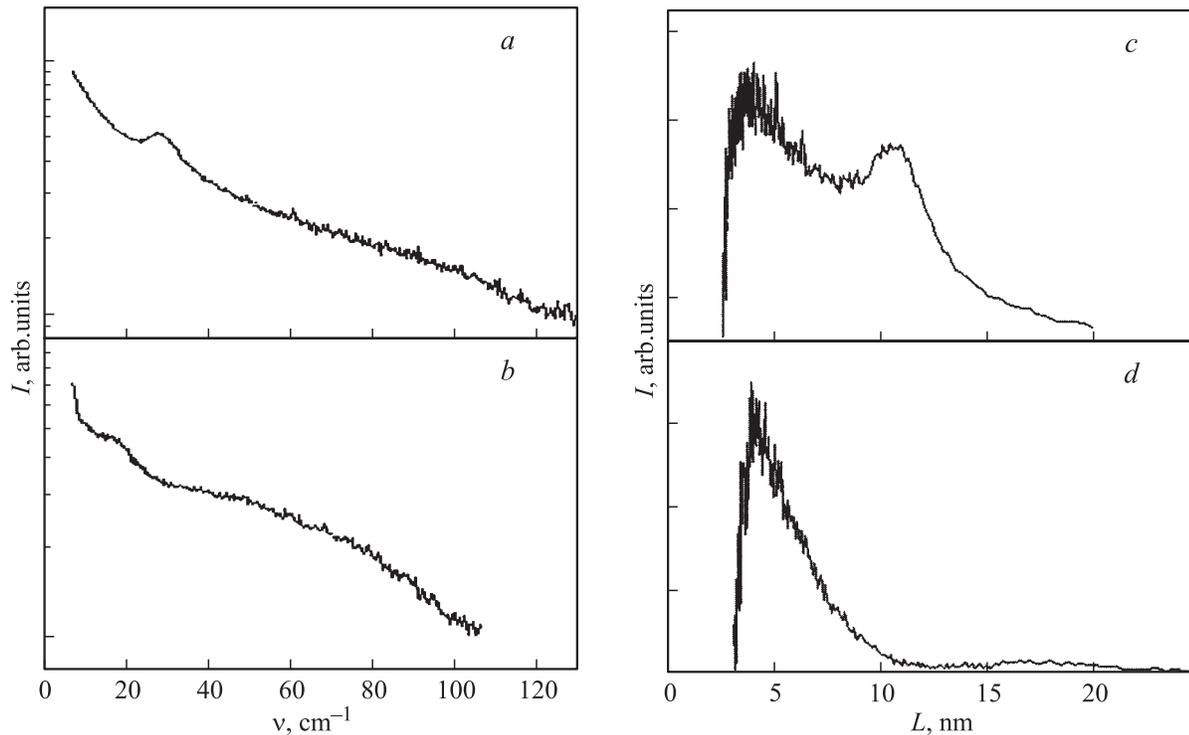


Рис. 3. Спектры КРС ксерогелей, полученные из гелей СВМПЭ в *n*-ксилоле (*a*) и вазелиновом масле (*b*), рассчитанные из них функции распределения ВСЦ по длинам для ксерогелей из растворов в *n*-ксилоле (*c*) и вазелиновом масле (*d*).

динамическими условиями их формирования. Поэтому можно считать, что L_p совпадает со средней длиной кристаллитов L_c . Наиболее существенные изменения L_p претерпевает при замене растворителя (рис. 2, *b*). Так, для гелей, полученных из раствора в *n*-ксилоле, L_p составляет 3.7 nm, в декалине — 5.0 nm и вазелиновом масле — 5.2 nm. Как отмечалось в работе [6], эти различия обусловлены степенью удаленности температуры кипения растворителя от температуры кристаллизации (90–120°C), при которой возникла гель-сетка. Таким образом, метод КРС доказывает наличие микрокристаллитов в гелях СВМПЭ толщиной 3–6 nm, зависящей от качества растворителя.

Рамановские спектры твердых образцов (ксерогелей СВМПЭ) и их функции распределения ВСЦ по длинам представлены на рис. 3. Видно (рис. 3, *a, b*), что при удалении растворителя в спектре КРС ксерогеля наряду с широкой полосой ПАМ появляется узкая полоса вблизи от линии излучения лазера. Функции распределения ВСЦ по длинам для рассматриваемых ксерогелей представлены на рис. 3, *c, d* соответственно. Бимодальный характер $F(L)$ доказывает, что рост длины ВСЦ не является результатом постепенного увеличения толщины первичных кристаллитов. Наличие слабого по интенсивности пика (~ 12 и 17 nm) свидетельствует об образовании некоторого количества ВСЦ, чьи длины в несколько раз больше, чем толщины исходных кристаллитов. Мы предположили, что такие ВСЦ пронизывают и связывают соседние кристаллиты между собой [10,15].

Рентгенограммы геля и ксерогеля СВМПЭ 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 гауссовы 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 дифракционный пик [200] ($i = 1$)

Таблица 1. Положение углов θ и полуширин β дифракционных пиков от плоскости (200) в геле и ксерогеле СВМПЭ

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. Некоторые параметры (nm) кристаллической фазы в гелях и ксерогелях СВМПЭ

Образец	a_1	a_2	L_1	L_2	L_p
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

при $2\theta \approx 24^\circ$ отвечает орторомбической кристаллографической ячейке, чей параметр a_1 равен 0.739 и 0.740 nm в геле и ксерогеле соответственно, и он меньше типичного значения 0.741 nm, приводимого для блочного ПЭ. Пик при меньших углах ($i = 2$) может быть отнесен к дефектным ячейкам с a_2 , отличными от a_1 . Поскольку для каждой гауссовой компоненты получаются свои значения L_i , можно считать, что существует два сорта кристаллитов, отличающихся поперечными размерами. Площади под гауссовыми компонентами отвечают весовым функциям кристаллографических ячеек двух сортов. В табл. 2 приведены также значения толщины кристаллитов L_p , определенные методом КРС.

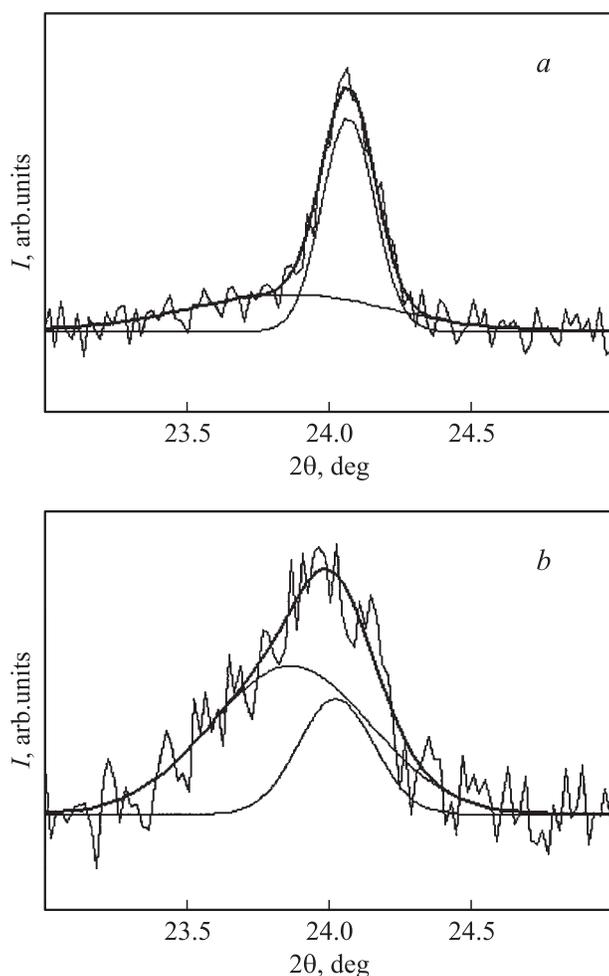


Рис. 4. Рентгенограммы геля (a) и ксерогеля (b) СВМПЭ, полученные из 3.0% раствора СВМПЭ ($M_w = 1.7 \times 10^6$) в вазелиновом масле.

Итак, методом низкочастотной спектроскопии КРС в геле СВМПЭ обнаружены ламелярные микрокристаллиты (толщиной ~ 5.0 nm), чьи плоскости весьма дефектны. Данные БУРД свидетельствуют о „мозаичной“ структуре кристаллитов (кристаллиты с надломами) в геле СВМПЭ (рис. 5, a). Это не противоречит общеизвестной модели строения физического геля (модели

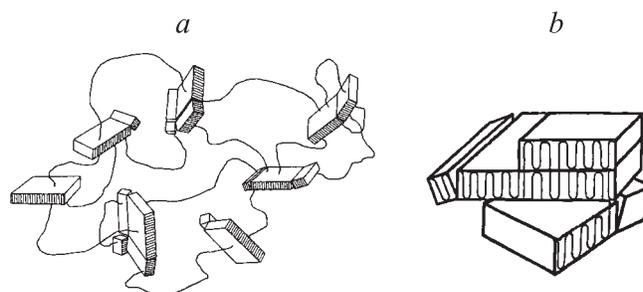


Рис. 5. Структурная модель геля (a) и ксерогеля (b) СВМПЭ.

Келлера [11]), а лишь подчеркивает высокую степень дефектности кристаллических узлов пространственной сетки геля. Согласно Келлеру [11], высокая способность к деформации физических гелей обусловлена их редкой сеткой и высокой подвижностью полимерных цепей. В результате перехода гель \rightarrow ксерогель некоторая часть ВСЦ связывает соседние ламелярные кристаллиты, образуя кластеры (структура типа „сэндвич“), состоящие из двух и более компланарных ламелярных кристаллитов (рис. 5, b). 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].

2. Ориентированные волокна СВМПЭ

Результаты комплексного исследования механических свойств и структуры волокон СВМПЭ в зависимости от кратности вытягивания λ показаны на рис. 6. Отметим, что рост прочности волокна происходит практически пропорционально с увеличением λ , в то время как рост модуля упругости начинается фактически в $\lambda \approx 7$ (рис. 6, a, b). Стабилизация поперечного размера кристаллитов L_i наблюдается, когда молекулярная ориентация в кристаллических областях (данные ИК спек-

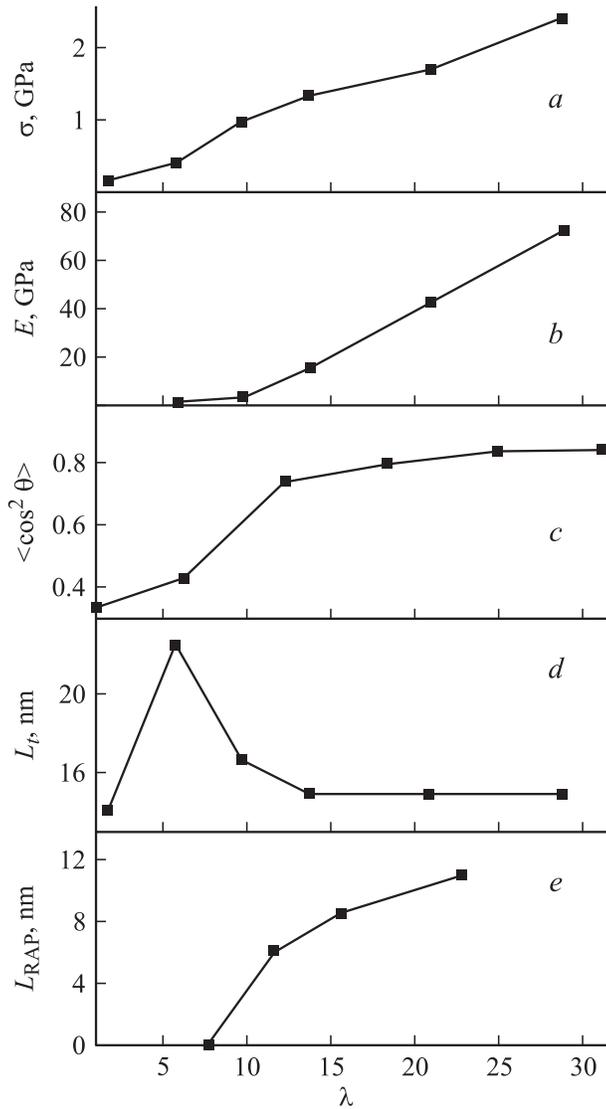


Рис. 6. Зависимость прочности (a), модуля упругости (b), молекулярной ориентации в кристаллических областях (c), поперечного размера кристаллита (d) и аксиальной длины жесткой аморфной фазы (e) от кратности вытягивания волокна СВМПЭ.

троскопии) завершается (рис. 6, c, d). 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 кристаллического ядра L_{core} и длины ВСЦ L_{RAP} , которые образуют так называемую жесткую аморфную фазу в промежуточной зоне между кристаллической и аморфной областями [5]

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

$L_{RAP} \ll L_{core}$ в слабо ориентированном образце (рис. 8). Сдвиг максимума $F(L)$ в сторону больших L с ростом λ (рис. 7) обусловлен распрямлением цепей на по-

верхности ламелярного кристаллита. Этот процесс стартует синхронно с ростом модуля упругости (ср. рис. 6, b и e). При $\lambda > 15.6$ функция распределения становится бимодальной (рис. 7, c). Бимодальность означает появление выпрямленных проходных цепей, включенных в два соседних кристаллита. Увеличение кристаллической непрерывности в направлении оси волокна в процессе ориентационного вытягивания согласуется с „мостиковой“ моделью строения ориентированных образцов ПЭ Уорда [8,16,17].

Таким образом, изучение структуры термообратимых гелей СВМПЭ показывает, что для них справедлива модифицированная модель Келлера. В соответствии с этой моделью ламелярные микрокристаллиты толщиной $\sim 4-5$ nm и поперечными размерами $\sim 20-40$ nm являются узлами пространственной гелевой сетки. Плоскости кристаллитов дефектны и имеют мозаичную структуру.

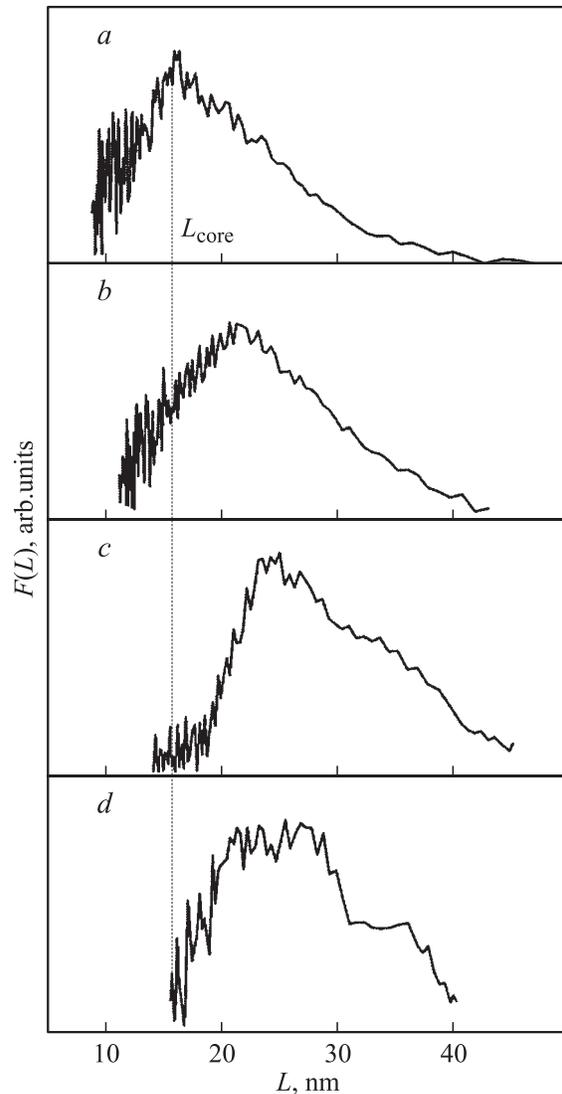


Рис. 7. Функция распределения ВСЦ по длинам в волокнах СВМПЭ с кратностью вытягивания $\lambda = 7.7$ (a), 11.6 (b), 15.6 (c) и 22.8 (d).

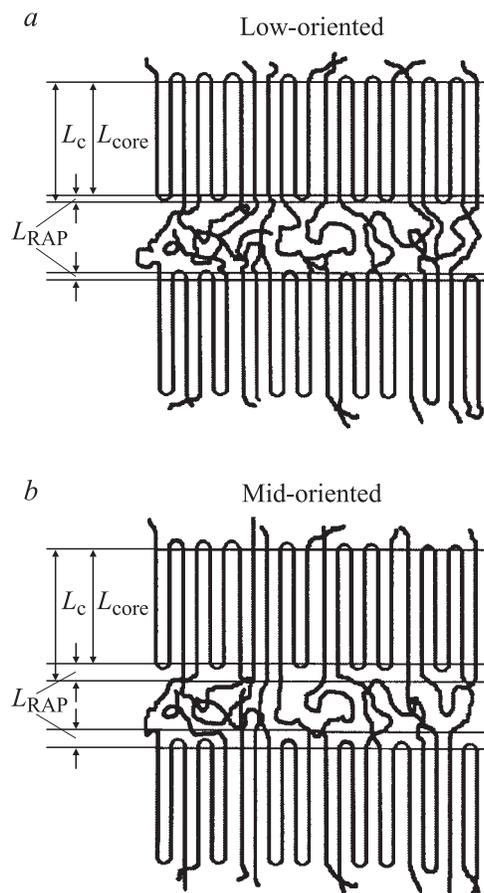


Рис. 8. Структурная модель слабо (*a*) и средне (*b*) ориентированного волокна СВПМЭ по методу гель-формирования.

В результате перехода гель → 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 росту его упруго-прочностных показателей.

Авторы признательны А.Е. Чмелю за обсуждение и интерпретацию результатов, М.Д. Lachner, Н. Reuter, Е. Ruhl за помощь в проведении эксперимента.

Список литературы

- [1] В. Kalb, A.J. Pennings. *Polym. Bull.* **1**, 871 (1979).
- [2] Р. Smith, P.J. Lemstra. *Makromol. Chem.* **180**, 2983 (1979).
- [3] В.П. Галицын, В.П. Напасников, А.Е. Микушев. Патент № 1796689 Россия (1993).
- [4] П.М. Пахомов, Н.В. Ларионова, В.Г. Алексеев. *Высокомолекуляр. соединения А* **37**, 5, 892 (1995).
- [5] P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, H. Reuter, V.P. Galitsyn, A.E. Tshmel. *Polymer* **44**, 4651 (2003).
- [6] П.М. Пахомов, А.Е. Чмель, С.Д. Хижняк, В.П. Галицын. *ДАН* **386**, 2, 220 (2002).

- [7] R.F. Schaufele, T. Schimanouchi. *J. Chem. Phys.* **47**, 3605 (1967).
- [8] G. Capaccio, M.A. Wilding, I.R. Ward. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **19**, 1489 (1981).
- [9] P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, H. Reuter, M.D. Lechner, A.E. Tshmel. *Macromolecules* **36**, 4868 (2003).
- [10] P. Pakhomov, S. Khizhnyak, H. Reuter, A. Tshmel. *J. Appl. Polym. Sci.* **89**, 373 (2003).
- [11] A. Keller. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **101**, 1 (1996).
- [12] K. Kober, S. Khizhnyak, P. Pakhomov, A. Tshmel. *J. Appl. Polym. Sci.* **72**, 1795 (1999).
- [13] P. Pakhomov, S. Khizhnyak, V. Galitsyn, E. Ruhl, V. Vasil'eva, A. Tshmel. *J. Macromol. Sci.-Phys. B* **41**, 2, 229 (2002).
- [14] P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, E. Ruhl, V. Egorov, A. Tshmel. *Europ. Polym. J.* **39**, 5, 1019 (2003).
- [15] П.М. Пахомов, Г. Рейтер, С.Д. Хижняк, А.Е. Чмель. *ДАН* **391**, 2, 215 (2003).
- [16] G. Capaccio, T.A. Crompton, I.R. Ward. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **14**, 1641 (1976).
- [17] M. Al-Hussein, G.R. Davies, I.M. Ward. *Polymer* **42**, 3679 (2001).