

07,14

## Исследование сверхпрочных полимерных волокон калориметрическим методом

© В.М. Егоров, Ю.М. Бойко, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Е.И. Радованова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor\_egorov1@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 27 января 2016 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведены исследования реакторных порошков, ксерогелей, а также ориентированных до различных степеней вытяжки волокон сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Показано, что более высокая прочность лабораторных волокон по сравнению с прочностью промышленных достигается за счет использования многоступенчатой зонной высокотемпературной вытяжки, приводящей к изменению термодинамических параметров надмолекулярной структуры полимера.

Получение высокопрочных и высокомодульных полимеров является крайне актуальной задачей в связи с непрерывно возрастающими требованиями к механическим свойствам материалов, используемых в различных конструкционных изделиях. При решении этой задачи высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна на основе полиэтилена (PE) имеют преимущество перед другими материалами по ряду эксплуатационных свойств, прежде всего из-за своей низкой удельной плотности, высокой химической стойкости, биологической инертности. Кроме того, они могут быть использованы в качестве наполнителей в композиционных материалах.

В конце 80-х годов XX века фирмами DSM в Голландии и Honeywell в США был освоен в коммерческом масштабе выпуск волокон из сверхвысокомолекулярного PE с молекулярной массой более  $10^6$  g/mol по принципиально новому методу, получившему название гель-технологии [1]. Этот метод позволил радикально улучшить комплекс физико-механических характеристик волокон из PE и увеличить значения разрывной прочности  $\sigma_r$  волокон в несколько раз (до 3 GPa). Следует отметить, что несмотря на то, что эти фирмы использовали в гель-процессе разные растворители (декалин — DSM и минеральное масло — Honeywell), анонсируемые ими механические характеристики были одни и те же. При этом за истекший период никакого прогресса в улучшении физико-механических свойств производимых волокон не наблюдалось. Дальнейшее существенное повышение физико-механических характеристик волокон, получаемых по методу гель-технологии, возможно, по-видимому, только на основании глубокого анализа процессов, происходящих на каждой стадии получения волокна. Кроме того, представлялось важным выяснить, какую роль играет выбор растворителя, поскольку молекулы декалина и минерального масла имеют разную геометрическую форму, что, по-видимому, должно сказаться на протекании процесса ориентационной вытяжки. В ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

(Санкт-Петербург) в лабораторных условиях при осуществлении процесса ориентационной вытяжки на основе разработанных структурно-кинетических принципов упрочнения для сверхориентированных нитей из гелей PE достигнуты средние значения разрывной прочности 4.7 GPa (около 6% образцов имели значения прочности до 6.0 GPa) [2]. В связи с этим значительный интерес представляют данные о теплофизических свойствах этих ультраориентированных нитей PE, реализуемых на каждом этапе многоступенчатого гель-технологического процесса.

В настоящей работе исследовались теплофизические характеристики различных образцов:

I — исходного насцентного порошка PE со средневязкостной молекулярной массой  $M_w = 3 \cdot 10^6$ ;

II — пленок ксерогелей (IIa — ксерогель на основе 1% раствора в минеральном масле и IIb — ксерогель на основе 1.5% раствора в декалине);

III — пленочных нитей с разной степенью вытяжки (IIIa и IIIb), полученных путем многоступенчатого зонного ориентационного упрочнения на локальных нагревателях [3] из ксерогелей IIa и IIb соответственно;

IV — волокон с разной степенью вытяжки, полученных по методу гель-технологии из реакторного порошка PE с такой же молекулярной массой на экспериментальной промышленной установке в ФГУП ВНИИСВ (Тверь). В качестве растворителя использовалось вазелиновое масло.

Перечисленные выше образцы исследовались на калориметре DSC-2 Perkin–Elmer при варьировании скоростей нагревания  $V$  от 0.3 до 5 K/min. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), шкала теплового потока — по теплоемкости сапфира, а величину теплового эффекта — по теплоемкости по площади на кривой DSC, — по энтальпии плавления индия ( $\Delta H_f = 6.80$  cal/g).

Измерения теплофизических характеристик на приборах DSC ввиду отсутствия видимых методических погрешностей могут показаться достаточно простыми. В действительности они и являются таковыми, если

ограничиться определением только энергетических эффектов, т.е. изменением энтальпии образца  $\Delta H$ , поскольку такие параметры, как масса образца, скорость сканирования и термический контакт образца с капсулой, на величину  $\Delta H$  не влияют. Однако при определении истинных температурных характеристик ( $T_{tr}$ ) тепловых эффектов возникают методические сложности. Эти сложности обусловлены необходимостью учета и устранения так называемого эффекта термосопротивления образца в капсуле, т.е. неоднородного нагрева или охлаждения всего образца до температуры капсулы, которая фиксируется прибором ( $T_{exp}$ ). Без учета этого эффекта ошибка в определении температурных характеристик по кривой DSC тем выше, чем больше масса исследуемого образца и скорость сканирования. При исследовании насцентных порошков PE дополнительный вклад в термосопротивление вносит плохой контакт образца с капсулой, поскольку реакторные порошки состоят из пористых частиц сферической формы и имеют лишь точечный контакт с плоской поверхностью нагревательной ячейки.

Для материалов, в которых в процессе сканирования по температуре отсутствуют структурные превращения, можно учесть эти методические факторы. Показано [4], что ошибка в определении истинных температур по кривым DSC  $\Delta T = T_{exp} - T_{tr}$  пропорциональна скорости сканирования  $V$ , массе образца  $m$  и термическому сопротивлению  $R$  по соотношению  $\Delta R \sim (m \cdot R \cdot V)^{1/2}$ . Следовательно, при постоянном  $R$  и образцах одинаковой массы ожидается линейная зависимость  $\Delta T(V^{1/2})$ . При  $V \rightarrow 0$  разность  $\Delta T \rightarrow 0$  и  $T_{exp} \rightarrow T_{tr}$  и экстраполяция линейной зависимости  $T_{exp}(V^{1/2})$  к нулевой скорости сканирования дает значение  $T_{tr}$ .

Из-за существенного увеличения трудоемкости подобные исследования проводятся крайне редко, и поэтому большинство опубликованных данных, в том числе для насцентных порошков и волокон PE, должно быть скорректировано. В настоящей работе калориметрические исследования плавления порошков и волокон проводились при нагревании с варьированием скоростей от 0.3 до 5–10 K/min. Сканирование по температуре при охлаждении из расплава, т.е. фиксации процесса кристаллизации, не проводилось, поскольку плавление „стирает“ все особенности исследуемой исходной структуры порошка и волокон.

На рис. 1 представлены кривые DSC, полученные при нагревании серии образцов насцентного порошка PE одинакового веса (6 mg). Видно, что кривые для одного материала, полученные при разной скорости сканирования, сильно различаются, и соответственно различны экспериментальные температурные характеристики пика плавления:  $T_1$ ,  $T_{max}$  и  $T_2$ . Расчет энтальпии плавления образцов по этим кривым DSC дает постоянное в пределах погрешности 1.5% измерения площади кривой и веса образца значение  $\Delta H = 206$  J/g. Определенная по полученному значению энтальпии плавления

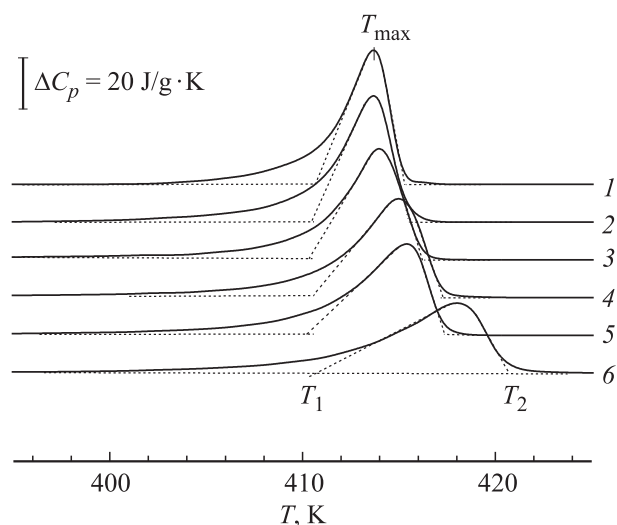


Рис. 1. Кривые DSC, полученные при нагревании с различной скоростью образцов I одинаковой массы (6 mg).  $V$ , K/min: 1 — 0.31, 2 — 0.62, 3 — 1.25, 4 — 2.5, 5 — 5, 6 — 10.

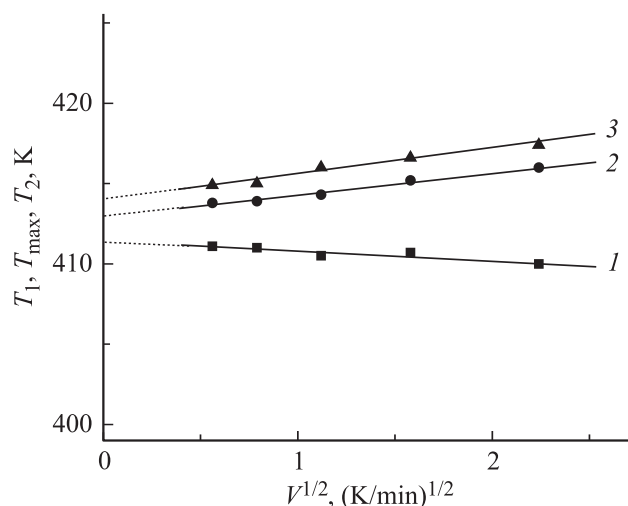


Рис. 2. Зависимости температурных параметров пика плавления  $T_1$  (1),  $T_{max}$  (2) и  $T_2$  (3) образцов I одинаковой массы (6 mg) от скорости нагревания  $V$ .

ния степень кристалличности  $\chi = (\Delta H / \Delta H^0) \cdot 100\%$  (где  $\Delta H^0 = 290$  J/g [5]) составила величину  $\gamma = 70\%$ .

Для определения истинных температурных параметров пика плавления необходимо построить зависимости  $T_1(V^{1/2})$ ,  $T_{max}(V^{1/2})$ ,  $T_2(V^{1/2})$  и в случае их линейности проэкстраполировать к нулевой скорости нагревания. Такие зависимости приведены на рис. 2. Видно, что экспериментальные точки для зависимостей  $T_1(V^{1/2})$ ,  $T_{max}(V^{1/2})$  и  $T_2(V^{1/2})$  ложатся на прямые 1–3, а экстраполяция их к нулевой скорости нагревания дает истинные температуры  $T_1$ ,  $T_{max}$  и  $T_2$ , значения которых приведены в таблице. Отметим, что наклон прямых при этом определяется массой образца и величиной  $R$ , которые в нашем опыте оставались постоянными.

Термодинамические параметры пика плавления исследованных образцов

| Номер образца | $\lambda$ | $T_1$ , К | $T_{\max}$ , К | $T_2$ , К | $\Delta T$ , К | $\nu$ | $L$ , nm | $\Delta H$ , J/g | $\chi$ , % |
|---------------|-----------|-----------|----------------|-----------|----------------|-------|----------|------------------|------------|
| I             | —         | 411.6     | 412.6          | 413.6     | 2.0            | 175   | 21       | 206              | 70         |
| IIa           | —         | 405.6     | 407.5          | 408.4     | 2.8            | 120   | 15       | 219              | 75         |
| IIb           | —         | 407.0     | 408.2          | 408.9     | 1.9            | 180   | 22       | 218              | 75         |
| IIIa          | 9         | 412.3     | 412.7          | 413.0     | 0.7            | 500   | 62       | 202              | 69         |
| IIIa          | 45        | 415.0     | 415.2          | 415.3     | 0.3            | 1170  | 145      | 205              | 70         |
| IIIa          | 95        | 415.55    | 415.55         | 415.45    | 0.1            | 3500  | 435      | 256              | 87         |
| IIIa          | 170       | 415.25    | 415.20         | 415.17    | 0.08           | 4400  | 540      | 262              | 90         |
| IIIb          | 13        | 412.9     | 413.2          | 413.5     | 0.6            | 580   | 72       | 220              | 76         |
| IIIb          | 45        | 413.9     | 414.1          | 414.3     | 0.4            | 870   | 108      | 220              | 76         |
| IIIb          | 100       | 415.05    | 415.1          | 415.15    | 0.1            | 3500  | 435      | 255              | 87         |
| IV            | 32        | 416.1     | 416.5          | 416.9     | 0.8            | 442   | 55       | 220              | 76         |
| IV            | 41        | 415.8     | 416.5          | 417       | 1.2            | 295   | 36       | 228              | 78         |
| IV            | 82        | 415.9     | 416.3          | 417       | 1.1            | 320   | 40       | 224              | 77         |
| IV            | 84        | 416.2     | 416.5          | 417       | 0.8            | 440   | 55       | 254              | 87         |

Данные DSC использовались для оценки еще одной характеристики надмолекулярной структуры полимеров — параметра внутрицепной кооперативности плавления ( $\nu$ ), физический смысл которого состоит в том, что он определяет минимальную последовательность из  $\nu$  повторяющихся звеньев в цепи, переходящих как целое из кристаллита в свернутое состояние статистического клубка в расплаве [6,7]. Оценка  $\nu$  производилась по формуле

$$\nu = 2\mathcal{R}(T_{\max})^2 / \Delta T \Delta H^0,$$

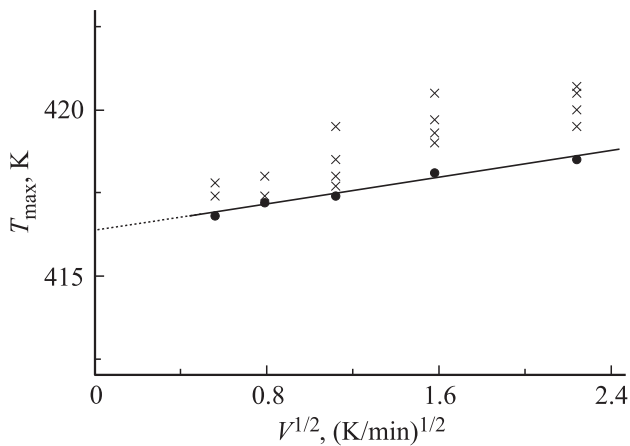
где  $\mathcal{R}$  — газовая постоянная. Безразмерный параметр  $\nu$  выражается числом  $\text{CH}_2$ -групп в транс-участке цепи PE, одновременно участвующих в акте плавления. Если умножить  $\nu$  на длину единичной связи C—C (размер проекции C—C-связи основной цепи на ось макромолекулы  $h = 0.124$  nm), то этот параметр  $L = \nu h$  можно сопоставлять с параметрами надмолекулярной структуры, в том числе с размерами ламелярных образований [8]. Для образцов реакторного порошка величина  $L$ , определенная по полученным значениям параметра кооперативности  $\nu$ , равна 21 nm и сопоставима с толщиной ламелярных кристаллов.

Подобные серии кривых DSC были получены для образцов ксерогеля, приготовленных с помощью минерального масла (IIa) и декалина (IIb). Для определения истинных температурных параметров пика плавления по этим кривым также были построены зависимости  $T_1(V^{1/2})$ ,  $T_{\max}(V^{1/2})$ ,  $T_2(V^{1/2})$ , а экстраполяция их к нулевой скорости нагревания позволила определить истинные температуры  $T_1$ ,  $T_{\max}$  и  $T_2$ . Значения истинных температур  $T_1$ ,  $T_{\max}$ ,  $T_2$ , энтальпия плавления  $\Delta H$ , степень кристалличности  $\chi$ , толщина ламелярных кристаллов, определенная по полученным значениям параметра кооперативности  $\nu$ , для образцов ксерогелей IIa и IIb представлены в таблице.

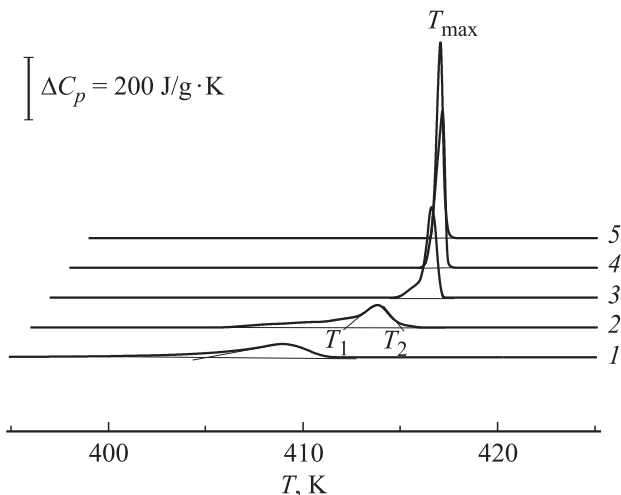
Сравнение приведенных в таблице данных для насцентного порошка и ксерогелей демонстрирует кажу-

щееся противоречие: температура плавления насцентного порошка выше, а степень кристалличности ниже, чем у ксерогелей. Объясняется это кажущееся противоречие различием надмолекулярной структуры. В реакторном порошке существенную долю объема могут занимать фибриллярные образования, в то время как в ксерогелях преобладают ламелярные образования. При наличии фибриллярных структур плавление ламелей затруднено из-за относительно большого количества проходных молекул, которые связывают между собой ламели и препятствуют их переходу в неупорядоченное состояние при плавлении. В модельных экспериментах [9] на предельно ориентированных волокнах PE показано, что такое препятствие приводит к повышению температуры плавления. Различие же в степени кристалличности объясняется разными условиями формирования надмолекулярной структуры. При синтезе порошка в реакторе условия формирования структуры более неравновесные, чем при изготовлении ксерогеля. Из сравнительной оценки теплофизических параметров ксерогелей из декалина и минерального масла следует, что первые более совершенны. Несмотря на то что они имеют одну и ту же степень кристалличности (75%), у ксерогеля из декалина температура плавления выше, параметр кооперативности плавления больше, а ширина пика плавления меньше, чем у ксерогеля из минерального масла.

Исследование методом DSC термодинамических характеристик образцов волокон и пленочных нитей сопряжено с рядом дополнительных методических сложностей. В частности, использование „массивных“ образцов весом 1–5 mg (длина одного волокна составляет величину  $\sim 1$  m) приводит при укладке образца в капсулу к резкому возрастанию термосопротивления  $R$  и увеличению ошибки  $\Delta T$ . Даже при использовании в качестве образцов небольших отрезков волокна ( $\sim 5$  mm) наблюдается разброс от образца к образцу температурных параметров пика плавления (рис. 3), что при одинаковой



**Рис. 3.** Зависимость  $T_{\max}$  пика плавления от скорости нагрева образцов IV ( $\lambda = 82$ ) массой  $\sim 0.05$  мг в теплопроводящей среде (сплав Вуда) и без теплопроводящей среды (обозначены крестиками).



**Рис. 4.** Кривые DSC образцов Па (1) и IIIb (2–5), полученные при нагревании ( $V = 5$  K/min). Вытяжка  $\lambda = 9$  (2) 43 (3), 95 (4), 170 (5).

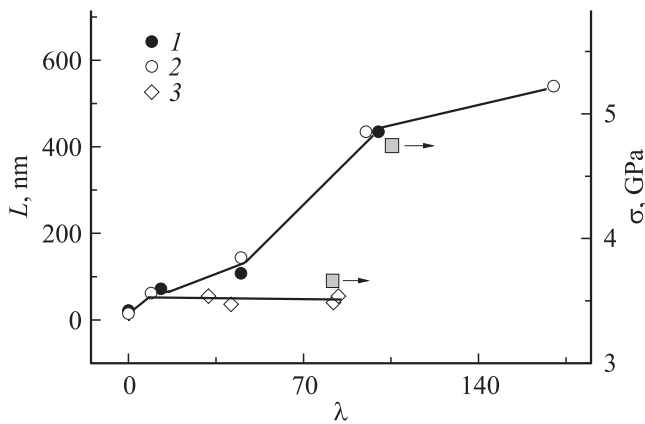
массе образцов указывает на переменность  $R$ . Значительно уменьшить и стабилизировать термосопротивление позволяет использование дополнительной теплопроводящей среды между образцом и капсулой. С этой целью использовались сплавы Вуда с регулируемой температурой плавления, которая была ниже температуры плавления волокна. Помещая отрезок волокна размером  $\sim 5$  мм в фольгу из сплава Вуда, мы при нагревании последовательно плавим фольгу (образец оказывается внутри металлической жидкости с высокой теплопроводностью) и волокно. Как видно из рис. 3, температура плавления волокна в этом случае оказывается минимальной при всех использованных скоростях нагревания, а экспериментальные точки для зависимости  $T_{\max}(V^{1/2})$  достаточно хорошо укладываются на линейную зави-

симость. В дальнейшем при исследовании волокон мы использовали эту методику.

На рис. 4 приведены для примера кривые DSC одного из исследованных объектов, из которых виден характер изменения термодинамических параметров пика плавления по мере вытяжки. Так, температуры  $T_1$ ,  $T_{\max}$  и  $T_2$  повышаются, а форма пика изменяется: амплитуда растет и на первом этапе ( $\lambda < 50$ ) появляется низкотемпературное крыло, связанное с размораживанием подвижности в проходных распрямленных частях молекул, связывающих кристаллиты между собой. При больших степенях вытяжки плечо исчезает, что обусловлено переходом этих частей молекул из аморфного состояния в кристаллическое. Количественные характеристики изменения термодинамических параметров пика плавления были выяснены в серии опытов по определению экспериментальных зависимостей  $T_1(V^{1/2})$ ,  $T_{\max}(V^{1/2})$ ,  $T_2(V^{1/2})$  и их экстраполяции к нулевой скорости нагревания. Данные по истинным температурным параметрам пика плавления, температурный интервал плавления и энтальпии плавления приведены в таблице. Там же представлены расчетные значения параметра внутрицепной кооперативности плавления  $\nu$  и толщины кристаллов ( $L$ ).

Из данных, приведенных в таблице, видно, что наиболее консервативным параметром является температура плавления  $T_{\max}$ , которая по мере увеличения степени вытяжки возрастает в пределах 1–2.5 К. Более чувствительными к изменению  $\lambda$  являются энтальпия плавления  $\Delta H$  и степень кристалличности  $\chi$ , возрастающие при больших степенях вытяжки на 10–30%. Следует отметить, что при сравнительно небольших степенях вытяжки начиная с „шейки“ ( $\lambda = 9–10$ ) до  $\lambda = 45$  эти параметры в сравнении с данными по ксерогелям падают. Наиболее радикальные изменения происходят с температурным интервалом плавления  $\Delta T_f$  и связанными с ним параметрами  $\nu$  и  $L$ . Из данных, приведенных в таблице, видно, что значения параметра внутрицепной кооперативности плавления  $\nu$  и параметра  $L$  по мере увеличения степени вытяжки возрастают в десятки раз. При  $\lambda = 170$  в волокне, полученном из пленки ксерогеля, размер областей кооперативности при переходе из кристаллического в жидкое состояние достигает  $\sim 0.5$   $\mu\text{m}$ .

Если обратиться к рис. 5, то видно, что возрастание  $L$  для этих образцов проходит в две стадии. На первой стадии образуется „шейка“ и происходит формирование структуры полимера, переходной от ламелярной к фибриллярной. Для последней характерно большое число распрямленных проходных отрезков молекул, связывающих кристаллиты между собой в микрофибриллы. С термодинамической точки зрения состояние этих отрезков молекул „жидкое“, поэтому они не вносят дополнительного вклада в энтальпию плавления всего образца. На второй стадии ( $\lambda > 50$ ) указанные отрезки молекул переходят из „жидкого“ состояния в кристаллическое, и мы наблюдаем возрастание энтальпии плавления всего



**Рис. 5.** Зависимость корреляционного параметра  $L$  от степени вытяжки образцов Шб (1), Ша (2) и IV (3). Разрывные прочности образцов Ша, б и IV отмечены стрелками.

образца. Следует отметить, что для промышленных образцов вторая стадия практически отсутствует, и параметр  $L$  для них остается на одном уровне в диапазоне  $\lambda = 30\text{--}85$ . В то же время для волокон, полученных из пленки ксерогеля, параметр  $L$  на второй стадии возрастает по мере увеличения  $\lambda$  вне зависимости от типа растворителя. Если учесть, что существует прямая связь параметров  $\nu$  и  $L$  с прочностными характеристиками полиэтилена [10], то можно ожидать для волокон, полученных из пленки ксерогеля, существенного увеличения прочности на второй стадии ( $\lambda > 50$ ).

Действительно, как показали механические испытания, разрывная прочность  $\sigma_r$  при  $\lambda = 90\text{--}120$  для образцов Ша и Шб достигает значений 4.0–5.8 GPa (средние значения  $\sigma_r$  для образцов, полученных при использовании как декалина, так и минерального масла, одинаковы и составляют 4.7 GPa). В то же время прочность промышленных волокон IV на второй стадии возрастает не так резко и достигает значений 3.7–3.9 GPa. Это обстоятельство указывает на потенциальные возможности увеличения механических свойств промышленных волокон, получаемых по методу гель-технологии, так как механические характеристики пленочных нитей, получаемых при растяжении ксерогелей в лабораторных условиях, оказались существенно выше механических свойств гель-ориентированных волокон, получаемых в промышленном производстве.

Из приведенных данных следует, что решение проблемы заметного повышения механических характеристик конечного промышленного продукта лежит в тщательном подборе температурно-силовых режимов ориентирования на второй стадии ( $\lambda > 50$ ), при которых размеры областей кооперативного плавления  $L$  будут симбатно расти с увеличением степени вытяжки. В значительной степени эта проблема решена на пленочных нитях с использованием многоступенчатой зонной высокотемпературной вытяжки.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП ВНИИСВ (Тверь) за предоставление образцов для исследований.

## Список литературы

- [1] P. Smith, P.J. Lemstra. *J. Mater. Sci.* B 15, 505 (1980).
- [2] V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **92**, 39 (1993).
- [3] V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* B **41**, 209 (1991).
- [4] K. Illers. *Europ. Polym. J.* B **10**, 911 (1974).
- [5] Б. Вундерлих. *Физика макромолекул. Плавление кристаллов.* Мир, М. (1984). Т. 3. С. 64.
- [6] P. Flory. *J. Polym. Sci.* B **49**, 105 (1961).
- [7] С.Я. Френкель. *Энциклопедия полимеров.* Советская энциклопедия, М. (1974). Т. 2. С. 100.
- [8] V.A. Berstein, A.V. Savitskii, V.M. Egorov, I.A. Gorshkova, V.P. Demicheva. *Polym. Bull.* B **12**, 165 (1984).
- [9] V.A. Berstein, V.M. Egorov, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. *Int. J. Polym. Mater.* B **22**, 167 (1993).
- [10] В.А. Берштейн, В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Высокомолекуляр. соединения А* **32**, 2380 (1990).