

УДК 541.64:539.3:532.77

ОСТАТОЧНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ В ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКНАХ ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2020 г. П. М. Пахомов^{а,*}, А. В. Соколов^а, С. Д. Хижняк^а,
В. В. Жиженков^б, Н. Г. Квачадзе^б, В. П. Галицын^с, А. Е. Чмель^б

^а Тверской государственный университет
170002 Тверь, Садовый пер., 35, Россия

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

^с Научно-исследовательский институт синтетического волокна
170032 Тверь, Московское шоссе, 157, Россия

*e-mail: pavel.pakhomov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2019 г.

После доработки 25.09.2019 г.

Принята к публикации 10.10.2019 г.

Рассмотрено использование растворителя – вазелинового масла при ориентационном вытягивании высокопрочных и высокомодульных волокон из сверхвысокомолекулярного ПЭ. Так как побочным эффектом присутствия остаточного растворителя при ориентационном вытягивании волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ является образование пор, снижающих плотность упаковки макромолекул, то на определенном этапе вытяжки волокна растворитель был удален из него промывкой в *n*-гептане. Задача контроля остаточного растворителя исследована спектроскопическими методами ЯМР ¹H широких линий и ИК НПВО. В методическом плане задача осложнена накоплением в высоко-ориентированных волокнах низкомолекулярных фрагментов разорванных макромолекул сверхвысокомолекулярного ПЭ, которые трудно отличить от коротких молекул растворителя.

DOI: 10.31857/S2308112020020042

Метод гель-формования волокон [1, 2] привел к настоящей революции в технологии упрочнения пленок и волокон из гибкоцепных полимеров. С помощью этого метода удалось почти в 10 раз повысить прочность волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Отличающаяся, но не менее эффективная разновидность метода гель-формования была освещена авторами работ [3, 4]. Суть этого подхода состояла в ориентационном вытягивании гель-волокна сверхвысокомолекулярного ПЭ в среде растворителя – вазелинового масла. В результате, на опытной установке удалось получить полифиламентную нить с прочностью 2.5–3.0 ГПа. Существенный прогресс в упрочении волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ был достигнут при дополнительном вытягивании в термокамере на воздухе при температуре 135–145°C. Таким образом, были получены нити с гладкими прозрачными волокнами и прочностью 3.5–4.0 ГПа.

Технология ориентационной вытяжки сверхпрочных, высокомодульных волокон из сверхвысокомолекулярного ПЭ основана на концепции структуры физического геля полиэтилена как сетки с редкими узлами, в которых зацепления

осуществляются мелкими кристаллитами [5–7]. Низкая концентрация сверхвысокомолекулярного ПЭ в геле (3–5%), обусловленная его плохой растворимостью, ведет к снижению числа узлов пространственной сетки. В свою очередь, редкая сетка зацеплений и возможность продергивания проходных цепей через кристаллит без их разрыва [8] способствует получению волокна сверхвысокомолекулярного ПЭ с более высокими механическими свойствами. Однако всегда существует некоторый минимальный уровень содержания узлов, необходимый для поддержания оптимальной связности сетки кристаллитов, предотвращающей разрывы отдельных цепей при вытяжке [9].

Вытяжка волокон из геля происходит, как правило, в две стадии [4, 10]. Вначале готовят разбавленный раствор сверхвысокомолекулярного ПЭ в декалине, ксилоле или вазелиновом масле [4, 9]. На первой стадии вытяжка волокон осуществляется в среде растворителя [3, 4]. Растворитель компенсирует заторможенность конформационного движения макромолекул увеличением сегментальной подвижности при крупномасштабных перестройках на первых этапах вытяжки в среде растворителя. Хотя присутствие растворителя в

Таблица 1. Упругопрочностные характеристики нитей сверхвысокомолекулярного ПЭ

Кратность вытяжки λ	Среда вытяжки	Температура вытяжки T , °С	Разрывная прочность σ , ГПа	Модуль упругости E , ГПа
4.1	Вазелиновое масло	70	0.57	0.85
12.5	Вазелиновое масло	125	1.95	24.5
27.6	Вазелиновое масло	125	2.88	98.7
38.0	Воздух	135	3.05	117.1
43.7	Воздух	145	3.85	154.9

составе полимерной системы не способствует плотной упаковке элементов, формирующейся при ориентационном вытягивании надмолекулярной структуры, поскольку сопровождается образованием пор [3]. Поэтому перед второй стадией вытягивания на воздухе растворитель из волокна удаляется, как правило, промывкой в *n*-гептане. Только после промывки в порах может оставаться некоторое количество вазелинового масла, которое при дальнейшей термической вытяжке будет препятствовать схлопыванию пор. Несмотря на то что технология вытяжки из геля применяется сравнительно давно, проблема вывода растворителя из полимерной матрицы не решена до сих пор [11, 12].

Цель настоящей работы – анализ присутствия остаточного вазелинового масла в нити сверхвысокомолекулярного ПЭ на разных стадиях ее получения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служила полифилламентная нить сверхвысокомолекулярного ПЭ (240 филаментов) с различной кратностью вытягивания, полученная методом гель-формования из 3% раствора полимера в вазелиновом масле на опытной установке Научно-исследовательского института синтетического волокна г. Твери. Для изготовления нитей использовали реакторный порошок сверхвысокомолекулярного ПЭ с $M_w = 1.9 \times 10^6$ (Открытое акционерное общество “Томскнефтехим”). Ориентационную вытяжку нити осуществляли в два этапа, как это описано в работах [3, 4]. На первом этапе нити вытягивали в вазелиновом масле до кратности $\lambda = 27.6$. Затем нить трехкратно отмывали в *n*-гептане и сушили; дальнейшую вытяжку на втором этапе проводили в воздушной среде в двух последовательных термокамерах при 135 и 145°С. Общая кратность вытягивания нити после двух этапов достигала $\lambda = 40–80$. Прочность σ и модуль упругости E , отмывтых в *n*-гептане образцов нити, измеряли при комнатной температуре на разрывной машине “Instron-1122” [13]. Условия вытяжки волокон и

их механические характеристики приведены в таблице 1.

ИК-спектры НПВО записаны на фурье-спектрометре “Equinox-55” (“Bruker”), снабженном отражательной приставкой “Golden Gate” с алмазом в качестве рабочего кристалла. Количество сканов 200, разрешение 4 см⁻¹; глубина проникновения излучения в приповерхностный слой образца зависела от длины волны и составляла в исследуемом диапазоне до 1.5 мкм.

Спектры ЯМР ¹H (ПМР) регистрировали на спектрометре широких линий, изготовленном в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе. Спектры записывали в форме первой производной линии поглощения по магнитному полю на частоте 30 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектроскопия

На рис. 1 показаны ИК-спектры НПВО в области 1330–1400 см⁻¹ для вазелинового масла и образцов нити сверхвысокомолекулярного ПЭ, вытянутых в среде растворителя до кратности $\lambda = 27.6$, а затем дотянутых на воздухе до $\lambda = 43.7$ (табл. 1).

В этом спектральном диапазоне расположены две характеристические полосы сверхвысокомолекулярного ПЭ 1350 и 1368 см⁻¹, ответственные за веерные колебания групп СН₂ в GG- и GTG-конформациях соответственно, а также характеристическая полоса вазелинового масла 1377 см⁻¹, отвечающая концевым группам СН₃ в короткоцепочечных молекулах *n*-алканов [13]. На рис. 1 видно, что с ростом кратности ориентационного вытягивания интенсивность ИК-полос, свернутых конформеров, и концевых групп СН₃ вазелинового масла уменьшается. Следует обратить внимание, что даже в высокоориентированном волокне остается растворитель. Положение максимума полосы 1377 см⁻¹ смещено в низкочастотную область для неотмытых (слабоориентированных) волокон на несколько единиц (см⁻¹) от номинального (т.е. положения в спектре чистого вазелинового масла) при нахождении раствори-

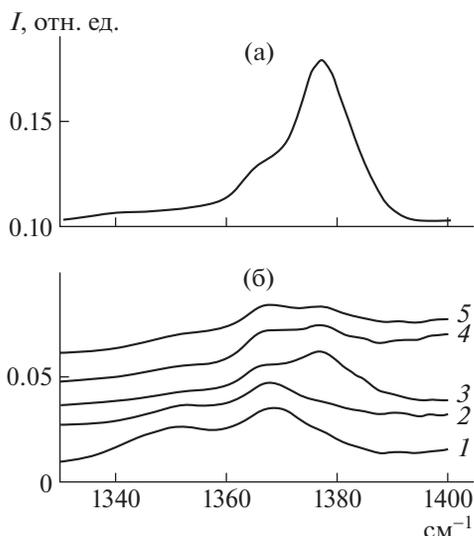


Рис. 1. ИК-спектры НПВО вазелинового масла в области $1340\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (а) и волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ с кратностью вытяжки $\lambda = 4.1$ (1), 12.5 (2), 27.6 (3), 38.0 (4) и 43.7 (5) (б). Для улучшения визуализации спектры смещены относительно вертикальной оси, а спектры волокон, вытянутых на воздухе, показаны более тонкими линиями.

теля в межфибрилярном пространстве волокон. Согласно рентгеновским данным [14], поры в сформованных из геля волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ по мере вытяжки превращаются в узкие (нанометровые) продольные каналы длиной в доли микрона. В продольных каналах могут возникать растягивающие деформации молекул вазелинового масла, вытянутых вдоль стенок анизотропных пор вследствие межмолекулярных взаимодействий (что может вызывать низкочастотный сдвиг ИК-полосы). Растягивающие деформации исчезают при трансформации каналов в мелкие пустоты, в которых остаточные молекулы вазелинового масла занимают произвольные положения. После отмывки растворителя и вытяжке на воздухе, когда масло находится в таких стабильных порах, эффект изменения номинальной частоты 1377 см^{-1} не проявляется.

Протонный магнитный резонанс

Сопоставим данные, полученные методом ИК-спектроскопии, с результатами исследования тех же образцов с помощью спектроскопии ПМР широких линий. На рис. 2 приведен спектр ПМР образца сверхвысокомолекулярного ПЭ, вытянутого с кратностью $\lambda = 43.7$ (таблица). Кроме широкой компоненты, обусловленной поглощением макромолекул с сильно ограниченным молекулярным тепловым движением (в основном в кристаллических областях), в спектре ПМР имеются промежуточная компонента, связанная с “подвижными” микрообластями (на рис. 2 она

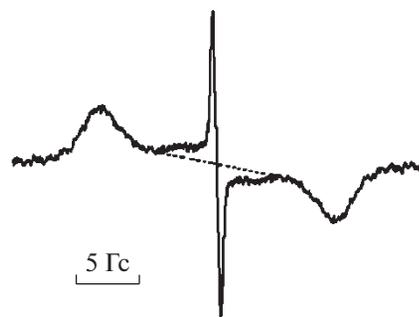


Рис. 2. ПМР-спектр ориентированных волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ ($\lambda = 43.7$). Ось ориентации вдоль магнитного поля; $T = 20^\circ\text{C}$.

отделена от широкой компоненты пунктиром) и очень узкая сверхподвижная компонента, которая может принадлежать высокоподвижным концевым группам макромолекул или низкомолекулярным субстанциям, в данном случае — остаткам не вполне отмытого вазелинового масла. Известно [15], что концентрация продуктов разрыва связей в высокоориентированных волокнах сверхвысокомолекулярного ПЭ заведомо недостаточна для регистрации сверхподвижной компоненты, поэтому таковую в спектре следует отнести к остаткам вазелинового масла, сохранившегося в волокнах после растворения, формования и вытяжки полимера.

Для уточнения локализации остатков вазелинового масла в полимере был проведен эксперимент. Сформованные из геля волокна вытягивали в масле лишь до кратности $\lambda = 4.1$, после чего масло удаляли трехкратным отмыванием в *n*-гептане. В дальнейшем волокно вытягивали только на воздухе до $\lambda = 54.9$. Спектр ПМР, приведенный на рис. 3, показывает почти полное отсутствие сверхподвижной компоненты в волокне при $\lambda = 54.9$. Следовательно, удаление вазелинового

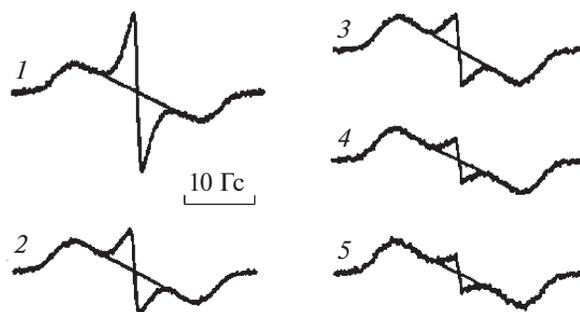


Рис. 3. Спектры ПМР волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ, из которых вазелиновое масло удалено после вытяжки до кратности $\lambda = 4.1$; дальнейшие кратности составляли $\lambda = 11.7$ (1), 19.1 (2), 29.8 (3), 34.0 (4) и 54.9 (5). Ось ориентации перпендикулярна магнитному полю; $T = 20^\circ\text{C}$.

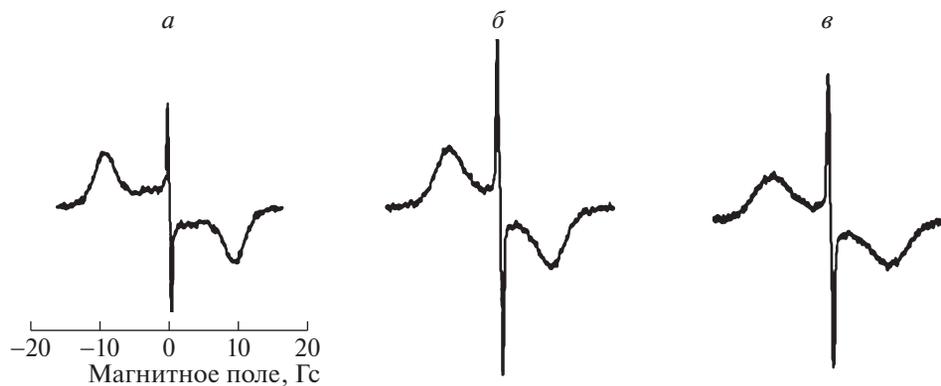


Рис. 4. Спектры ПМР ориентированных волокон сверхвысокомолекулярного ПЭ ($\lambda = 43.7$) при углах $\theta = 0^\circ$ (а), 54° (б) и 90° (в) между осью волокна и магнитным полем при комнатной температуре.

масла при низкой степени ориентации (до образования закрытых пор) при дальнейшей вытяжке практически исключает его сохранение при высоких кратностях λ .

При сравнении ПМР-спектров, записанных под разными углами θ между осью волокна и магнитным полем спектрометра, было обнаружено, что молекулы вазелинового масла ориентированы преимущественно вдоль оси волокна. На рис. 4 приведены спектры сверхвысокомолекулярного ПЭ, вытянутые в вазелиновом масле до $\lambda = 43.7$, т.е. содержащие значительное количество остаточного масла (см. таблица; рис. 1), записанные с

одинаковым усилением при комнатной температуре и разных углах θ .

Форма ПМР-спектров высокоориентированных волокон меняется в зависимости от угла θ , но при этом также значительно изменяется амплитуда сверхподвижной компоненты. Количество вазелинового масла в волокне постоянно, оно не зависит от угла θ , поэтому и площадь сверхподвижной компоненты спектра должна сохраняться постоянной; следовательно, от угла θ зависит ширина сверхподвижной компоненты ($\Delta H_{\text{СПК}}$). Такое возможно только в том случае, если “жидкость” имеет преимущественную ориентацию, как показывает анализ ПМР-спектров, вдоль оси волокна. Ширина сверхподвижной компоненты была детально измерена при разных углах. На рис. 5а приведена экспериментальная зависимость $\Delta H_{\text{СПК}}(\theta)$. Вазелиновое масло состоит преимущественно из коротких алифатических молекул. Если все молекулы распрямлены и параллельны друг другу, а группы CH_2 вращаются вокруг осей молекулы (“идеальная” модель), то угловая зависимость средней квадратичной ширины компоненты спектра $\langle \Delta H^2 \rangle$ будет выражаться через второй полином Лежандра P_2^2 от $(\cos\theta)$ [16]:

$$\langle \Delta H^2 \rangle \propto P_2^2(\cos\theta) = (1/4)(3\cos^2\theta - 1)^2 \quad (1)$$

Эта теоретическая зависимость приведена на рис. 5б. Очевидно качественное совпадение: минимум наблюдается вблизи $\theta = 54.7^\circ$ (“магический угол”), $\Delta H_{\text{СПК}}$ изменяется симбатно с P_2^2 , что указывает на ориентацию молекул масла преимущественно вдоль оси волокна. Количественного совпадения быть не может, так как мы имеем дело с “жидкостью”, и оси вращения не имеют постоянной ориентации, как в использованной модели.

Основные результаты исследования состоят в следующем. Содержание остаточного вазелино-

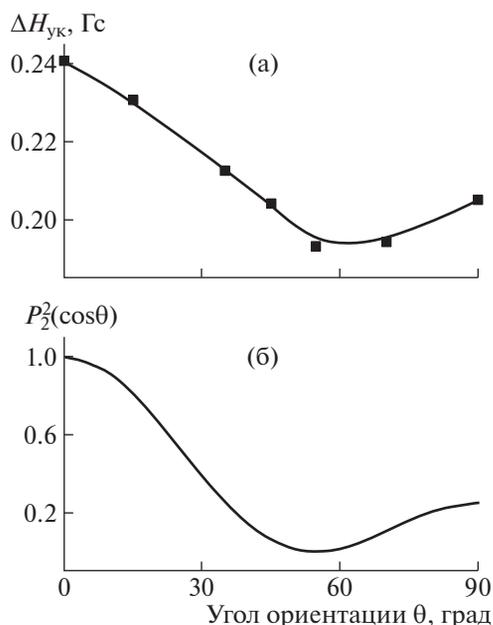


Рис. 5. Угловые зависимости $\Delta H_{\text{СПК}}(\theta)$ – эксперимент (а) и $P_2^2(\cos\theta)$ – расчет по уравнению (1) (б).

вого масла в волокне после его отмывки в *n*-гептане зависит от кратности вытяжки. При малой кратности вытягивания ($\lambda = 4.1$) отмывка волокна от вазелинового масла более эффективна, чем при высокой. Молекулы вазелинового масла вытянуты вдоль стенок анизотропных пор волокна, которые исчезают при трансформации каналов в мелкие пустоты, где остаточные молекулы масла занимают произвольные положения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственных работ в сфере научной деятельности (код проекта 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalb K., Pennings A.* // *J. Polym. Bull.* 1979. V. 1. P. 871.
2. *Smith P., Lemstra P.J.* // *Mater. Sci.* 1980. V. 15. P. 505.
3. *Галицын В.П., Соболева М.В., Белоусов О.А., Фетисов Д.О., Слипечук М.В.* Пат. 2334027 Россия. 2007.
4. *Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е.* Высокопрочные и высокомолекулярные полимерные волокна. Тверь: Тверской гос. ун-т. 2012.
5. *De Gennes P.-G.* *Scaling Concepts in Polymer Physics.* New York: Cornell Univ. Press. 1978.
6. *Keller A.* // *Faraday Discuss.* 1995. V. 101. P. 1.
7. *Пахомов П.М., Ларионова Н.В., Алексеев В.Г.* // *Высокомолек. соед.* 1995. V. 37. № 5. P. 892.
8. *Shermatov M., Pakhomov P.M., Korsukov V.E., Kuksenko V.S.* // *Mechan. Polym.* 1976. V. 12. № 3. P. 468.
9. *Hoogsteen H., Kormelink W., Eshuis G., Brinke G., Pennings A.J.* // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. P. 3467.
10. *Hongu T.* *New Fibers.* Cambridge: Woodhead Publ. Ltd, 1997. P. 10.
11. *Schaller R., Feldman K., Smith P., Tervoort T.A.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. № 24. P. 8877.
12. *Fang X., Shi J., Wyatt T., Yao D.* // *Textile Res. J.* 2016. V. 87. № 19. P. 2323.
13. *Pakhomov P.M., Golikova A.Yu., Khizhnyak S.D., Shavyrina M.A., Galitsin V.P., Gribanov S.A., Kuptsov S.A.* // *Fibre Chem.* 2006. V. 38. № 3. P. 200.
14. *Antipov E.M., Lebedev Yu.A., Rebrov A.V., Kuptsov S.A., Pakhomov P.M., Galitsin V.P.* // *Polymer Science A.* 2007. V. 49. № 6. P. 663.
15. *Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1987. V. 29. № 3. P. 603.
16. *Слоним И.Я., Любимов А.Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966.