

УДК 536.4.032, 536.445, 677-486.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Максимкин А.В., Чуков Д.И., Степашкин А.А., Чердынцев В.В.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский пр-т, 4

В работе представлены результаты исследований гелей на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что кристаллическая структура в гелях находится в прямой зависимости от концентрации растворителя и является причиной бимодальности пиков плавления. Снижение концентрации растворителя в геле приводит к кристаллизации макромолекул полимера, увеличению размеров ламеллярных кристаллов и увеличению общей степени кристалличности. Наибольшей степенью кристалличности и размером ламеллярных кристаллов обладают полностью высушенные гели от растворителя – ксерогели. Полученные данные показывают влияние концентрации растворителя в гель-волокнах на образование в них оптимальной сетки зацеплений, оказывающей огромную роль на свойства конечного продукта при проведении операций термовытягивания гель-волокна.

Ключевые слова: СВМПЭ, гель, ДСК, ламеллярные кристаллы.

A STUDY OF THE UHMWPE-GELS BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Maksimkin A.V., Chukov D.I., Stepashkin A.A., Tcherdyntsev V.V.

National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

This paper presents the results of studies of gels based on ultrahigh molecular weight polyethylene obtained by differential scanning calorimetry. It is shown that the crystal structure in the gels is depends on the concentration of the solvent and is and causes of the bimodal melting peaks. Reducing the concentration of solvent in the gel leads to crystallization of the polymer macromolecules, increases the size of the lamellar crystals and increases the overall degree of crystallinity. The greatest degree of crystallinity and the size of lamellar crystals have a gels, which was completely dried from the solvent (so-called xerogels). Results of this investigation shows the influence of the concentration of the solvent in the gel fibers to forming their optimal entanglement, which has a significant influence on the properties of the gel- spinning UHMWPE fibers.

Keywords: UHMWPE, gel, DSC, lamellar crystals.

Введение

Разработка технологий получения волокна из полимерных материалов является приоритетной задачей для многих материаловедов. Получение волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом гель-формования начинается с этапа перевода полимера в раствор [2; 4; 5]. При дальнейшем формировании волокна из раствора и охлаждении до комнатной температуры раствор переходит в гель. Этот гель представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из пространственной сетки макромолекул полимера, в которой распределён низкомолекулярный растворитель. В этом состоянии полученное гель-волокно способно к большим деформациям. Степень этих деформаций определяется существованием в геле пространственной сетки зацеплений (узлов) между макромолекулами полимера [3]. В СВМПЭ эта сетка зацеплений имеет физическую природу, узлы в которой существуют в виде перепутанных макромолекул в аморфной фазе либо закристаллизованных участков. Концентрация перепутанных макромолекул в геле определяется условиями строения реакторного порошка и режимами

получения раствора. Кристаллическая структура в геле должна находиться в непосредственной зависимости от концентрации растворителя в геле. В этом случае концентрация растворителя в гель-волокне на момент его ориентирования имеет непосредственное влияние на дальнейшее волокнообразование. Поэтому данное исследование посвящено изучению кристаллической структуры геля в зависимости от концентрации растворителя, методом ДСК.

Материалы и методика эксперимента

В работе был использован реакторный порошок СВМПЭ отечественного производства «Казаньоргсинтез» с молекулярной массой $2 \cdot 10^6$ г/моль. Для приготовления гелей были выбраны три концентрации СВМПЭ в растворителе: 1, 2, и 3 масс. %. В качестве растворителя использовался ксилол.

Растворение СВМПЭ в ксилоле производилось при температуре ≈ 115 °С, при постоянном перемешивании в течение 30 минут. Следующие 30 минут раствор выдерживался при ≈ 115 °С при выключенной мешалке.

Получение гелей осуществлялось путем охлаждения полученных растворов до комнатной температуры. Так как количественное определение растворителя в геле сопряжено с рядом трудностей, связанных с самоотжиманием геля и высокой летучестью растворителя, то были выбраны следующие маркеры образцов: 1 – гель, полученный сразу после охлаждения раствора, 2 – гель, механически отжатый между двумя салфетками, и 3 - ксерогель – гель, высушенный в термошкафу до полного удаления растворителя.

Термический анализ реакторного порошка СВМПЭ и полученных образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), с использованием калориметра NETZSCH DSC 204 F1, по стандарту ASTM D 3417-83. На каждую точку производили не менее 3 измерений.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены кривые, соответствующие двум циклам нагревания и кристаллизации реакторного порошка СВМПЭ, полученные методом ДСК. Реакторный порошок имеет ярко выраженные пики плавления и кристаллизации, температуры которых указаны на рисунке.

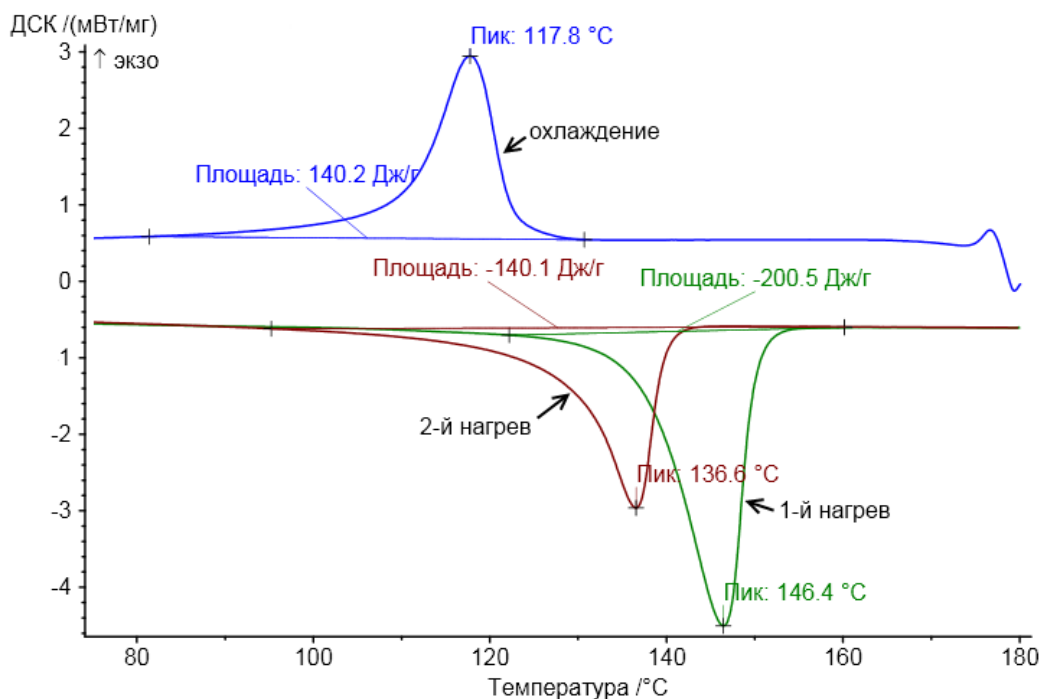


Рисунок 1 – ДСК-кривые реакторного порошка СВМПЭ

На рисунке 2 приведены ДСК-кривые, соответствующие 1-му циклу плавления гелей с различной концентрацией СВМПЭ в ксилоле. На этих кривых присутствуют по два пика плавления, что говорит о бимодальном характере плавления СВМПЭ в геле. Температуры плавления этих пиков незначительно отличаются друг от друга в зависимости от содержания СВМПЭ в геле и соответствуют $\approx 95,5$ °C и ≈ 101 °C. Как видно, температуры плавления этих пиков значительно ниже температуры плавления реакторного порошка. Снижение температуры плавления геля вызвано присутствием растворителя - ксилола, который снижает межмолекулярные взаимодействия между цепочками полимера в кристаллической фазе, что вызывает плавление (разрушение) кристалла при подводе меньшего количества энергии.

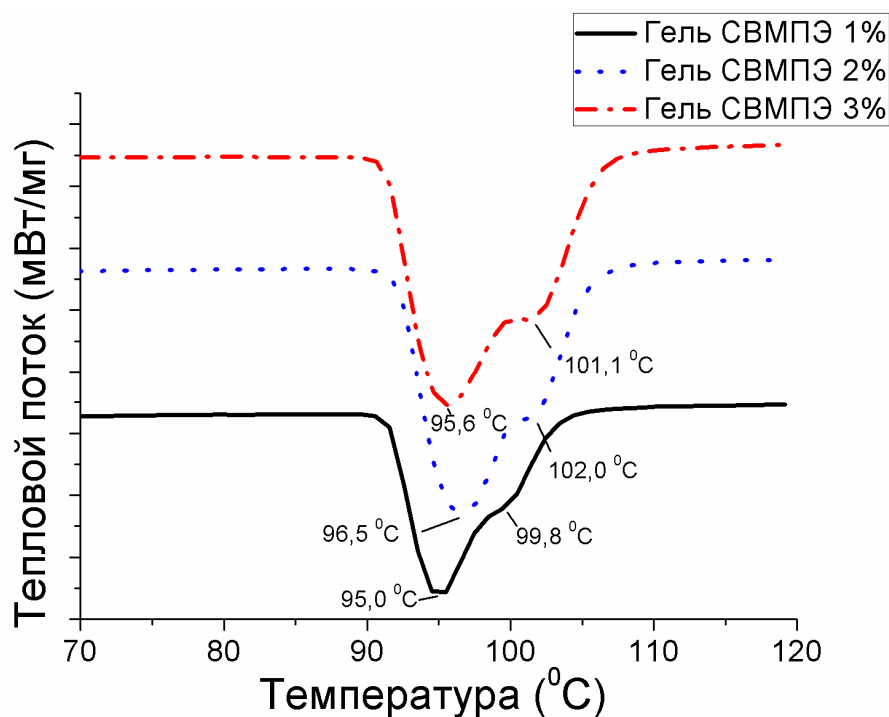


Рисунок 2 – ДСК-кривые, демонстрирующие поведение 1-го цикла плавления гелей. Концентрация СВМПЭ в геле указана на рисунке

На рисунке 3 (а, б) приведены кривые, соответствующие кристаллизации и 2-му циклу плавления гелей. Температуры кристаллизации и плавления гелей практически не зависят от концентрации СВМПЭ в растворителе. Пики плавления соответствуют температурам плавления высокотемпературной фазы при первом нагревании, рисунок 3б. Низкотемпературные пики в районе $\approx 95,5$ °С практически полностью нивелируются.

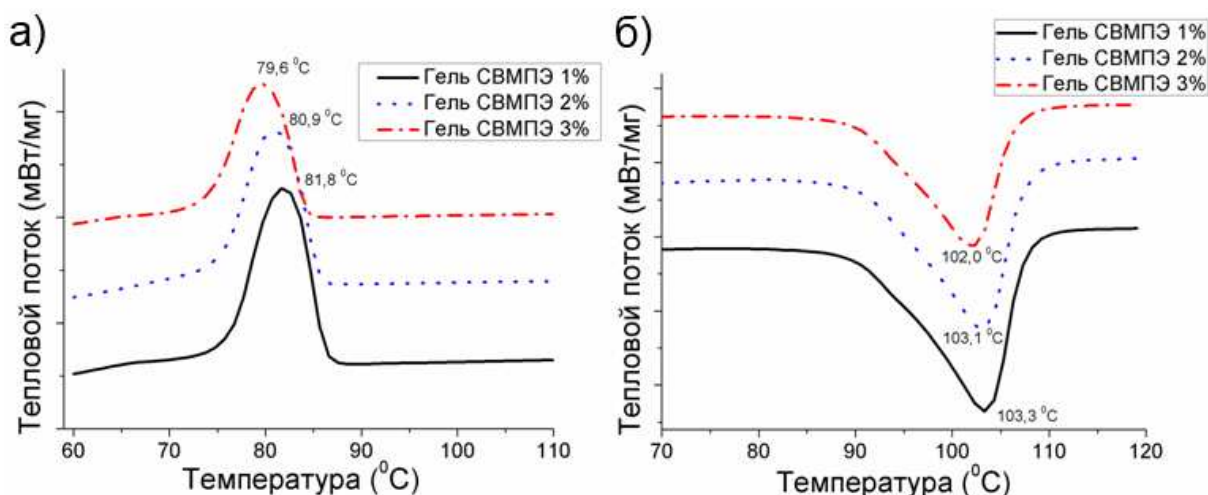


Рисунок 3 – ДСК-кривые: а) кристаллизации и б) 2-го цикла плавления гелей. Концентрация СВМПЭ в геле указана на рисунке

Бимодальность пиков плавления в первом цикле нагревания гелей можно объяснить существованием в геле различных по размеру кристаллических узлов пространственной сетки. Известно, что температура плавления полимеров зависит от размеров ламеллярных кристаллов. Ламели меньшего размера и ламели с дефектами плавятся при меньшей температуре, нежели более крупные и бездефектные, что связано с изменением поверхностной энергии [1]. Эта зависимость описывается уравнением Томсона-Гиббса:

$$T_m = T_m^0 (1 - 2\sigma_e / (\Delta H \cdot l)) \quad (1),$$

где T_m^0 – температура плавления ламелей кристаллов бесконечных размеров, σ_e – поверхностная энергия, ΔH – теплота плавления, l – толщина ламеллярного кристалла.

В условиях кристаллизации СВМПЭ из полуразбавленного раствора зарождение складчатых кристаллов происходит локально. Размер этих кристаллов сильно ограничивается количеством близлежащих макромолекул, способных к кристаллизации, рисунок 4а. В условиях способности геля к самоотжиманию возможно существование в геле значительных локальных перепадов по содержанию растворителя, заключенного между полимерными цепочками, что и приводит к формированию ламеллярных кристаллов, различных по размерам. Это объясняет бимодальность пиков плавления. Во втором цикле нагревания гелей, рисунок 3б, исчезновение двойного пика плавления может быть связано с уменьшением концентрации ксилола в геле в процессе его неконтролируемого испарения из закрытого тигля при нагревании. Небольшое снижение концентрации растворителя приводит к образованию ламеллярных кристаллов больших размеров, температура плавления которых приближается к 103 °С.

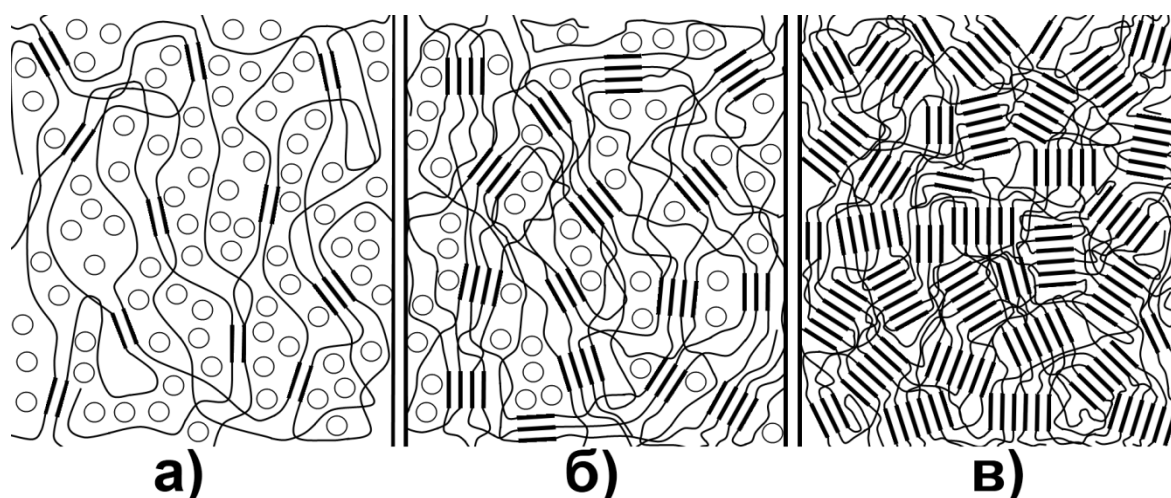


Рисунок 4 – Схематическое представление структуры а) геля, б) отжатого геля и в) ксерогеля

На рисунке 5 представлены кривые плавления для геля, механически отжатого геля и ксерогеля. В отжатом геле бимодальность плавления сохраняется, а снижение концентрации растворителя сопровождается «перекачиванием» пиков в сторону увеличения температуры. Увеличение температуры плавления связано с уменьшением влияния растворителя на межмолекулярные взаимодействия в полимере и постепенным увеличением в размерах ламеллярных кристаллов, в результате продолжения их кристаллизации из макромолекул свободных от растворителя, рисунок 4б.

Кривая плавления ксерогеля имеет один ярко выраженный пик, подобный пику плавления для реакторного порошка. Температура плавления ксерогеля заметно превышает температуры плавления для гелей, что является следствием полного удаления растворителя и конечной кристаллизацией СВМПЭ, рисунок 4в. Рассчитанная степень кристалличности ксерогеля по ДСК составляет 83% и превышает кристалличность для реакторного порошка на 13%. Увеличение степени кристалличности ксерогеля становится возможным за счёт уменьшения запутанности макромолекул в процессе растворения полимера и уникальных условий кристаллизации из раствора. Во втором цикле нагревания ксерогеля кривая плавления по своим термодинамическим данным полностью соответствует аналогичной кривой для реакторного порошка, рисунок 1.

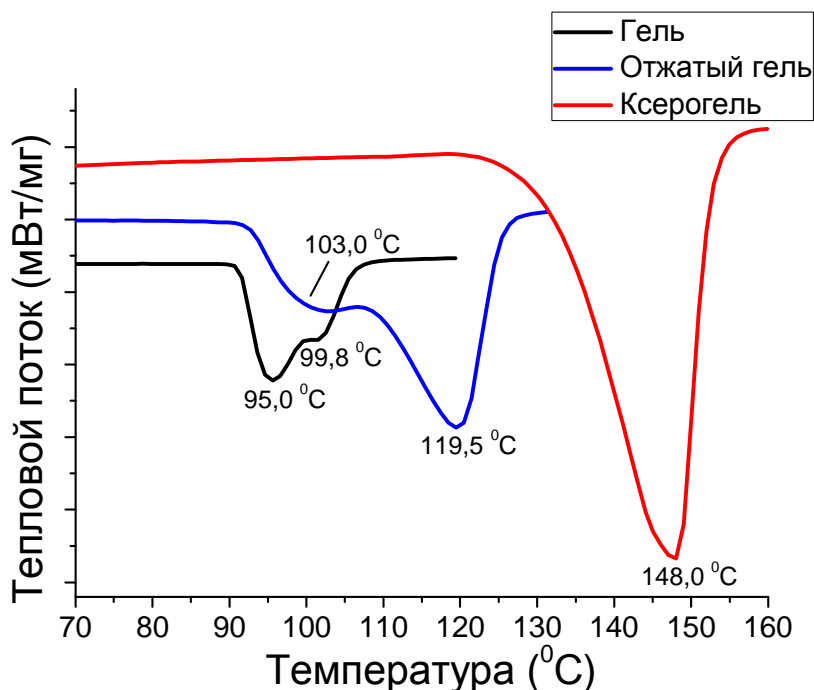


Рисунок 5 – ДСК-кривые плавления геля, отжатого геля и ксерогеля

Заключение

В процессе производства волокна из СВМПЭ методом гель-формования определяющей способностью к волокнуобразованию полимера является существование оптимальной сетки зацеплений в геле между макромолекулами. Одну из ведущих ролей в сетке зацеплений играют закристаллизованные макромолекулы полимера. В данной работе методом ДСК установлено, что количество и размер ламеллярных кристаллов в геле находится в сильной зависимости от концентрации растворителя, в данном случае ксилола. Снижение концентрации растворителя в геле приводит к продолжению процессов кристаллизации макромолекул. В зависимости от концентрации растворителя в гель-волокне должны подбираться соответствующие температуры, обеспечивающие наличие оптимальной сетки зацеплений для предотвращения перенапряжений на отдельных участках макромолекул, на каждом этапе термоориентирования гель-волокна.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК 14.513.11.0094 от 21 июня 2013 г.

Список литературы

1. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. - М. : Химия, 1976. - 216 с.
2. Barham P.J., Keller A. Review high-strength polyethylene fibres from solution and gel spinning // Journal of materials science. – 1985. – V. 20. – P. 2281-2302.
3. Kikutani T. Formation and structure of high mechanical performance fibers. II. Flexible polymers // Journal of Applied Polymer Science. - 2002. - V. 83. - P. 559-571.
4. Ruan S., Gao P., Yu T.X. Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers reinforced using multiwalled carbon nanotubes // Polymer. - 2006. - V. 47 – P. 1604–11.
5. Wang Y., Cheng R., Liang L., Wang Y. Study on the preparation and characterization of ultra high molecular weight polyethylene-carbon nanotubes composite fiber. Compos Science Technology. – 2005. – V. 65. – P. 793–7.

Рецензенты:

Калошкин С.Д., д.ф-м.н, профессор, директор Института новых материалов и нанотехнологий НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Томилини И.А., д.х.н, НИТУ «МИСиС», г. Москва.