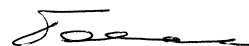


На правах рукописи



Галицын Владимир Петрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ
РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ, ГЕЛЕЙ И ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ВОЛОКОН ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Тверь – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Пахомов Павел Михайлович

Официальные оппоненты: Озерин Александр Никифорович
член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор;
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, директор.

Герасимов Василий Иванович
доктор химических наук, профессор;
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра «Высокомолекулярных соединений», главный научный сотрудник.

Луцик Владимир Иванович
доктор химических наук, профессор;
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет, кафедра «Химии», заведующий кафедрой.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Защита состоится _____ 2012 г. в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет» по адресу: Тверь, ул. Володарского, 44а.

С авторефератом диссертации можно ознакомиться на сайте ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет» <http://university.tversu.ru/aspirants/abstracts/>

Автореферат разослан _____ 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент  Феофанова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Разработка новых и усовершенствование существующих способов получения полимерных материалов с экстремально высокими прочностными показателями относится к приоритетным задачам физики и химии полимеров. В настоящее время одним из наиболее эффективных способов упрочнения гибкоцепных полимеров с повышенной величиной молекулярной массы является способ, сочетающий методы гелеформования из горячего полуразбавленного раствора и последующего многократного вытягивания сформованного волокна. Благодаря применению этого способа, основы которого были заложены в 80-х годах XX века голландскими исследователями А. Пеннингсом, П. Смитом и П. Лемстрой, удалось получить высокопрочное армирующее волокно из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). От других видов армирующих волокон (пиримидных, углеродных, стеклянных) волокно из СВМПЭ выгодно отличается уровнем удельной разрывной нагрузки, низким значением плотности, уникальной способностью к поглощению высокоскоростного удара, химической и биологической инертностью, а также абсолютной прозрачностью во всем диапазоне радиоволн. Удачное сочетание свойств обеспечивает широкое применение волокна из СВМПЭ при создании изделий разнообразного назначения: средств индивидуальной и коллективной бронезащиты, легких конструкционных материалов для авиа-, вертолето-, судо- и автомобилестроения, радиопрозрачных защитных экранов и т.д. Мировое производство волокна из СВМПЭ, сосредоточенное в США, Голландии и Японии, увеличивается в течение последних 10-и лет на 13-15 % ежегодно и составляет в настоящее время около 12 тыс.т/год. При этом экспортные поставки волокна не превышают 6 % от объема производства и строго контролируются.

В РФ технология получения высокопрочного волокна из геля СВМПЭ была разработана в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002-2006 годы», ФЦП «Национальная технологическая база на 2007-2011 годы» и Программ Союзного государства России и Беларуси на 2002-2006 и 2008-2011 гг. Одно из направлений проведенных исследований, связанное с изучением свойств и строения реакторных порошков, гелей и волокон из СВМПЭ, предопределило цель и основное содержание настоящей работы.

Целью работы является:

- изучение физико-химических свойств и строения реакторных порошков, гелей и ориентированных волокон из СВМПЭ с достаточной для технологических разработок подробностью;
- выбор пути направленной модификации строения и свойств СВМПЭ при его синтезе и переработке в волокно с помощью методов гелеформования и ориентационного термовытягивания;

- установление корреляции структуры полимера с механическими характеристиками ориентированного волокна;
- получение готового волокна с высоким уровнем прочностных показателей.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ влияния условий синтеза, а также физико-химических свойств и строения реакторных порошков СВМПЭ на их способность к волокнуобразованию;
- изучение реологического поведения прядильных растворов СВМПЭ;
- исследование строения кристаллической и некристаллической фаз гелей, полученных охлаждением полуразбавленных растворов СВМПЭ, а также надмолекулярной структуры полимера, возникающей при переходе гель→ксерогель;
- изучение структурных превращений гель-волокна из СВМПЭ в процессе ориентационного термовытягивания с помощью физико-химических методов исследования;
- сопоставление структурных и прочностных показателей волокна на различных этапах ориентационного термовытягивания;
- изучение механики одноосного растяжения гель-волокна, предполагающей оценку влияния внешнего силового поля, а также высокоэластической и пластической составляющих деформации на прочностные показатели вытянутых образцов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые с помощью экспериментальных физико-химических методов исследования выявлена и идентифицирована цепь фазовых и структурных превращений СВМПЭ на всех этапах его переработки в высокопрочное волокно: от синтеза полимера до получения готового продукта;
- на примере большого числа партий СВМПЭ показано, что определяющее влияние на их способность к переработке в высокопрочный продукт оказывают строение, молекулярная масса и другие свойства полимерного порошка, которые зависят, в свою очередь, от природы (типа) используемого титанмагниевого катализатора и режима полимеризации этилена;
- с помощью реологического тестирования выявлена специфичность поведения прядильных растворов СВМПЭ, которая оказывает существенное влияние на стабильность формования гель-волокна и его способность к многократному вытягиванию;
- исследована структура и тепловое поведение кристаллических узлов пространственной сетки гелей и ксерогелей СВМПЭ с различной предысторией, а также влияние строения неупорядоченной фазы гелей на предельную кратность вытягивания сформованного волокна;

- получены количественные данные о направленных изменениях молекулярного и надмолекулярного строения волокна из геля СВМПЭ, способствующие его упрочнению в процессе ориентационного вытягивания;
- определены зависимости между структурными показателями и механическими свойствами волокна с различной кратностью вытягивания;
- на основании изучения механики одноосного растяжения гелеволокна, получено уравнение, определяющее зависимость удельной разрывной нагрузки ориентированных образцов от работы по увеличению длины волокна за счет развития высокоэластической составляющей деформации.

Практическое значение работы

Результаты проведенных исследований были использованы при разработке требований к условиям синтеза и физико-химическим свойствам СВМПЭ волоконной марки, разработке технологии получения высокопрочного волокна из геля СВМПЭ и прогнозировании механических свойств готового материала. В условиях экспериментальной установки ФГУП «ВНИИСВ» получена полифиламентная нить из СВМПЭ с прочностью 380-400 сН/текс и начальным модулем упругости 14000-14500 сН/текс, что превышает механические характеристики волокон СВМПЭ, производимых ведущими зарубежными фирмами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментальных исследований по обоснованию требований к условиям синтеза и физико-химическим свойствам СВМПЭ волоконной марки;
- результаты изучения реологического поведения прядильных растворов СВМПЭ в диапазоне скоростей сдвига, характерных для реальных условий формования гелеволокна;
- результаты изучения особенностей строения гелей СВМПЭ, проявляющих склонность к многократному вытягиванию и упрочнению;
- результаты изучения структурных превращений гелеволокна в процессе термовытягивания и оценка их влияния на механические свойства ориентированных образцов;
- результаты изучения механики одноосного растяжения гелеволокна, обосновывающие зависимость прочностных показателей вытянутых образцов от работы по увеличению длины волокна за счет развития высокоэластической деформации.

Личный вклад автора состоит в выборе цели и постановке задач исследования, выполнении экспериментальной работы, непосредственном участии в работах, выполненных в соавторстве, анализе и обобщении результатов исследования и выводов на их основе.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на 2^м Всероссийском Каргинском симпозиуме «Химия и физика полимеров в начале 21 века» (Черноголовка, 2000); 4^м Международном симпозиуме «Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах» (С.-Петербург, 2002); XVII Менделеевском съезде (Казань, 2003); III Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры 2004» (Москва, 2004); Международной конференции «Волокнистые материалы XXI века» (С.-Петербург, 2005); 5^м Международном симпозиуме «Молекулярный порядок и подвижность в полимерных системах» (С.-Петербург, 2005); Европейском конгрессе по полимерам (Москва, 2005); XVI Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2006); IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007); конференции «Структура и динамика молекул» (Яльчик, 2007); Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2008); 20^й конференции «Полимерные сетки» (Гослар, ФРГ, 2010).

Материалы диссертационной работы были представлены также на 2^х-17^х Региональных Каргинских чтениях (Тверь, 1996-2011).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 49 печатных работ, из них 19 в рекомендованных ВАК российских и иностранных журналах; получено 3 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 427 наименований. Работа изложена на 339 страницах машинописного текста, содержит 94 рисунка и 34 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава **«Высокопрочные волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена»** носит обзорный характер. В ней приведены литературные данные о суспензионной полимеризации этилена на комплексных металлоорганических катализаторах Циглера-Натта, о влиянии условий синтеза на строение и свойства реакторных порошков СВМПЭ, а также о способности спрессованных порошков к термовытягиванию. Достаточно полно рассмотрены общие закономерности переработки СВМПЭ в высокопрочное волокно с помощью методов гель-формования и ориентационного вытягивания. Особое внимание уделено образованию гелей из полуразбавленных растворов СВМПЭ, анализу факторов, определяющих склонность гелей и ксерогелей к растяжению, рассмотрению процессов, происходящих при ориентационном вытягивании на молекулярном и надмолекулярном уровнях структурной организации полимера, и оценке влияния структурных показателей вытянутого волокна на его прочностные характеристики. Кроме этого, изложен подход к изучению механики одноосного растяжения и упрочнения гель-волокна, предполагающий разделение общей деформации на высокоэластическую и

пластическую составляющие. Представленный информационный материал служит введением в основное содержание настоящей работы.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» приведены условия получения реакторных порошков СВМПЭ на основе различных модификаций титанмагниевого катализатора (табл. 1), а также методики приготовления гелей и ксерогелей из полуразбавленных растворов полимера.

Таблица 1

Условия получения СВМПЭ на основе различных модификаций
титанмагниевого катализатора

Катализатор				Условия синтеза	
тип	состав	содержание титана, [Ti], %	размер частиц, d_k , мкм	давление этилена, Р, атм	температура синтеза, T_c , °C
ИКТ-8-20-ТС (ТС)	$nTiCl_4 \cdot MgCl_2 \cdot (OR')_p$ $n = 0,04-0,08$ $k = 1,5-1,8$ $p = 0,2-0,5$ $R' - C_2H_5$	2,9-3,2	3,0-3,5	0,7-1,2	45-55
		3,1-3,6	9,6-11,2	2,0	55-60
				4,0	70
		0,3-1,4	6,5-7,4	2,0-3,8	60-65
ИКТ-8-20-НШ (НШ)	$aTiCl_4 \cdot MgCl_2 \cdot bR_2O$ $a = 0,02-0,05$ $b = 0,01-0,05$ $R - CH_3; C_2H_5$	0,4-0,7	3,8-6,8	4,0	60-65
		3,8-4,0	5,0-6,2	2,0-4,0	55-70

Рассмотрен процесс получения высокопрочного волокна, реализованный в условиях экспериментальной установки (рис. 1), который включает следующие стадии:

- 1) стадия растворения порошка СВМПЭ в углеводородном растворителе при повышенной температуре и перемешивании (1-4);
- 2) стадия продавливания полученного раствора через отверстия многорочных фильер с последующим резким охлаждением горячих прядильных струй в приемной ванне, заполненной «холодным» растворителем СВМПЭ, что сопровождается кристаллизацией полимера и образованием гель-волокна (5-6);
- 3) стадия многостадийного термовытягивания гель-волокна до высоких значений ориентационных удлинений вначале в среде растворителя СВМПЭ, а затем, после отмытки волокна от растворителя и сушки, в среде горячего воздуха (7-24).

Строение и свойства СВМПЭ на различных этапах его переработки в высокопрочное волокно определяли с помощью комплекса физико-химических методов анализа:

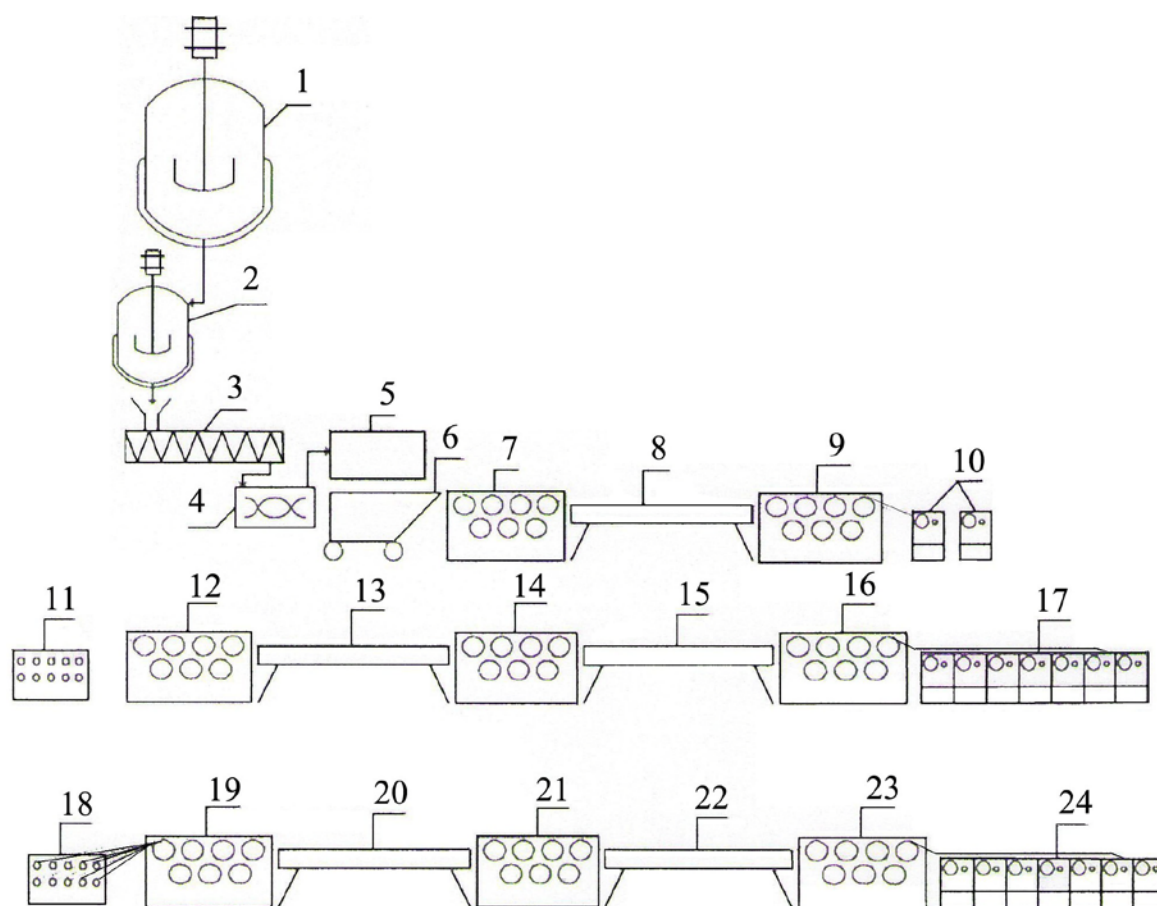


Рис. 1. Установка получения высокопрочного волокна из СВМПЭ по методу геле-технологии: 1 – суспензатор; 2 – расходная емкость; 3 – гомогенизатор; 4 – аппарат дополнительной гомогенизации раствора; 5 – блок формования; 6 – приемная ванна; 7 и 9 – приемные и тянущие семивальцы; 8 – ванна предварительного вытягивания; 10 – приемные контейнеры; 11 – шпулярник; 12, 14 и 16 – приемные, промежуточные и тянущие семивальцы; 13 и 15 – первая и вторая ванны термовытягивания; 17, 24 – приемно-намоточная машина; 18 – шпулярник; 19, 21 и 23 – приемные, промежуточные и тянущие семивальцы; 20 и 22 – первая и вторая камеры термовытягивания.

1. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов в области продольной акустической моды (ПАМ) регистрировали на Раман-спектрометре DILOR XY 800 с тройным монохроматором, снабженным лазером NdYO_4 ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Для ориентированных волокон запись спектров осуществляли в 90° -ной геометрии рассеяния с использованием ХХ поляризации и осью волокна коллинеарной направлению Х. Длина выпрямленного сегмента цепи (ВСЦ) – L и частота ПАМ в спектре (ν) связаны между собой соотношением

$$L = (2c\nu)^{-1} \cdot (E / \rho), \quad (2.1)$$

где c – скорость света, ρ – плотность кристаллической фазы ПЭ, E – модуль Юнга ВСЦ. Форма полосы ПАМ отражает среднечисловую функцию распределения ВСЦ по длинам:

$$F(L) \propto [1 - \exp(-h\nu / kT)] \nu^2 I, \quad (2.2)$$

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

2. ИК спектры волокон записывали в поляризованном свете на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55». Оптические плотности полос поглощения рассчитывали по формуле

$$D = (D_{\parallel} + 2D_{\perp}) / 3, \quad (2.3)$$

где $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$ – оптические плотности при параллельной и перпендикулярной поляризации света относительно оси волокна. О конформационных перестройках судили по изменению D/D_0 (D_0 – оптическая плотность полосы стандарта) на частотах 1350 (GG) и 1370 см^{-1} (GTG), отвечающих всерным колебаниям CH_2 -групп в аморфных областях полимера, и на частотах 720 (T_m , $m = 2-7$) и 730 см^{-1} (T_m , $m > 7$), соответствующих маятниковым колебаниям CH_2 -групп в аморфных и кристаллических областях (G и T – гош и транс изомеры). По величине ИК дихроизма $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ оценивали степень молекулярной ориентации полимерных цепей $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ для маятниковых колебаний CH_2 -групп по формуле

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = (2 - R) / (2 + R), \quad (2.4)$$

а для всерных колебаний CH_2 -групп по формуле

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = R / (2 + R), \quad (2.5)$$

где Θ – угол между осью молекулярного сегмента и осью ориентации.

3. Фоторентгенограммы образцов регистрировали на установке «Rigaku Rotaflex R-200» с переменной геометрией, позволяющей производить съемку в больших и малых углах дифракции. Количественные дифрактометрические измерения проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Для определения межплоскостных расстояний d_{hkl} дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Microcal Origin 6.0. Поперечные и продольные размеры кристаллитов рассчитывали по полуширине пиков на экваториальных и меридиональных дифрактограммах с использованием формулы Дебая-Шерера

$$L = K\lambda / (\beta \cos \Theta), \quad (2.6)$$

где $K = 0,94$, λ – длина волны излучения (0,154 нм), β – полуширина пика в радианах, Θ – дифракционный (брэгговский) угол. Фактор ориентации кристаллитов оценивали по формуле Германса

$$f = 0,5 \cdot (3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1), \quad (2.7)$$

где φ – угол отклонения направления 002 решетки от оси ориентации. Степень кристалличности образцов ($\alpha_{x\text{-ray}}$) определяли из отношения суммы интегральных интенсивностей рефлексов (110) и (200) к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей. Вклад максимумов с другими индексами незначителен, поэтому в расчетах не учитывался.

4. Температуру и теплоту плавления образцов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагрева 10 град/мин. Для ориентированных волокон измерения проводили в изотермических условиях. За среднюю температуру плавления (T_m) образца принимали проекцию точки, соответствующей максимуму эндотермического пика плавления, на температурную ось термограммы ДСК. По значениям изме-

ренной теплоты плавления (ΔH_m) рассчитывали степень кристалличности образца

$$\alpha_{\text{ДСК}} = (\Delta H_m / \Delta H_0) \cdot 100, \quad (2.8)$$

где $\Delta H_0 = 293$ Дж/г – энтальпия плавления равновесного совершенного монокристалла ПЭ.

5. Микрофотографии реакторных порошков, ксерогелей и волокон СВМПЭ получали на растровом сканирующем электронном микроскопе «Zeiss DSM 962» при рабочем увеличении до 20 000. Для придания электропроводности исследуемые образцы покрывали предварительно тонким (100-200 Å) слоем золота.

6. Реологическое поведение прядильных растворов и гелей анализировали методом ротационной вискозиметрии в установившемся и динамическом режимах сдвигового течения с помощью реометра RheoStress-1. В режиме динамических испытаний получали развертку комплексного (G^*) и динамического (G') модулей упругости, а также модуля потерь (G'') по угловой скорости сдвига. При этом G' является мерой энергии получаемой и отдаваемой элементарным объемом образца за один период колебаний и характеризует способность системы к накоплению высокоэластической деформации.

Механические испытания волокна, включающие измерение абсолютной и удельной разрывной нагрузки, а также начального модуля упругости, проводили на разрывной машине Instron 1122 при зажимной длине 150 мм и скорости растяжения 50 мм/мин. Другие представленные методики направлены на определение высокоэластической и пластической составляющих общей деформации, усадки гель-волокна на промежуточных стадиях термовытягивания и напряжений, действующих на волокно при одноосном растяжении.

В третьей главе **«Свойства и способность к волокнообразованию СВМПЭ, полученного с использованием различных модификаций титанмагниевого катализатора и режимов полимеризации этилена»** приведены результаты исследований по оценке волокнообразующих способностей реакторных порошков СВМПЭ, отличающихся условиями синтеза, надмолекулярным строением и другими показателями .

Волокнообразующие способности порошков оценивали по однородности (гомогенности) прядильных растворов СВМПЭ, стабильности процесса формования, предельной (предразрывной) кратности ориентационного вытягивания гель-нити в среде растворителя полимера и прочности вытянутых образцов. Показано, что способностью к образованию гомогенного раствора, в котором отсутствуют не поддающиеся полному растворению полимерные частицы (гелики), обладают партии СВМПЭ, полученные на основе ТС-катализаторов малого размера (3,0-3,5 мкм), носитель которых модифициро-

* Синтез СВМПЭ проводили в условиях опытной установки ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим» с применением катализаторов, разработанных Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

ван алкокси-группами (табл. 1). Активность таких катализаторов, содержащих 2,9-3,2 % титана, настолько высокая, что позволяет проводить синтез СВМПЭ при низких значениях температуры (45-55 °С) и давления этилена (0,7-1,2 атм) в реакторе полимеризации. Вероятность сокристаллизации, а также перепутывания макромолекул в процессе синтеза в этом случае снижается и полимерные цепи складываются в основном на себя. Раствор с незначительной концентрацией геликов, не нарушающей качество формования, можно приготовить также из партий СВМПЭ, полученных при повышенных значениях температуры (55-60 °С) и давления этилена (2 атм) на малоактивных ТС-катализаторах с большим (9,6-11,2 мкм) размером частиц или на НШ-катализаторах с низким (0,4-0,7 %) содержанием титана (табл. 1). В то же время однородный раствор из полимера на основе сравнительно активного НШ-катализатора с высоким (3,8-4,0 %) содержанием титана не образуется. Независимо от состава катализатора наиболее высокую концентрацию геликов, вызывающую грубое нарушение процесса формования, имеют растворы тех партий СВМПЭ, синтез которых проводился при температуре, превышающей 65 °С.

Гомогенность раствора, обеспечивающая стабильность формования, не единственное условие, гарантирующее склонность СВМПЭ к волокнообразованию. Не менее важно, чтобы сформованная гель-нить обладала способностью к многократному ориентационному вытягиванию и достигала по возможности высоких прочностных показателей. Установлено, что при увеличении характеристической вязкости $[\eta]$ СВМПЭ, которая применяется для расчета его средневязкостной молекулярной массы $M_v = 53700 [\eta]^{1,49}$, предельная кратность вытягивания гель-нити (λ), полученной из равноконечнотрированных (3 %) растворов полимера, постепенно уменьшается. При этом, несмотря на уменьшение λ , рост $[\eta]$ полимера приводит вначале к повышению прочности предельно вытянутой нити и лишь затем к ее снижению. Для полимеров на основе ТС-катализаторов оптимальная величина $[\eta]$ находится в интервале значений 17-20 дл/г, что соответствует $M_v = (3,6-4,5) \cdot 10^6$ г/моль. Установлено также, что у партий СВМПЭ с оптимальным значением характеристической вязкости предельная кратность вытягивания гель-нити линейно зависит от давления этилена в реакторе полимеризации. По мере уменьшения давления от 3,8 до 1,0 атм кратность вытягивания увеличивается от 11 до 30, что сопровождается ростом прочности нити от 165 до 295 сН/текс. Использование низких давлений этилена при синтезе СВМПЭ волокнистой марки признано в этой связи принципиально необходимым.

Волокнообразующие способности реакторных порошков СВМПЭ сопоставляли с их строением и свойствами, которые определяли с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкочастотной спектроскопии КР и ДСК. Результаты ДСК измерений показывают, что величина средней температуры плавления (T_m) СВМПЭ зависит от типа катализатора и характеристической вязкости полимера. Рост $[\eta]$ сопровождается повышением T_m . При этом полимеры с $T_m > 142$ °С, полученные на основе НШ-катализаторов, способностью к образованию гомогенного раствора не обла-

дают. У полимеров на основе ТС-катализаторов увеличение T_m сопровождается снижением кратности вытягивания гель-нити. Правомерно, по-видимому, утверждать, что T_m полимеров, полученных с использованием од-нотипных катализаторов, может служить косвенной характеристикой их во-локнообразующих свойств. В то же время влияния степени кристалличности СВМПЭ на его волокнообразующие способности в явном виде не прослежи-вается.

Методом СЭМ установлено, что порошки СВМПЭ могут иметь глобу-лярное, червеподобное, глобулярно-фибрилярное или преимущественно фибриллярное строение (рис. 2, I). Морфология порошка зависит от типа ка-тализатора, размера его частиц, условий полимеризации этилена и выхода СВМПЭ на грамм катализатора. В процессе синтеза СВМПЭ на каждой час-тице катализатора возникает множество агрегированных глобул, которым соответствует тонкая пластинчатая структура кристаллитов на складчатых цепях, а фибриллы объединяют агрегаты, сформированные из глобул, в еди-ное для каждой полимерной частицы сетчатое образование. Причина образо-вания фибрилл связана, как показано ранее, с действием растягивающих на-пряжений, которые возникают в процессе роста полимерной оболочки вокруг частицы катализатора.

Согласно экспериментальным данным наиболее высокой склонностью к волокнообразованию обладают порошки СВМПЭ со слабофибрилярным строением (рис. 2, А-В). Рост количества и размеров фибрилл в порошке приводит к ухудшению волокнообразующих свойств СВМПЭ (рис. 2, F). Те полимеры, в которых фибриллярная морфология подавляет глобулярную и становится доминирующей, склонности к волокнообразованию не проявляют (рис. 2, E). Низкие волокнообразующие способности характерны также для порошков с червеподобной морфологией (рис. 2, С), а полное их отсутствие для порошков с уплотненной глобулярной морфологией, полученных при высокой ($> 65^{\circ}\text{C}$) температуре полимеризации этилена (рис. 2, D).

Микроскопическая идентификация порошков СВМПЭ полностью со-ответствует данным низкочастотной спектроскопии КР. Рассчитанные из КР спектров среднечисловые функции распределения выпрямленных сегментов цепей (ВСЦ) по длинам $F(L)$ обнаруживают для порошков со смешанной глобулярно-фибрилярной морфологией бимодальное распределение ВСЦ по длинам, а с глобулярной – мономодальное (рис. 2, II). Положение основного пика функции $F(L)$ при 16-17 нм практически совпадает с длиной складки кристаллитов, формирующих пластинчатую структуру глобул, а дополни-тельного пика с длиной ВСЦ, входящих в состав фибрилл. Чем больше про-тяженность фибрилл, тем значительнее сдвиг дополнительного пика в сторо-ну длинных ВСЦ.

Результаты проведенных исследований были использованы для обос-нования требований к условиям синтеза и физико-химическим свойствам СВМПЭ волоконной марки.

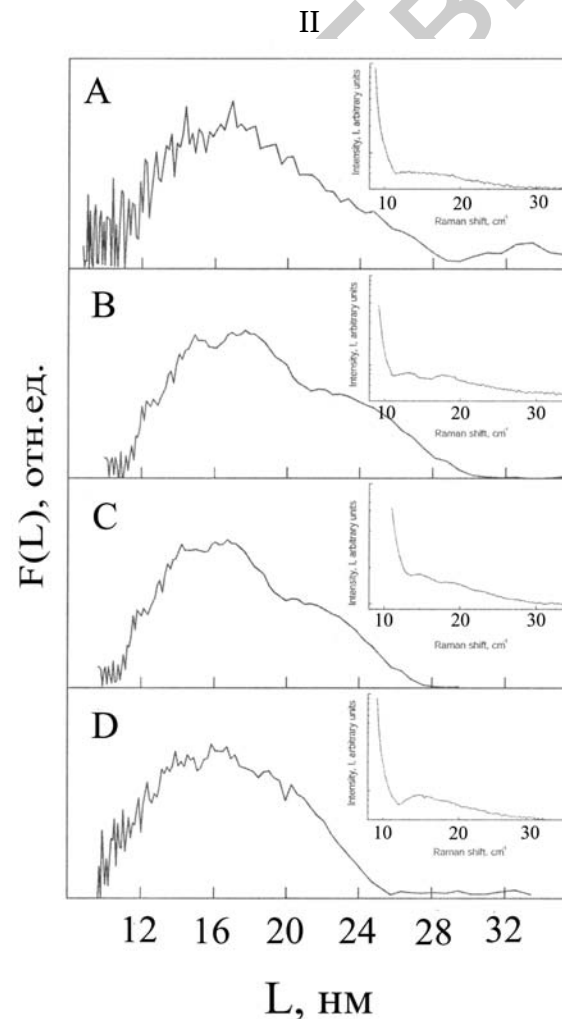
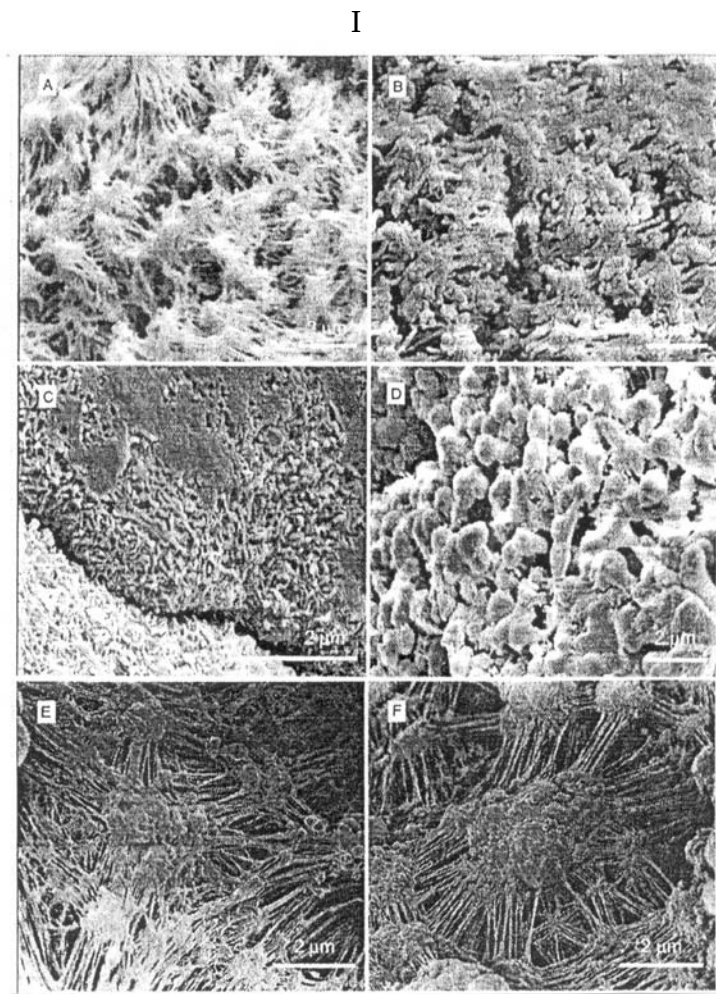


Рис. 2. Электронные микрофотографии (I) и функции распределения ВСЦ по длинам (II) в реакторных порошках СВМПЭ с различной предысторией: А – порошок получен на ТС-катализаторе с $d_k = 9,6$ мкм и $[Ti] = 3,6 \%$ при $P = 2,0$ атм и $T_c = 55^\circ C$; В – на ТС-катализаторе с $d_k = 3,5$ мкм и $[Ti] = 3,2 \%$ при $P = 1,2$ атм и $T_c = 55^\circ C$; С – на ТС-катализаторе с $d_k = 7,4$ мкм и $[Ti] = 1,4 \%$ при $P = 2,0$ атм и $T_c = 60^\circ C$; Д – на НШ-катализаторе с $d_k = 6,2$ мкм и $[Ti] = 4,0 \%$ при $P = 2,0$ атм и $T_c = 70^\circ C$; Е – на НШ-катализаторе с $d_k = 6,2$ мкм и $[Ti] = 4,0 \%$ при $P = 4,0$ атм и $T_c = 55^\circ C$; F – на НШ-катализаторе с $d_k = 6,8$ мкм и $[Ti] = 0,7 \%$ при $P = 4,0$ атм и $T_c = 65^\circ C$.

В четвертой главе «**Растворы, гели и ксерогели СВМПЭ**» представлены данные, характеризующие поведение, физико-химические свойства и строение полуразбавленных растворов, гелей и ксерогелей СВМПЭ, которые оказывают непосредственное влияние на их способность к переработке в высокопрочный продукт.

Прядильные растворы СВМПЭ

Растворение СВМПЭ и формование гель-нити сопровождается деструкцией макромолекул. Снижение молекулярной массы может быть настолько значительным, что получение высокопрочных волокон становится невозможным. Для оценки величины деструкции была изучена динамика уменьшения характеристической вязкости растворов СВМПЭ во времени. Установлено, что при температуре 200 °С, которая соответствует верхней температурной границе процессов растворения и формования, собственно термическая деструкция СВМПЭ практически отсутствует. В то же время термоокислительная деструкция, обусловленная наличием в системе кислорода воздуха, идет со значительной скоростью и тем интенсивнее, чем доступнее проникновение воздуха в раствор. Полученные результаты обосновывают необходимость включения в процесс производства высокопрочной ПЭ нити стадии дегазации суспензии порошка СВМПЭ в растворителе.

Влияние реологического поведения растворов СВМПЭ на их способность к формованию изучали в установившемся и динамическом режимах сдвигового течения. Было показано, что при скоростях сдвига, характерных для реальных условий формования, упругая реакция раствора, обусловленная ориентацией и высокоэластической деформацией полимерных цепей в канале фильеры, значительно превышает вязкую. Возникающие в этом случае нормальные напряжения приводят к расширению диаметра струй, выходящих из отверстий фильеры, что делает процесс струеобразования менее устойчивым и существенно ухудшает качество (равномерность) сформованной нити. Снижение скорости сдвига, способствующее частичному подавлению эффекта расширения струй, возможно за счет увеличения радиуса капилляров или количества отверстий фильеры и уменьшения объемного расхода раствора.

В режиме постоянного напряжения сдвига, обеспечивающего неньютоновское течение раствора, закономерное снижение вязкости сменяется во времени ее ростом, что обусловлено адсорбцией переплетенных друг с другом полимерных цепей, достигших определенной степени ориентации, на рабочих поверхностях реометра и проращиванием сетчатого слоя вглубь занимаемого раствором пространства. Рост сетчатого слоя сопровождается образованием устойчивых ассоциатов из выпрямленных сегментов цепей, которые служат заготовками для анизотропных надмолекулярных образований (шиш-кебабов), обладающих смешанной фибриллярно-ламелярной морфологией и отрицательно влияющих на способность сформованной гель-нити к многократному ориентационному вытягиванию. Установлено, впрочем, что индукционный период, предшествующий началу формирования сетчатого слоя, исчисляется сотнями секунд, тогда как время пребывания раствора в канале фильеры не превышает 0,5 с.

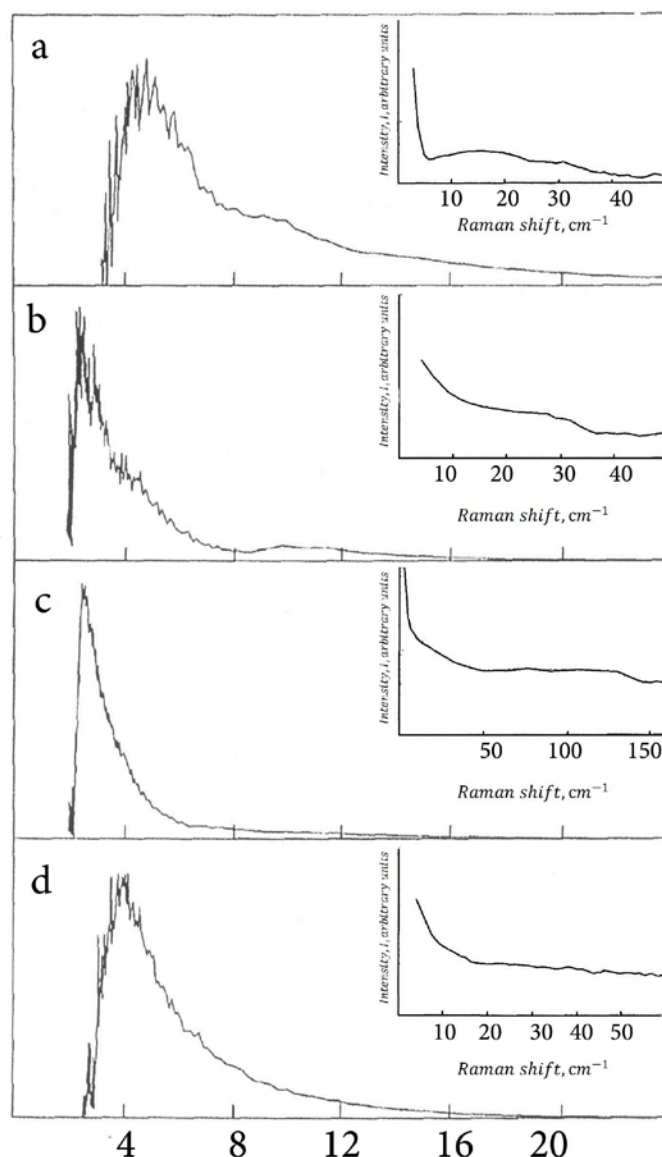
Гели и ксерогели СВМПЭ

Охлаждение полуразбавленных растворов СВМПЭ приводит к образованию гелей, которые имеют такую же как исходный раствор концентрацию полимера, но обладают устойчивостью формы и не проявляют склонности к вязкому течению. Результаты ИК спектроскопических исследований указывают на наличие в гелях кристаллической фазы. Об этом свидетельствует присутствие в спектрах кристаллического дублета $720/731\text{ см}^{-1}$. В процессе нагревания дублет исчезает, а гель становится раствором. При охлаждении происходит обратный переход. Следовательно гели СВМПЭ термообратимы. Согласно реологическим испытаниям переход раствор→гель сопровождается увеличением модуля сдвига системы на 3-4 порядка, что служит доказательством формирования в ее объеме пространственной полимерной сетки, узлами которой являются, в соответствии с моделью Келлера, микрокристаллические образования.

Анализ теплового поведения гелей и ксерогелей СВМПЭ был проведен с помощью метода ДСК. Установлено, что основное влияние на температуру и теплоту фазовых переходов при плавлении гелей и повторной кристаллизации СВМПЭ из раствора оказывает вид используемого растворителя. Так, например, для гелей, полученных из 2%-ых растворов СВМПЭ в декалине, п-ксилоле и вазелиновом масле величина T_m составляет 90,6; 95,3 и 117,9 °С, соответственно, что обусловлено различной величиной межмолекулярного взаимодействия в системе полимер-растворитель. В то же время с позиций термодинамики все растворители СВМПЭ являются «плохими». Главным критерием при выборе растворителя служит поэтому не термодинамическое сродство с полимером, а технологическая и экономическая целесообразность его практического применения. Среди рассмотренных растворителей наиболее пригодным признано вазелиновое (парафиновое) масло. В отличие от гелей ксерогели СВМПЭ термообратимостью не обладают. После рекристаллизации их свойства не восстанавливаются. В случае одноразового нагрева температура и теплота плавления ксерогелей, по величине которой рассчитывается степень их кристалличности, уменьшаются по мере роста концентрации полимера в исходном растворе. В исследованном диапазоне концентраций раствора (2-5 %) степень кристалличности ксерогелей изменяется от 74,3 до 71,2 %.

Молекулярное строение гелей СВМПЭ изучали методом низкочастотной спектроскопии КР. На основании КР-спектров рассчитывали среднечисловые функции распределения выпрямленных сегментов цепей (ВСЦ) по длинам – $F(L)$, приведенные на рис. 3. Было показано, что из порошков СВМПЭ со смешанной глобулярно-фибриллярной морфологией образуются гели с бимодальным распределением ВСЦ по длинам (рис. 3, a-b), в то время как гели, приготовленные из порошков с глобулярной или червеподобной морфологией обнаруживают мономодальные $F(L)$ (рис. 3, c-d). Максимум основного пика функций $F(L)$ отвечает наиболее вероятной длине ВСЦ в геле – L_p . При этом положение L_p (3-5 нм) совпадает со средней длиной складки пластинчатых кристаллитов, формирующих микроблочные узлы геля. До-

$F(L)$, отн. ед.



L , нм

Рис.3. Спектры КР и функции распределения ВСЦ по длинам в гелях, приготовленных из реакторных порошков СВМПЭ с различной предысторией: а – гель получен охлаждением 3 % раствора порошка СВМПЭ, микрофотография и условия синтеза которого представлены на рис. 2,А; б – на рис. 2,В; с – на рис. 2,С; д – на рис. 2,Д.

полнительный пик бимодальных $F(L)$ удален от основного и расположен при $L \approx 10$ нм, которая в 2-3 раза превышает величину L_p . Представляется, что равнодлинные ВСЦ, относящиеся к дополнительному пику, находятся в неупорядоченной фазе геля и повышают жесткость сцепления соседних пластинчатых кристаллитов друг с другом. На начальной стадии ориентационного термовытягивания такие протяженные ВСЦ обеспечивают, по-видимому, равномерную передачу внешней растягивающей силы от одного кристаллического узла геля к другому, способствуя синхронизации их распада в области шейки. Экспериментально доказано, что только те гели (изо-

тропные гель-нити), которые имеют бимодальную функцию $F(L)$, обладают способностью к многократному вытягиванию.

В процессе перехода гель→ксерогель, который происходит в состоянии свободной усадки, би- или мономодальность функций $F(L)$ качественно не нарушается и наследуется ксерогелем (рис. 4). В то же время наблюдается увеличение толщины складчатых кристаллитов ксерогелей в сравнении с гелями на 2-3 нм. К тому же для бимодальной $F(L)$ ксерогелей дополнительный пик, расположенный при $L \simeq 11$ нм, имеет значительно более массивное, чем в гелях, правое плечо, включающее большое количество ВСЦ с $L > 2L_p$. По нашему мнению такие ВСЦ пронизывают и жестко связывают соседние пластинчатые кристаллиты ксерогеля между собой, формируя устойчивые кластеры (структуры типа «сэндвич»), состоящие из большого числа компланарных кристаллитов.

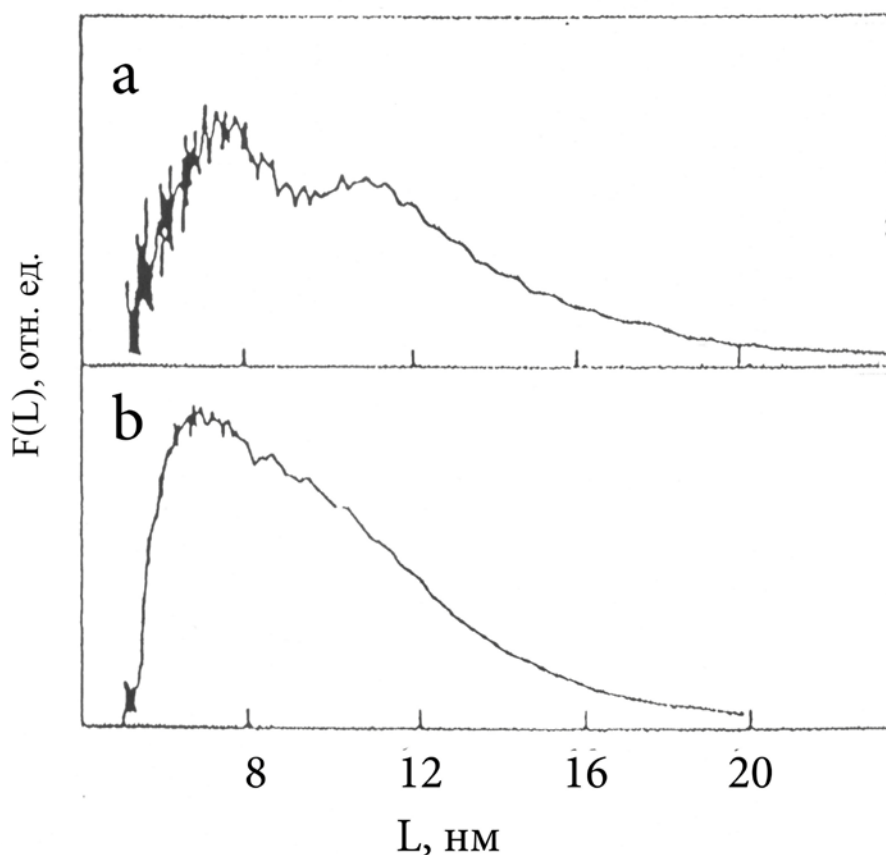


Рис. 4. Бимодальная (а) и мономодальная (б) функции распределения ВСЦ по длинам в ксерогелях СВМПЭ: а – ксерогель получен из геля СВМПЭ, $F(L)$ которого показана на рис. 3,а; б – на рис. 3,д.

Примечательно, что би- или мономодальность $F(L)$ ксерогелей отражается на их морфологии (рис. 5). Если ксерогель с бимодальной $F(L)$ обладает развитой поверхностью и выглядит как сотовая конструкция, образованная из жестких четко очерченных пластинчатых лепестков с толщиной стенки около 100 нм, то ксерогель с мономодальной $F(L)$ состоит из мелких лепестковых образований, имеющих скрученную форму.

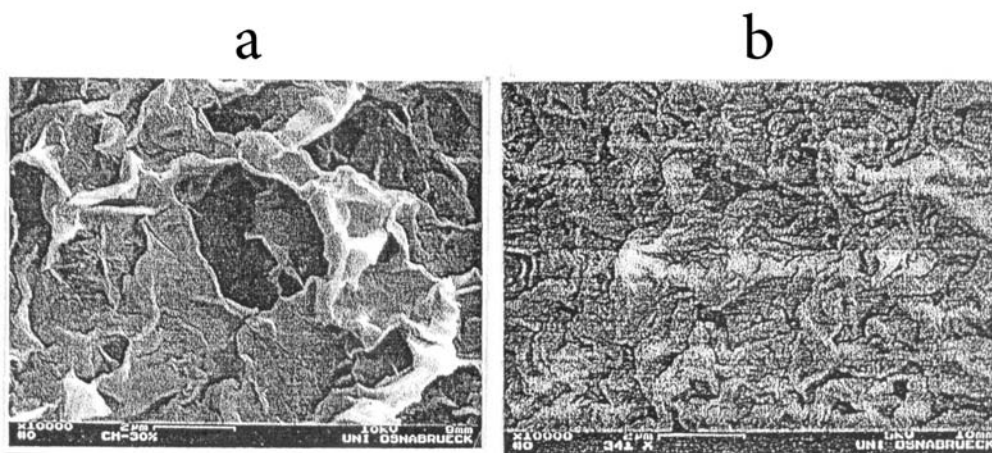


Рис. 5. Электронные микрофотографии ксерогельных пленок СВМПЭ с бимодальной (а) и мономодальной (б) функциями распределения ВСЦ по длинам: а – ксерогельная пленка, $F(L)$ которой показана на рис. 4,а; б – на рис. 4,б.

При исследовании гелей и ксерогелей СВМПЭ методом рентгеноструктурного анализа выявлена асимметричность экваториальных дифракционных пиков (110) и (200). Наличие асимметрии связывают обычно с присутствием дефектных ячеек в кристаллитах или несовершенством некоторых кристаллитов в целом. При этом пики рассеяния от дефектной и более совершенной частей кристаллитов проявляются при разных углах дифракции и накладываются друг на друга. Для оценки вклада неразрешенных пиков была проведена процедура разделения асимметричного пика (200) на две симметричные гауссовы составляющие, суммарная интенсивность которых совпадает с экспериментальной (рис. 6). По угловому положению ($2\Theta_1$; $2\Theta_2$) и полуширине (β_1 ; β_2) полученных симметричных пиков были рассчитаны межплоскостные расстояния (d_1 ; d_2) и поперечные размеры (L_1 ; L_2) соответствующих кристаллитов, значения которых приведены в табл. 2; 3. Там же указана толщина кристаллитов (L_p), определенная методом низкочастотной спектроскопии КР.

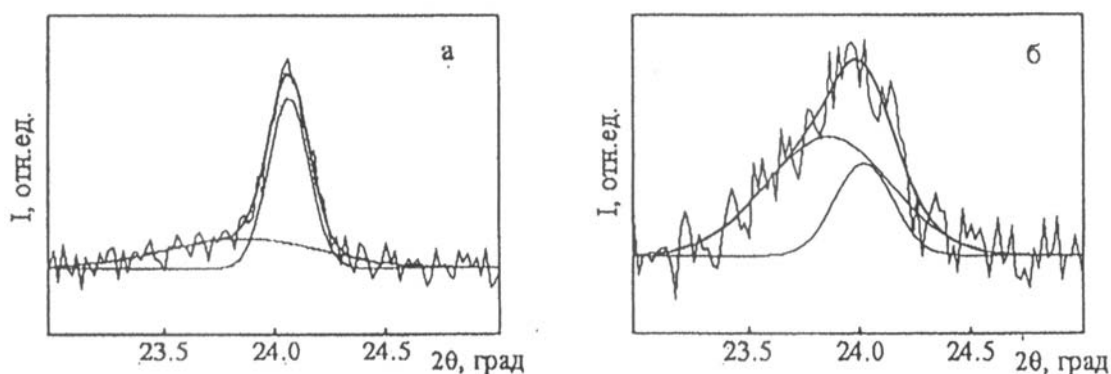


Рис. 6. Аппроксимация асимметричного дифракционного пика от кристаллографической плоскости (200) двумя симметричными гауссовыми кривыми в геле (а) и ксерогеле (б) СВМПЭ.

Таблица 2

Угловое положение (2Θ ; град) и полуширина (β ; рад.) дифракционных пиков от плоскости (200) в геле и ксерогеле СВМПЭ

Образец	$2\Theta_1$	β_1	$2\Theta_2$	β_2
Гель	$24,06 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,02$	$23,85 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,02$
Ксерогель	$24,03 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,03$	$23,84 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,03$

Таблица 3

Некоторые параметры (нм) кристаллической фазы в геле и ксерогеле СВМПЭ

Образец	d_1	d_2	L_1	L_2	L_p
Гель	$0,739 \pm 0,001$	$0,743 \pm 0,002$	$47 \pm 2,0$	$12,0 \pm 1,0$	$5,0 \pm 0,1$
Ксерогель	$0,740 \pm 0,01$	$0,744 \pm 0,01$	$31 \pm 3,0$	$16,0 \pm 2,0$	$7,2 \pm 0,1$

Как видно из табл. 2 и 3, в восстановленных симметричных пиках геля и ксерогеля пику с большим углом дифракции ($2\Theta_1 = 24,03-24,06$) соответствует межплоскостное расстояние d_1 , размер которого (0,739-0,740 нм) практически совпадает с параметром «а» неискаженной орторомбической ячейки ПЭ. Для пика с меньшим углом дифракции ($2\Theta_2 = 23,84-23,85$ град) значение d_2 составляет 0,743-0,744 нм, что позволяет отнести часть элементарных ячеек кристаллической фазы геля и ксерогеля к дефектным. Примечательно, что кристаллиты с дефектными ячейками имеют поперечные размеры в несколько раз меньшие, чем кристаллиты с неискаженными ячейками. При этом, судя по площадям под соответствующими гауссовыми кривыми (рис. 6), массовая доля дефектных кристаллитов в ксерогеле значительно выше, чем в геле. Это означает, что в сравнении с гелем строение кристаллических узлов ксерогеля менее совершенно. Допустимо предположить, что переход гель→ксерогель приводит к растрескиванию ламелярных кристаллитов с неполным разделением сломанных частей. Нарушение регулярной упаковки складок вдоль кромок надломленных кристаллитов сопровождается увеличением интенсивности дифракции при $\Theta < 2\Theta_1$. Полученные результаты не нарушают сложившегося представления о строении кристаллических узлов геля и ксерогеля, а лишь указывают на их дефектность, которую следует рассматривать как фактор, облегчающий перестройку изотропного волокна в высокоориентированное состояние.

Информация о строении неупорядоченных областей гелей СВМПЭ была получена с помощью динамических реологических испытаний и кинетической теории высокоэластичности. Объектом исследования служили гели, приготовленные из равноконцентрированных (3 %) растворов СВМПЭ различной ММ (M_v). Реологические измерения проводили при малых (1 %) амплитудах деформирования и комнатной температуре (25 °С), что подавляет вероятность распада кристаллических узлов геля на мозаичные образования, способствуя в то же время распрямлению связывающих их отрезков цепей.

Установлено, что в условиях испытания гели СВМПЭ ведут себя подобно сшитым эластомерным системам. В диапазоне угловых скоростей сдвига 5-100 рад/с значения динамического модуля упругости находятся в области плато высокоэластичности (рис. 7), что позволяет рассчитать среднюю ММ отрезков цепей (M_c) между двумя соседними кристаллическими узлами геля

$$M_c = 3RT\rho / G', \quad (4.1)$$

где ρ – плотность геля, г/см³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; G' – экспериментально измеренный динамический равновесный модуль упругости, кПа.

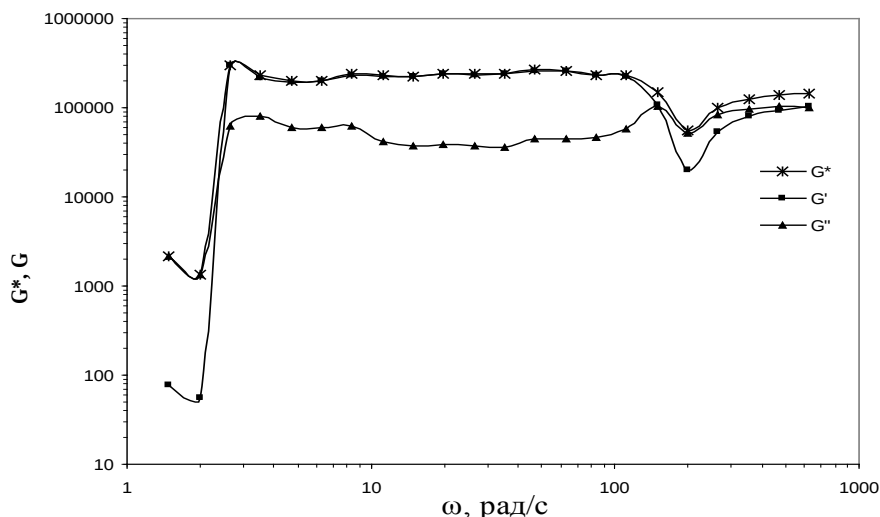


Рис. 7. Зависимость комплексного модуля упругости (G^*), динамического модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') геля из 3 % раствора СВМПЭ с $M_v = 3,04 \cdot 10^6$ г/моль от угловой скорости сдвига.

Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Средние значения M_c и других показателей гелей, приготовленных из 3 % растворов СВМПЭ различной молекулярной массы

№ партии СВМПЭ	$M_v \cdot 10^{-6}$, г/моль	G' , кПа	M_c , г/моль	M_v/M_s	λ
385	1,26	241	28850	8,3	46,5
555	2,68	199	34920	17,6	38,8
551	3,04	178	39060	20,0	37,0
399	4,32	164,5	42270	28,4	30,5
449	6,62	101	68850	43,5	18,0

Как видно из табл. 4, повышение M_c и снижение G' гелей, происходящее по мере роста M_v , обнаруживает зависимость от плотности перепутывания макромолекул в растворе – M_v/M_s . Здесь M_s – средняя ММ участка цепи между двумя соседними флуктуационными зацеплениями в растворе, которая рассчитывается по известной формуле

$$M_s = 1900 / C^{\alpha}, \quad (4.2)$$

где $\alpha = 1,0-1,3$ (обычно принимается 1,25); C – концентрация (доля) полимера в растворе; 1900 – ММ участка цепи между соседними зацеплениями в расплаве линейного ПЭ.

При неизменной $C = 0,03$ величина M_s остается постоянной (152 000 г/моль), поэтому с ростом M_v число флуктуационных зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними (M_v/M_s) увеличивается (табл. 4). Установлено, что повышение M_v/M_s в растворе сопровождается прямо пропорциональным снижением равновесного значения G' и увеличением M_c :

$$G' = a - b (M_v / M_s), \quad (4.3)$$

$$M_c = 1 / [m - n (M_v / M_s)]. \quad (4.4)$$

Одновременно происходит линейное снижение предельной (предразрывной) кратности вытягивания (λ) сформованной гель-нити

$$\lambda = c - d (M_v / M_s). \quad (4.5)$$

Показано, что подобное поведение системы отвечает кинетической теории высокоэластичности при выполнении следующих обязательных условий:

- 1) концентрация «пойманных» зацеплений макромолекул в аморфной фазе геля прямо пропорциональна M_v/M_s в растворе;
- 2) сосредоточенные в аморфной фазе «пойманные» зацепления имеют вид длинных перекрывающихся петель, сформированных из тех отрезков цепей, которые связывают кристаллические узлы геля в единое сетчатое образование;
- 3) величина энергии, расходуемой на распрямление отрезков цепей, соединяющих через петли два соседних кристаллических узла геля, равна энергии, расходуемой на распрямление одного непрерывного отрезка цепи, ММ которого равна суммарной ММ участков цепей, формирующих петли.

Признавая перечисленные условия реальными становится возможным объяснить ход зависимостей, которые описываются уравнениями (4.3-4.5). Рост числа флуктуационных зацеплений макромолекул в исходном полуразбавленном растворе сопровождается увеличением количества «пойманных» зацеплений, а следовательно и молекулярной массы (эффективной длины) отрезков цепей, связывающих через петли соседние кристаллические узлы геля, что приводит в соответствии с основным уравнением кинетической теории высокоэластичности (4.1) к уменьшению равновесного динамического модуля упругости геля, а также к закономерному снижению предельной кратности вытягивания сформованной гель-нити. Управляя числом флуктуационных зацеплений каждой макромолекулы с соседними посредством применения полимеров различной ММ или регулирования концентрации СВМПЭ в растворе становится возможным направленно изменять кратность вытягивания гель-нити и упруго-прочностные показатели готового волокна.

В пятой главе «Структурные превращения гель-волокна из СВМПЭ в процессе ориентационного термовытягивания» рассмотрены и идентифицированы фазовые и структурные изменения в полимерном каркасе

геля, способствующие получению анизотропного фибриллизованного продукта с высоким уровнем прочностных показателей.

Термовытягивание геля-нити осуществляли в условиях опытной установки при близком к оптимальному температурно-скоростном режиме растяжения вначале в среде растворителя (вазелиновом масле) до кратности $\lambda \leq 32$, а затем, после отмывки нити от растворителя и сушки, в среде горячего воздуха до $\lambda \leq 86$. Значения удельной разрывной нагрузки (σ_p) и модуля упругости (E) образцов нити на различных этапах ориентационного вытягивания, каждый из которых проводился при фиксированной температуре (T) и постоянной средней скорости деформации ($\dot{\epsilon}_{cp}$), приведены в табл. 5.

Таблица 5

Упруго-прочностные показатели образцов нити
на различных этапах ориентационного вытягивания

№	λ	Среда	T, °C	$\dot{\epsilon}_{cp}$, с ⁻¹	σ_p , сН/текс	E, сН/текс
1	1,9	масло	73	0,06	15-20	80-85
2	18,4	масло	115	0,04	225-235	6000-6300
3	31,4	масло	129	0,032	270-280	9500-10000
4	41,4	воздух	136	0,03	330-340	11300-11700
5	85,7	воздух	146	0,03	380-400	14000-14500

Объектами исследования служили также образцы нити, вытянутые до промежуточных в пределах того или иного этапа значений кратности. В одном из экспериментов деформацию нити проводили при постоянной температуре.

Методом низкочастотной спектроскопии КР установлено, что в образцах нити, деформируемых при постоянной температуре (120 °C), максимум функции распределения ВСЦ по длинам F(L), положение которого совпадает со средней толщиной кристаллитов, сдвигается по мере роста в сторону более протяженных ВСЦ (рис. 8). Так как при постоянной температуре толщина кристаллитов не изменяется, то сдвиг максимума F(L) к высоким значениям L может быть обусловлен только выпрямлением цепей на концах (торцах) кристаллитов под действием внешней растягивающей нагрузки. Этот процесс вызывает образование жесткой аморфной фазы, которая локализована на границе раздела между кристаллическими и стабильно аморфными областями фибрилл, и заполнена как выпрямленными, так и свернутыми сегментами цепей (рис. 9). ВСЦ, входящие в состав жесткой аморфной фазы, оказываются встроенными в кристаллиты вытянутой нити. При этом эффективный продольный размер кристаллитов (L_c), совпадающий с положением максимума функции F(L), представляет собой сумму толщины ядра кристаллита (L_{core}) и длины жесткой аморфной фазы (L_{rap})

$$L_c = L_{core} + L_{rap} \quad (5.1)$$

С ростом кратности вытягивания протяженность жесткой аморфной фазы увеличивается, что приводит в итоге к качественному изменению строения нити. При $\lambda > 16$ функция F(L) становится бимодальной (рис. 8).

Положение второго максимума (37 нм) соответствует ВСЦ, длина которых более чем в три раза превышает толщину исходного кристаллического ядра (12 нм). Это свидетельствует о появлении выпрямленных отрезков цепей, проходящих без искажения через два разделенных аморфной прослойкой кристаллита. Вполне очевидно, что формирование таких проходных цепей, количество которых составляет при $\lambda = 22,8$ около 25 % от общего числа ВСЦ, обеспечивает когерентное расположение соседних кристаллитов в фибриллах вытянутой нити.

Рост протяженности ВСЦ и жесткой аморфной фазы сопровождается увеличением прочности (σ_p) и модуля упругости (E) вытянутой нити (рис. 10). Характерный восходящий изгиб на графике зависимости $E(L_{rap})$ отвечает при этом появлению ВСЦ с $L > 3 L_{core}$.

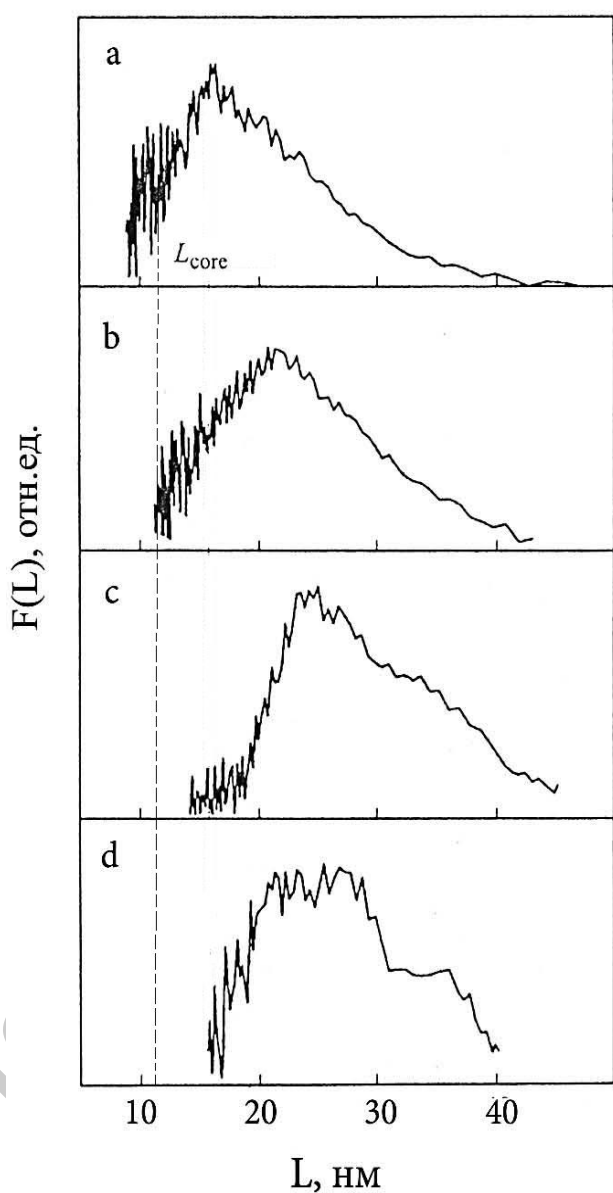


Рис. 8. Функция распределения ВСЦ по длинам в ПЭ нити вытянутой до кратности $\lambda = 5,7$ (а), $11,6$ (b), $15,6$ (c), $22,8$ (d) при 120°C .

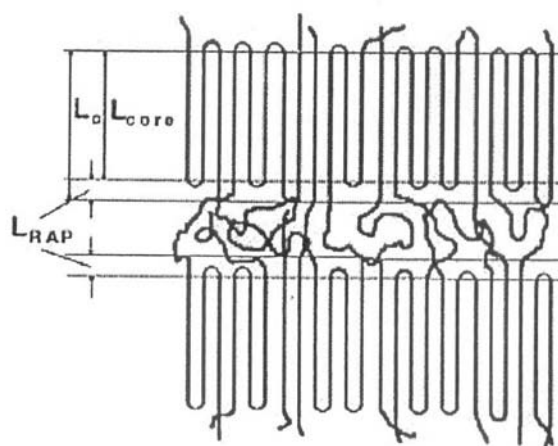


Рис. 9. Модель жесткой аморфной фазы (низкоориентированное волокно).

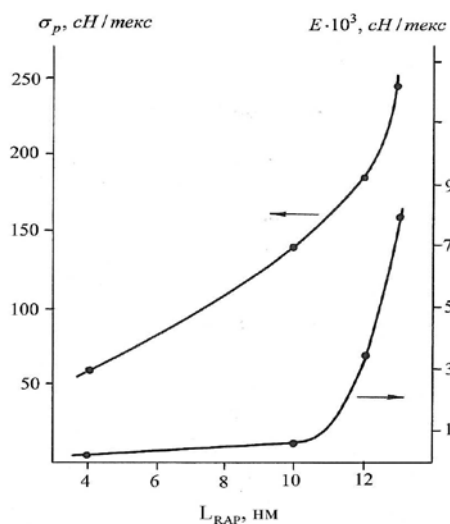


Рис. 10. Влияние протяженности жесткой аморфной фазы на прочность и модуль упругости ПЭ нити.

Сведения об изменении конформационного состава и степени ориентации макромолекул ПЭ были получены методом Фурье-ИК спектроскопии. Обнаружено, что с ростом кратности вытягивания нити относительное содержание выпрямленных Т-конформеров, сосредоточенных в кристаллических областях фибрилл, увеличивается, в то время как концентрация свернутых GG и GTG-конформеров в аморфной фазе монотонно снижается (рис. 11). Полученный результат указывает на то, что ориентационное вытягивание нити сопровождается переходом свернутых конформеров в выпрямленные. Степень молекулярной ориентации конформеров рассчитывали по значению дихроичного отношения. Установлено, что эффективный рост ориентации Т-конформеров, принадлежащих кристаллической фазе полимера, происходит уже на начальных этапах растяжения нити ($\lambda \leq 15$) и при дальнейшем вытягивании до $\lambda \simeq 80$ увеличивается незначительно (рис. 12). На много слабее, чем выпрямленные Т-конформеры повышают свою ориентацию свернутые GTG-конформеры.

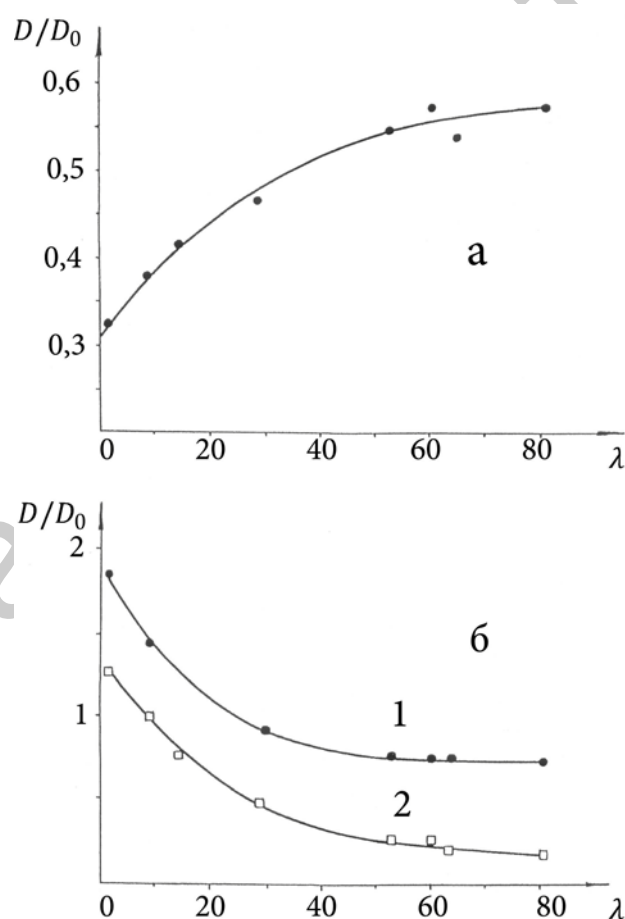


Рис. 11. Зависимость относительного содержания Т-конформеров при 730 см^{-1} (а), GTG-конформеров при 1370 см^{-1} (б, 1) и GG-конформеров при 1350 см^{-1} (б, 2) от кратности вытягивания ПЭ нити.

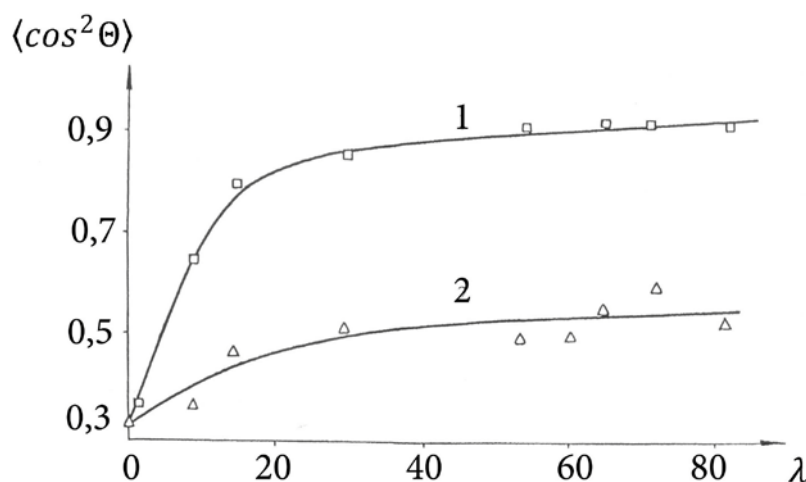


Рис. 12. Зависимость степени ориентации конформеров от кратности вытягивания ПЭ нити (1 – Т при 730 см⁻¹, 2 – GTG при 1370 см⁻¹).

Изменения, происходящие на молекулярном уровне, отражаются на надмолекулярной организации нити. Изучение аморфно-кристаллического строения образцов нити с различной кратностью вытягивания проводили с помощью рентгеноструктурного анализа. Фоторентгенограммы, зарегистрированные в больших углах дифракции, показывают, что до момента образования шейки и формирования фибрилл ($\lambda < 5$) материал остается изотропным (рис. 13, а). Об этом свидетельствует равномерное распределение интенсивности по дебаевским кольцам с типичной для кристаллической фазы ПЭ орторомбической решеткой. При средних величинах кратности растяжения ($5 < \lambda < 32$) картина рассеяния резко меняется и становится типичной для системы с хорошо выраженной С-осевой текстурой (рис. 13, б-в). На экваторе фоторентгенограммы появляются узкие рефлексy (110) и (200), отвечающие рассеянию от высокоориентированной фракции. Одновременно присутствует значительная доля относительно разориентированных полимерных цепей. Доказательством их существования является наличие на рентгенограмме характерных «дуг-крыльев», интенсивность которых распределена по азимуту вдоль дебаевских колец. Было показано, что разориентированная составляющая это внутрифибриллярная переходная область между кристаллической и аморфной фазами полимера. Она локализована на торцах кристаллитов и является как бы продолжением орторомбической решетки ПЭ, но с повышенным содержанием дефектов. Переход полимерной системы в область высоких кратностей растяжения ($40 < \lambda < 86$) сопровождается дальнейшей эволюцией ее строения и приводит к докристаллизации аморфных прослоек внутри фибрилл. Об этом свидетельствует вначале уменьшение (рис. 13, г), а затем почти полное исчезновение (рис. 13, д) низкоориентированной фракции (т.е. дуг-крыльев) на экваторе рентгенограммы.

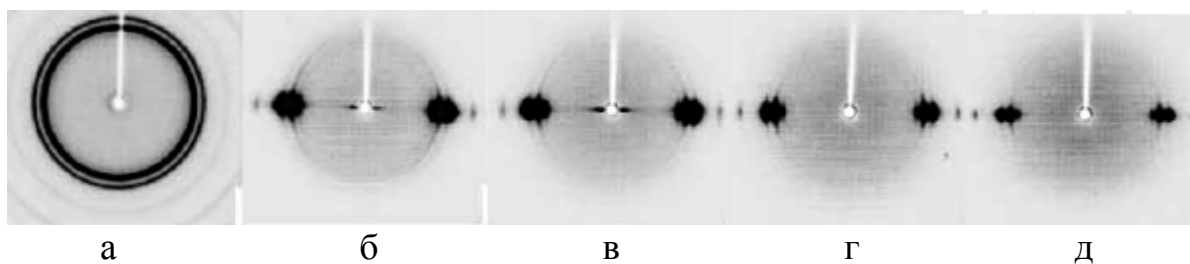


Рис. 13. Фоторентгенограммы нитей ПЭ, зарегистрированные в больших углах дифракции, для образцов с кратностью вытягивания: 1,9 (а); 18 (б); 31 (в); 41 (г); 85 (д). Ось волокна направлена вертикально.

Анализ малоугловых фоторентгенограмм исчезновение аморфных прослоек внутри фибрилл подтверждает (рис. 14). Если в образце нити со средней кратностью вытягивания ($\lambda = 15$) отчетливо проявляется меридиональное рассеяние, характеризующее наличие большого периода, то при переходе в область высоких кратностей вытягивания ($\lambda = 75$) меридиональный рефлекс, а следовательно и большой период исчезают, что свидетельствует о сближении электронной плотности в кристаллических и аморфных областях фибрилл, то есть о возникновении кристаллической непрерывности в направлении оси волокна.

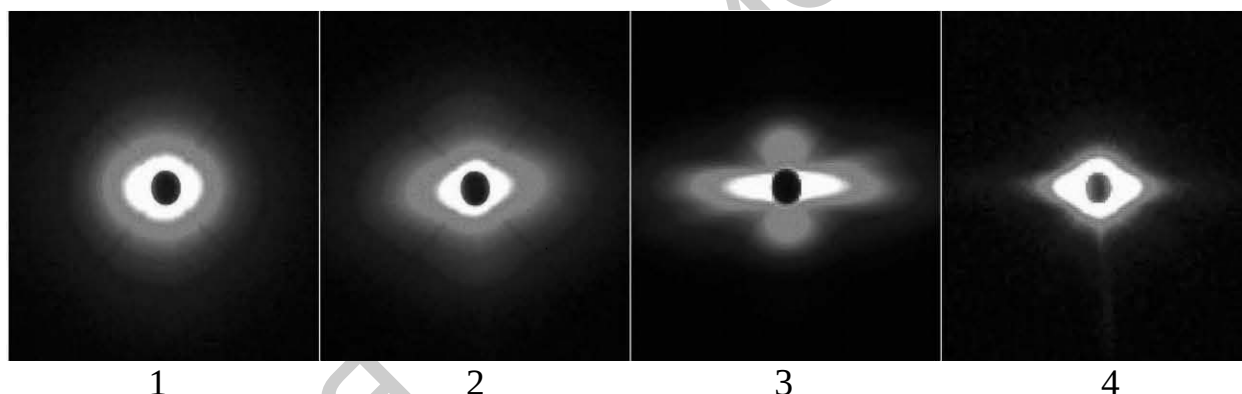


Рис. 14. Фоторентгенограммы нитей ПЭ, зарегистрированные в малых углах дифракции, для образцов с кратностью вытягивания: 1,9 (1); 9,0 (2); 15,0 (3); 75,0 (4). Ось волокна направлена вертикально.

Количественные рентгенографические характеристики образцов нити с различной кратностью вытягивания были получены дифрактометрическим рентгеновским методом в больших углах дифракции. Видно (табл. 6), что поперечные размеры кристаллитов изменяются в процессе вытягивания нити сравнительно слабо. Следовательно ширина фибрилл (точнее нанофибрилл), которая в вытянутых ПЭ волокнах определяется размерами кристаллитов в (200) и (020) направлениях, также остается почти постоянной. В отличие от поперечных продольные размеры кристаллитов (L_{002}), рассчитанные по меридиональному рефлексу (002), увеличиваются по мере вытягивания на значительную величину (от 12 до 23 нм). Это указывает на рост толщины кри-

сталлитов, с одной стороны, и на продвижение фронта кристаллизации вглубь внутрифибриллярной аморфной фазы, с другой.

Таблица 6

Некоторые рентгенографические характеристики нитей СВМПЭ
с различной кратностью вытягивания

λ	Размер кристаллитов, нм					Параметры элементарной ОР ячейки; Å			$a_{x-ray}, \%$	$f_{(hkl)}$
	$2\Theta=19,5^\circ$	110	200	020	002	a	b	c		
1,0	-	18	18	17	12	7,431	4,963	2,552	60	0
1,9	-	16	18	17	12	7,447	4,970	2,552	48	~0
18,4	16	13	14	15	20	7,416	4,963	2,550	45	0,8119
31,4	11	15	16	14	21	7,400	4,956	2,551	54	0,8235
41,4	30	18	15	15	22	7,416	4,956	2,546	75	0,8550
85,7	18	20	18	15	23	7,447	4,976	2,546	79	0,8925

Повышение кратности вытягивания нити сопровождается ориентацией С-осей кристаллитов вдоль оси растяжения. Рассчитанный по Германсу фактор ориентации $f_{(hkl)}$ резко возрастает уже на начальном и среднем этапах деформирования ($\lambda < 18,4$) и при последующем вытягивании продолжает увеличиваться (табл. 6).

Степень кристалличности (a_{x-ray}) образцов нити определяли по сумме интегральных интенсивностей рефлексов (110) и (200). Установлено, что в области интенсивного распада исходной кристаллической структуры ($\lambda < 18,4$) a_{x-ray} резко снижается, а в ходе последующего вытягивания растет, достигая на завершающем этапе ($\lambda = 85,7$) величины, близкой к 80 % (табл. 6).

Параметры элементарной ячейки кристаллитов (a; b; c) в ориентированных образцах СВМПЭ соответствуют орторомбической решетке, несколько искаженной действием внешних растягивающих напряжений (табл. 6). В то же время установлено, что в структуре вытянутой нити имеет место полиморфизм. Данное утверждение обосновывается тем, что на фото- и дифрактограммах нити с $\lambda > 10$, зарегистрированных в больших углах дифракции, в дополнение к основным брэгговским рефлексам орторомбического ПЭ наблюдается хорошо разрешаемый максимум с угловым положением $2\Theta=19,5^\circ$. Присутствие данного максимума свидетельствует о наличии в ориентированном ПЭ рефлекса (001) моноклинной кристаллической фазы, доля которой вполне соизмерима с долей орторомбических кристаллитов, хотя и существенно меньше последней.

Дополнительную информацию об аморфно-кристаллическом строении и фазовых превращениях ориентированного полимера получали с помощью метода ДСК. Было показано, что на термограммах плавления образцов нити с различной кратностью растяжения, записанных в режиме изометрического нагрева, наблюдается три характерных пика (рис. 15). Первый (T_1) прослежи-

вается на восходящей ветви кривой, относящейся к среднему пику и соответствует температуре плавления моноклинной фазы ПЭ, второй (T_2) – температуре фазового перехода орторомбических кристаллитов ПЭ в 2Д – мезоморфное состояние с псевдогексагональной структурой, а третий (T_3) – температуре плавления мезофазы с образованием истинного расплава. С ростом кратности растяжения нити значения T_1 увеличиваются слабо (от 142,8 до 145,9 °С), а T_2 весьма существенно (от 137,0 до 156,9), в то время как величина T_3 уменьшается (от 161,4 до 157,0). Сдвиг T_2 в сторону высокой температуры вызван ростом продольного размера (толщины) кристаллитов, а снижение T_3 повышением энтропийной упругости высокоориентированных макромолекул, переходящих из состояния колончатой мезофазы в изотропный расплав. При этом в области высоких кратностей вытягивания ($\lambda > 40$) интервалы фазовых переходов «орторомбический кристалл→мезофаза» и «мезофаза→расплав» сужаются и в значительной мере перекрываются ($T_3 - T_2 = 0 \div 0,45$ °С), что свидетельствует об увеличении структурной однородности нити.

Степень кристалличности ($\alpha_{\text{ДСК}}$) образцов нити с различной кратностью вытягивания рассчитывали по отношению общей для всех пиков теплоты плавления ΔH_m к энтальпии плавления равновесного, совершенного монокристалла ПЭ ($\Delta H_o = 293$ Дж/г). Было показано (рис. 16), что на начальном этапе растяжения ($\lambda \leq 5,7$) $\alpha_{\text{ДСК}}$ несколько уменьшается, что вызвано увеличением доли аморфной составляющей вследствие частичного распада исходных кристаллических узлов геля, а при последующем деформировании монотонно возрастает, достигая в итоге 95 % – величины более высокой, чем у монокристаллов, выращенных из разбавленных растворов ПЭ. Это означает, что на завершающем этапе растяжения кристаллическая фаза приобретает сплошность путем поглощения бывших аморфных прослоек, плотность упаковки цепей в которых непрерывно повышается по ходу увеличения кратности растяжения нити. Установлено, впрочем, что кристаллические области, образовавшиеся на месте аморфных прослоек, по-прежнему остаются зоной скопления различного рода дефектов, вытесняемых совершенными кристаллами на поверхность. При этом рентгеновский метод воспринимает указанные области как неупорядоченные, а метод ДСК как дефектный кристалл. Доля паракристаллической фазы, определенная по разности $\alpha_{\text{ДСК}} - \alpha_{\text{X-ray}}$, резко возрастает на начальном этапе растяжения нити ($\lambda \leq 10$), а при дальнейшем деформировании снижается, приближаясь в итоге к постоянному значению (рис. 16).

По значениям термодинамических характеристик плавления ориентированных образцов нити, находящихся в свободном состоянии, был рассчитан безразмерный параметр кооперативности плавления

$$v = 2R (T_m^{\text{н}})^2 / \Delta T_m^{\text{н}} \cdot \Delta H_m, \quad (5.2)$$

который выражается числом CH_2 -групп в транс-участке цепи СВМПЭ, одновременно участвующих в акте плавления. Здесь R – газовая постоянная; $T_m^{\text{н}}$ и $\Delta T_m^{\text{н}}$ – истинные температура и ширина интервала плавления, полученные

экстраполяцией значений T_m и ΔT_m при разных скоростях нагрева $v = 0,3-15$ °C/мин к $v = 0$; ΔH_m – энтальпия плавления. Если v умножить на длину

Научная библиотека ТВГУ

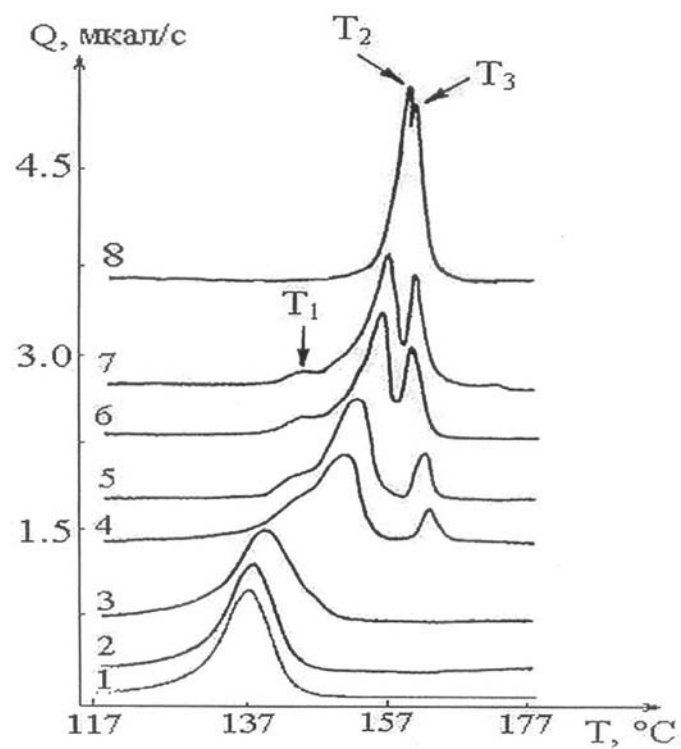


Рис. 15. Термограммы плавления ксерогеля (1) и нити СВМПЭ с различной кратностью вытягивания λ : 2 – 1,9; 3 – 5,7; 4 – 11,5; 5 – 15,5; 6 – 28,4; 7 – 33,6; 8 – 75,0.

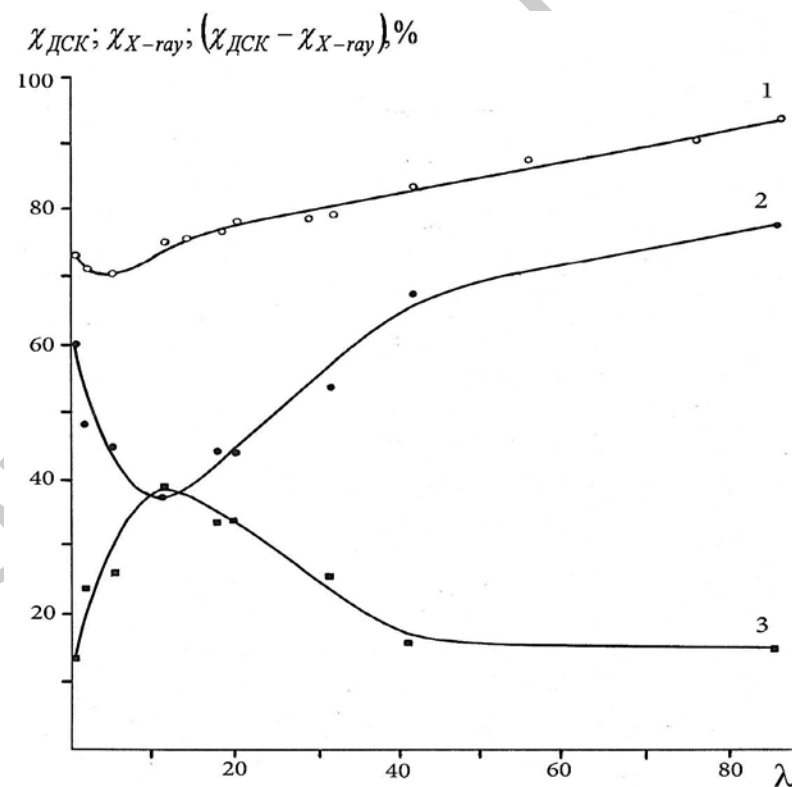


Рис. 16. Зависимость степени кристалличности, определенной по данным ДСК (1) и текстуррентгенограммам (2), а также массовой доли паракристаллической фазы (3) от кратности растяжения ПЭ нити.

единичной связи С-С (0,154 нм), то полученный параметр ν' можно сопоставлять с параметрами надмолекулярной структуры полимера. Установлено, что у образца нити с $\lambda = 85,7$ величина $T_m^u = 416$ К, $\Delta T_m^u = 0,9$ К, $\Delta H_m = 3890$ Дж/моль, а рассчитанное значение $\nu' = 126$ нм значительно превышает продольный размер кристаллита $L_{002} = 23$ нм. Это означает, что каждый из транс-участков цепей СВМПЭ длиной 126 нм участвует в формировании 4-5 когерентно связанных внутрифибриллярных кристаллитов и прослоек между ними, заполненных дефектной паракристаллической фазой. Массовое содержание ВСЦ с $L = 126$ нм в предельно вытянутой нити ($\lambda = 85,7$) должно превышать величину $a_{x\text{-ray}} = 79$ %. При этом нарушения трехмерного порядка в паракристаллических прослойках нанофибрилл, которые ограничивают размер L_{002} , обусловлены, по-видимому, конформационными дефектами некоторых цепей при их переходе из торца одного бездефектного кристаллита в торец другого.

Совокупность экспериментальных данных, полученных с помощью различных физико-химических методов анализа, показывает, что при ориентационном термовытягивании гель-нити из СВМПЭ происходят глубокие изменения молекулярного и надмолекулярного строения полимера, обеспечивающие формирование внутри образовавшихся фибрилл непрерывной паракристаллической фазы, ориентированной вдоль оси волокна. Итогом указанных превращений является образование анизотропного продукта, обладающего высоким уровнем упруго-прочностных показателей. Сопоставление прочности (σ_p) и модуля упругости (E) образцов нити на различных этапах ориентационного термовытягивания с величиной продольного размера кристаллитов (L_{002}), входящих в состав фибрилл, а также со степенью кристалличности СВМПЭ ($a_{\text{ДСК}}$) приведено в табл. 7.

Таблица 7

Сопоставление упруго-прочностных показателей образцов нити с величиной продольного размера кристаллитов и степенью кристалличности СВМПЭ

λ	L_{002} , нм	$a_{\text{ДСК}}$, %	σ_p , сН/текс	E , сН/текс
1,9	12	71,6	15-20	80-85
5,4	13	70,9	50-60	230-300
11,5	17	75,9	160-170	1650-1850
18,4	20	77,8	225-235	6000-6300
31,4	21	79,9	270-280	9500-10000
41,4	22	84,5	330-340	11300-11700
75,0	23	92,1	360-370	13000-13400
85,7	23	94,9	380-400	14000-14500

Как видно из табл. 7, с ростом L_{002} и $a_{\text{ДСК}}$ значения σ_p и E увеличиваются. При этом удельные прочностные показатели нити ($\sigma_p = 380-400$ сН/текс), достигнутые на завершающем этапе вытягивания, весьма высокие и превышают верхний мировой уровень всех армирующих волокон непрерывной длины, включая наиболее прочную в настоящее время ПЭ нить SK-76

фирмы DSM Dyneema, производство которой также основано на использовании метода гель-технологии.

В шестой главе «Механика ориентационного термовытягивания гель-волокна из СВМПЭ» рассмотрено влияние реальных технологических параметров на процессы одноосного растяжения и упрочнения нити. Вытягивание гель-нити до кратности $4,4 \leq \lambda \leq 31$ проводили в среде вазелинового масла при полном отсутствии элементов трения и фиксированной температуре, величину которой варьировали в различных опытах от 100 до 125 °С. С помощью экспериментальной методики общую кратность растяжения нити (λ) разделяли на два сомножителя и представляли в виде произведения кратности высокоэластической (λ_e) на кратность пластической (λ_f) деформации. Было показано, что с увеличением температуры предельный (предразрывной) уровень развития λ_e и λ_f повышается, в то время как характер их нарастания остается однотипным. Основную долю в общую кратность вытягивания $\lambda = \lambda_e \cdot \lambda_f$ вносит высокоэластическая составляющая, интенсивный рост которой, обусловленный распрямлением и ориентацией сегментов отдельных макромолекул, происходит на начальном этапе растяжения гель-нити, а затем затормаживается, асимптотически приближаясь к предельным, индивидуальным для каждой конкретной температуры значениям. При этом накопление λ_e обнаруживает линейную связь с изменением молекулярного строения и некоторых структурных показателей нити: протяженностью жесткой аморфной фазы, степенью ориентации транс-конформеров, температурой основного пика плавления на термограмме ДСК и степенью кристалличности вытянутого образца. Развитие пластической деформации, вызванное скольжением относительно друг друга элементов формирующейся надмолекулярной структуры, отстает от λ_e и сосредоточено в основном на завершающем этапе вытягивания.

Для анализа механической работы, которая совершается над нитью в процессе вытягивания был определен аддитивный вклад пластической и высокоэластической деформации в общее увеличение относительного продольного размера образца, а также рассмотрен баланс сил, действующих на нить при растяжении. В отсутствие трения единственной силой, уравнивающей внешнюю растягивающую нагрузку F , признана реологическая составляющая натяжения F_{rheo} , величина которой зависит от кратности и температуры вытягивания. Вплоть до нарушения сплошности деформируемого образца все входящие в F_{rheo} составляющие равномерно распределяются по связанным между собой элементам каркаса геля. Силовое поле $F_{\text{rheo}} = F$ едино. В то же время работу по увеличению продольного размера нити правомерно разделять на две различные компоненты. Первая, связанная со скольжением агрегатов цепей рассеивается в виде тепла. Вторая, направленная на распрямление и ориентацию молекулярных сегментов, аккумулируется внутри нити, вследствие ориентационной кристаллизации полимера. Баланс работ по деформированию гель-нити можно представить в виде

$$F\lambda_e(\lambda_f - 1) + F(\lambda_e - 1) = F(\lambda - 1), \quad (6.1)$$

где $F\lambda_e(\lambda_f - 1)$, $F(\lambda_e - 1)$, $F(\lambda - 1)$ – эквиваленты механической работы по увеличению относительной длины нити за счет пластической, высокоэластической и общей деформации. Результаты эксперимента показывают, что на начальном этапе термовытягивания в общем балансе работ преобладает $F(\lambda_e - 1)$, а на завершающем этапе – $F\lambda_e(\lambda_f - 1)$, которая на изменение конформационного состава макромолекул практически не влияет.

Деформация под действием внешней силы приводит к значительному изменению прочностных показателей нити. Абсолютная разрывная нагрузка (P) вначале увеличивается, а после прохождения максимального значения начинает уменьшаться. Снижение P прямо пропорционально росту кратности пластической деформации, то есть сокращению числа передающих нагрузку цепей в поперечном сечении образца. Что касается удельной разрывной нагрузки $\sigma_p = P/m$, где m – линейная плотность нити (текс), то ход кривых, описывающих ее повышение в процессе вытягивания, обнаруживает явное сходство с накоплением высокоэластической составляющей деформации.

Анализ полученных результатов позволил сформулировать предположение о том, что не зависимо от температуры абсолютная разрывная нагрузка вытянутых образцов, откорректированная с учетом влияния кратности пластической деформации, прямо пропорциональна работе по увеличению относительной длины нити за счет развития высокоэластической составляющей деформации

$$P\lambda_f = a + b \cdot F(\lambda_e - 1). \quad (6.2)$$

Изменение удельной разрывной нагрузки (прочности) должно описываться в этом случае следующим линейным уравнением

$$\sigma_p = c + d \cdot [F(\lambda_e - 1) / m \lambda_f]. \quad (6.3)$$

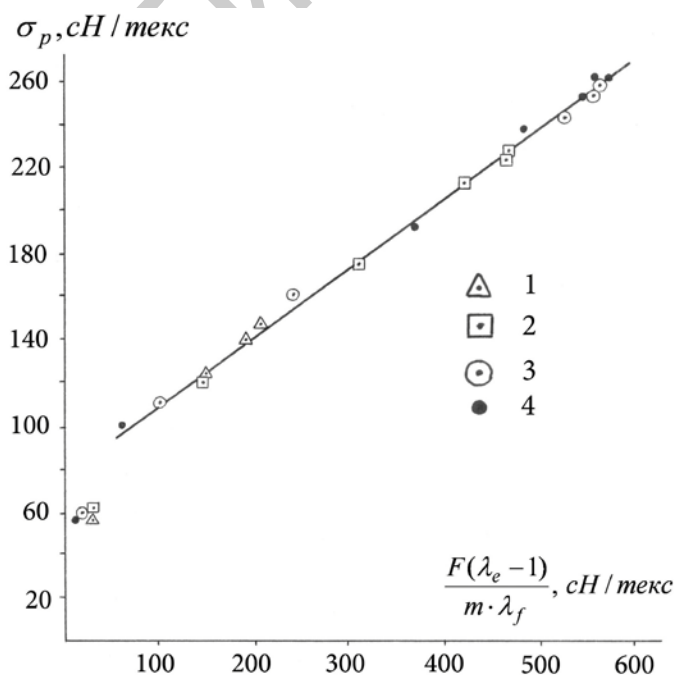


Рис.17. Зависимость удельной разрывной нагрузки ПЭ гель-нити, вытянутой при температурах: 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\epsilon_{cp}=0,032 \text{ с}^{-1}$, от работы по увеличению продольных размеров образца за счет высокоэластической составляющей растяжения, откорректированной с учетом значения пластической деформации и линейной плотности.

Экспериментальные данные подтверждают обоснованность высказанного предположения. За исключением начального участка растяжения ($\lambda < 6$), предшествующего образованию шейки, графическое изображение уравнения (6.3) действительно отображается прямой линией (рис. 17). Полученное уравнение, отражающее связь между компонентами деформации, внешней растягивающей силой и прочностью ориентированных образцов применялось на практике для оптимизации процесса вытягивания.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. С помощью комплекса физико-химических методов исследования выявлена и идентифицирована цепь фазовых и структурных превращений СВМПЭ на всех этапах его переработки в высокопрочное волокно: от синтеза полимера до получения готового продукта с прочностью 380-400 сН/текс и модулем Юнга 14000-14500 сН/текс. Достигнутый уровень прочностных показателей превышает механические характеристики волокна из СВМПЭ, производимого ведущими мировыми фирмами.
2. Изучено влияние физико-химических свойств и строения реакторных порошков СВМПЭ, полученных с использованием различных модификаций титанмагниевого катализатора и режимов полимеризации этилена, на их способность к образованию гомогенного раствора и многократному термовытягиванию сформованного волокна. Результаты проведенных исследований использованы для обоснования требований к СВМПЭ волоконной марки.
3. Исследовано реологическое поведение прядильных растворов СВМПЭ. Установлено, что при скоростях сдвига, характерных для реальных условий формования, упругая реакция раствора существенно превышает вязкую, что приводит к расширению диаметра струй, истекающих из каналов фильеры, и отрицательно влияет на равномерность свойств сформованного волокна. Подавление эффекта расширения струй возможно за счет увеличения диаметра капилляров или количества отверстий фильеры и уменьшения объемного расхода раствора.
4. Изучено строение кристаллических узлов гелей и ксерогелей СВМПЭ. Показано, что узлами пространственной сетки гелей служат пластинчатые микрокристаллиты. В результате перехода гель→ксерогель формируются кластеры, состоящие из большого числа компланарных кристаллитов. Обязательной характеристикой гелей, обладающих способностью к многократному вытягиванию, является бимодальная функция распределения ВСЦ по длинам, которая наследуется от реакторных порошков СВМПЭ.
5. Изучено строение неупорядоченной фазы гелей СВМПЭ. Установлено, что рост числа флуктуационных зацеплений в исходном растворе сопровождается увеличением концентрации «пойманных» зацеплений в неупорядоченной фазе полимерного каркаса геля. Это приводит к по-

вышению суммарной молекулярной массы отрезков цепей, соединяющих между собой два соседних кристаллических узла геля, а также к снижению предельной кратности вытягивания гель-волокна. Управляя числом флуктуационных зацеплений посредством применения полимеров различной молекулярной массы или регулирования концентрации СВМПЭ в растворе становится возможным направленно изменять кратность вытягивания и упруго-прочностные показатели волокна.

6. Рассмотрены изменения молекулярного и надмолекулярного строения гель-волокна из СВМПЭ в процессе ориентационного термовытягивания. Показано, что после прохождения шейки и формирования начальной фибриллярной структуры на границе раздела между кристаллическими ядрами и стабильно аморфными областями фибрилл образуется жесткая аморфная фаза, заполненная как выпрямленными, так и свернутыми сегментами макромолекул. В ходе дальнейшего термовытягивания происходит постепенное распрямление складок ламелярных кристаллитов, что приводит к росту протяженности ВСЦ, входящих в состав жесткой аморфной фазы, и перемещению фронта кристаллизации вглубь аморфных прослоек фибрилл. В результате на завершающем этапе вытягивания происходит практически полная кристаллизация бывших аморфных прослоек и формирование непрерывной паракристаллической фазы, ориентированной вдоль оси волокна. Итогом указанных превращений является образование анизотропного продукта с высоким уровнем упруго-прочностных показателей, которые обнаруживают зависимость от величины продольного размера кристаллитов и степени кристалличности волокна.
7. Изучена механика одноосного растяжения волокна из геля СВМПЭ. Установлено, что удельная разрывная нагрузка волокна находится в прямо пропорциональной зависимости от работы по увеличению длины образца за счет развития высокоэластической деформации и обратно пропорциональной зависимости от кратности пластической деформации и линейной плотности волокна.

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ

Статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Гордеев С.А., Алексеев В.Г., Каминский В.Н. Цаплин Б.А., Галицын В.П. Физико-механические свойства полиэтиленовых гель-нитей на разных стадиях ориентационного вытягивания // Хим.волокна. 1993. № 2. С. 26-28.
2. Pakhomov P.M., Khizhnyak S., Galitsyn V., Ruhl E., Vasil'eva V., Tshmel A. Comparative low-frequency Raman study of straight-chain-segment length distributions in gel-derived and melt crystallized polyethylenes // J. Macromol. Sci. – Phys. 2002. V. 41B. № 2. P. 229-240.

3. Пахомов П.М., Чмель А.Е., Хижняк С.Д., Галицын В.П. Кристаллическая фаза в гелях полиэтилена // Доклады РАН. 2002. Т. 386. № 2. С. 220-223.
4. Tsobkallo K., Vasilieva V., Khizhnyak S., Pakhomov P., Galitsyn V., Ruhl E., Egorov V., Tshmel A. Effect of the morphology of reactor powders on the structure and mechanical behavior of drawn ultra-high molecular weight polyethylenes // Polymer. 2003. V. 44. P. 1613-1618.
5. Galitsyn V., Khizhnyak S., Pakhomov P., Tshmel A. LAM study of chain straightening during stress relaxation in gel-spun polyethylene fibers. // J. Macromol. Sci. – Phys. 2003. V. 42B. № 5. P. 1085-1095.
6. Pakhomov P.M., Khizhnyak S., Reuter H., Galitsyn V., Tshmel A. Effect of intercrystallite straight-chain segments on Young's modulus of gel-spun polyethylene fibers // Polymer. 2003. V. 44. P. 4651-4654.
7. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Голикова А.Ю., Галицын В.П., Чмель А.Е. От полимерных гелей к высокопрочным волокнам. Структурный аспект // Высокомолек. соед. 2005. Т. 47А. № 4. С. 652-659.
8. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Голикова А.Ю., Галицын В.П. Структурные перестройки при гель-формовании высокопрочных полимерных волокон // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 6. С. 994-999.
9. Пахомов П.М., Галицын В.П., Крылов А.Л., Хижняк С.Д., Голикова А.Ю., Чмель А.Е. Структурные переходы при получении высокопрочных полиэтиленовых волокон методом гель-технологии // Хим. волокна. 2005. № 5. С. 6-11.
10. Пахомов П.М., Голикова А.Ю., Хижняк С.Д., Шавырина М.А., Галицын В.П., Грибанов С.А., Купцов С.А. О строении высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных методом гель-формования // Хим. волокна. 2006. № 3. С. 21-25.
11. Антипов Е.М., Лебедев Ю.А., Ребров А.В., Купцов С.А., Пахомов П.М., Галицын В.П. Влияние степени деформации на фазовый состав и склонность к мезоморфизму сверхвысокомолекулярного полиэтилена в ориентированных волокнах, полученных методом гель-формования. // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49А. № 6. С. 1003-1012.
12. Galitsyn V., Griбанov S., Kakiage M., Uehara H., Khizhnyak S., Pakhomov P., Moeller E., Nikitin V., Zakharov V., Tshmel A. Straight-chain segment length distributions in UHMWPE reactor powders of different morphological types // Intern. Journal of Polymer Anal. Charact. 2007. V. 12. P. 221-230.
13. Pakhomov P., Galitsyn V., Khizhnyak S., Tshmel A. The straight-chain segment length distributions in xerogels of UHMWPE, which provide high drawability of gel-derived fibers // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. P. 2984-2987.
14. Pakhomov P., Khizhnyak S., Galitsyn V., Hartmann B., Moeller E., Nikitin V., Zakharov V., Tshmel A. Remote structural correlation in the sequence reactor powder-gel-fiber in polyethylene // J. Macromol. Sci. – Phys. 2008. V. 47B. № 6. P. 1096-1107.

15. Pakhomov P., Galitsyn V., Khizhnyak S., Tshmel A. Study of polyethylene structure by means of low-frequency Raman spectroscopy: longitudinal acoustic mode and boson peak. // Laser Physics. 2010. V. 20. № 5. P. 936-947.
16. Галицын В.П., Кузьмин Н.И., Пахомов П.М., Мачалаба Н.Н. Реологическое поведение полуразбавленных растворов сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Хим. волокна. 2010. № 4. С. 11-16.
17. Pakhomov P., Khizhnyak S., Rogova K., Jehnichen D., Hofmann T., Hartmann B., Galitsyn V., Tshmel A. Crystalline phase in gelled UHMWPE reactor powder // Intern. Journal of Polymer Anal. Charact. 2011. V. 16. P. 60-66.
18. Галицын В.П., Ро Е.А., Коваль Ю.С., Генис А.В., Мачалаба Н.Н., Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Чмель А.Е., Антипов Е.М. Изменение строения полиэтиленового волокна, полученного методом гель-формования, в процессе ориентационного вытягивания // Хим. волокна. 2011. № 1. С. 30-36.
19. Pakhomov P., Khizhnyak S., Galitsyn V., Rogova E., Hartmann B., Tshmel A. Application of the low frequency Raman spectroscopy for studying ultra-high molecular weight polyethylenes // Macromolecular Symposia (Special Issue: Polymer Spectroscopy), 2011. V. 305, Issue 1, P. 63–72. (July).

Статьи, опубликованные в других научных изданиях:

1. Жиженков В.В., Егоров Е.А., Пахомов П.М., Алексеев В.Г., Галицын В.П. Исследование высокопрочных волокон полиэтилена, сформованных из раствора, методом протонного магнитного резонанса // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 1996. Вып. 2. С. 18-25.
2. Spranzel F., Хижняк С.Д., Гуркина Ю.А., Галицын В.П., Lechner M.D., Пахомов П.М. Термический анализ физических гелей полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 1999. Вып. 5. С. 4-9.
3. Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D., Галицын В.П., Пахомов П.М. Реология термообратимых гелей полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 1999. Вып. 5. С. 27-30.
4. Сидоров О.В., Галицын В.П., Платонова И.В., Шишков Р.В., Пахомов П.М. Механические свойства сверхвысокомодульных волокон из полиэтилена после воздействия гидростатического давления // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 1999. Вып. 5. С. 90-93.
5. Rothenburg H., Хижняк С.Д., Галицын В.П., Lechner M.D., Пахомов П.М. О строении гелей, полученных из растворов сверхвысокомолекулярного полиэтилена в вазелиновом масле. Часть I. Фурье-ИК спек-

- тральный анализ // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2000. Вып. 6. С. 30-34.
6. Spranzel F., Хижняк С.Д., Галицын В.П., Hess K., Nordmeier E., Lechner M.D., Пахомов П.М. О строении гелей, полученных из растворов сверхвысокомолекулярного полиэтилена в вазелиновом масле. Часть II. Реология и термический анализ гелей // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2000. Вып. 6. С. 35-40.
 7. Галицын В.П., Напасников В.П., Пахомов П.М. Предельная кратность вытягивания гель-нити, сформованной из умеренноконцентрированных растворов сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2000. Вып. 6. С. 56-61.
 8. Галицын В.П., Пахомов П.М. Усадка полиэтиленовой гель-нити на промежуточном этапе ориентационного термовытягивания // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2000. Вып. 6. С. 62-68.
 9. Чмель А.Е., Хижняк С.Д., Berge V., Rühl E., Галицын В.П., Пахомов П.М. Изучение гелей и ксерогелей полиэтилена методом продольной акустической моды // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2001. Вып. 7. С. 21-25.
 10. Хижняк С.Д., Галицын В.П., Eicmeier H., Reuter H., Spranzel F., Lechner M.D., Пахомов П.М. Изменение структуры в процессе формования волокон из гелей полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2001. Вып. 7. С. 30-32.
 11. Галицын В.П., Напасников В.П., Пахомов П.М. Механическое поведение гель-нити, полученной из раствора сверхвысокомолекулярного полиэтилена, в процессе одностадийного ориентационного термовытягивания. Часть I. Деформационное поведение нити // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2001. Вып. 7. С. 198-203.
 12. Галицын В.П., Напасников В.П., Пахомов П.М. Механическое поведение гель-нити, полученной из раствора сверхвысокомолекулярного полиэтилена, в процессе одностадийного ориентационного термовытягивания. Часть II. Влияние внутренних напряжений на прочностные показатели нити // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2001. Вып. 7. С. 204-209.
 13. Галицын В.П., Пахомов П.М., Чмель А.Е., Грибанов С.А., Хижняк С.Д., Eicmeier H., Reuter H., Lechner M.D., Структурная обусловленность свойств нитей из полиэтилена, полученных методом гель-технологии // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2002. Вып. 8. С. 3-9.
 14. Галицын В.П., Крылов А.Л., Стогов Д.Б., Чмель А.Е., Голикова А.Ю., Пахомов П.М. Механика гель-нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2004. Вып. 10. С. 127-140.

15. Чмель А.Е., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Фрактальность набора выпрямленных проходных цепей в высокоориентированных волокнах из полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2005. Вып. 11. С. 8-12.
16. Галицын В.П., Грибанов С.А., Купцов С.А., Хижняк С.Д., Лебедев Ю.А., Антипов Е.М., Пахомов П.М. О структуре волокон из полиэтилена, полученных методом гель-формования // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2005. Вып. 11. С. 18-25.
17. Галицын В.П., Крылов А.Л., Стогов Д.Б., Голикова А.Ю., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. О связи обратимой деформации с напряжением в условиях одностадийного изотермического вытягивания полиэтиленовой гель-нити // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2005. Вып. 11. С. 31-35.
18. Пахомов П.М., Голикова А.Ю., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Jenichen D., Eichhorn K.J., Яковлев И.В., Грибанов С.А., Чмель А.Е. Строение сверхориентированных волокон полиэтилена, полученных методом гель-формования // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2006. Вып. 12. С. 23-29.
19. Галицын В.П., Стогов Д.Б., Яковлев И.В., Пахомов П.М. Вклад составных частей деформации в увеличение продольного размера полиэтиленовой гель-нити // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2006. Вып. 12. С. 164-169.
20. Пахомов П.М., Галицын В.П., Яковлев И.В., Лебедев Ю.А., Хижняк С.Д., Антипов Е.М. О структурных и фазовых переходах в ориентированной гель-нити сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2007. Вып. 13. С. 17-30.
21. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Савицкий А.В., Горшкова И.А., Хижняк С.Д., Яковлев И.В., Галицын В.П., Пахомов П.М. Ориентированное состояние жидкого пластификатора в высокоориентированных волокнах СВМПЭ // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2007. Вып. 13. С. 55-60.
22. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Ситникова В.Е., Рогова Е.А., Галицын В.П., Иенихен Д. О полиморфных и фазовых превращениях в сверхвысокомолекулярном полиэтилене. // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2010. Вып. 16. С. 62-71.
23. Галицын В.П., Кузьмин Н.И., Пахомов П.М. Реологическое поведение полуразбавленных растворов сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2010. Вып. 16. С. 83-92.
24. Галицын В.П., Кузьмин Н.И., Чмель А.Е., Пахомов П.М. О строении неупорядоченной фазы физических гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2011. Вып. 17. С. 28-36.

25. Рогова Е.А., Галицын В.П., Митченко Ю.И., Карпухин Л.Е., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. О строении реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, используемых для создания высокопрочных волокон // Физико-химия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2011. Вып. 17. С. 37-41.

Тезисы конференций:

1. Пахомов П.М., Галицын В.П., Крылов А.Л., Хижняк С.Д., Голикова А.Ю., Чмель А.Е. Структурные переходы при получении высокопрочных полиэтиленовых волокон методом гель-технологии // Препринты Международной конференции «Волокнистые материалы XXI век» - С.-Петербург. 2005. С. 98-99.
2. Pakhomov P., Galitsyn V., Gribanov S., Kuptsov S., Golikova A., Tshmel A. On the high-strength gel-spun polyethylene fibers structure // 5th Intern. Symp. «Molecular order and mobility in polymer systems» – St.-Petersburg. June 20-24. 2005. P – 050.
3. Galitsyn V., Gribanov S., Kuptsov S., Golikova A., Khizhnyak S., Pakhomov P., Lebedev Yu., Polikarpov V., Rebrov A. X-Ray Analysis and DSC study of gel-spun fibers prepared from ultra-high-molecular-weight polyethylene // Book of abstracts: European Polymer Congress. Moscow (Russia). June 27 – July 1. 2005. P. 176.
4. Pakhomov P., Galitsyn V., Khizhnyak S., Gribanov S., Jehnichen D., Kuptsov S. New data on the structure of the PE ultra high strength gel-spun fibers // Book of abstracts: European Polymer Congress. Moscow (Russia). June 27 – July 1. 2005. P. 187.
5. Tshmel A., Jehnichen D., Hofmann T., Pakhomov P., Khizhnyak S., Galitsyn V. Crystalline phase in gelled ultra high molecular weight polyethylene // Book abst. of 20th Conference Polymer Networks Group «PNG 2010». Goslar (Germany). 29 Aug. – 2 Sept. 2010. P. 165.

Патенты РФ:

1. Патент № 1796689 РФ. Способ получения высокопрочных нитей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / В.П. Галицын, В.П. Напасников, А.Е. Микушев (1993).
2. Патент № 2310665 РФ. Катализатор полимеризации и сополимеризации этилена, способ получения твердого компонента катализатора и способ получения полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы. / В.К. Дудченко, В.В. Горностаев, Э.А. Майер, Л.М. Резников, К.М. Колков, В.П. Галицын, В.В. Усов (2007).
3. Патент 2334027 РФ. Способ получения высокопрочной нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / В.П. Галицын, М.В. Соболева, О.А. Белоусов, Д.О. Фетисов, М.В. Слипенчук (2008).