

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКОГО
ВОЛОКНА С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ЗАВОДОМ

ФГУП «ВНИИСВ»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора химических наук

Научный консультант:

Доктор химических наук, профессор

Пахомов Павел Михайлович

Тверь - 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	7
Глава 1. Высокопрочное волокно из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (литературный обзор)	12
1.1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен	12
1.1.1. Полимеризация этилена на комплексных металлоорганических катализаторах Циглера-Натта	12
1.1.2. Молекулярное строение и структура СВМПЭ	18
1.1.3. Морфология и строение реакторных порошков СВМПЭ	21
1.1.4. Факторы, способствующие переработке прессованных порошков СВМПЭ в высокоориентированные пленки	24
1.2. Схема получения высокопрочного волокна из СВМПЭ по методу гель-технологии	29
1.3. Растворение реакторных порошков СВМПЭ	30
1.3.1. Процесс растворения	30
1.3.2. Свойства растворов	33
1.4. Формование гель-волокна	36
1.4.1. Течение раствора СВМПЭ через отверстия фильеры	36
1.4.2. Процесс гелеобразования	39
1.5. Факторы, определяющие склонность гелей и ксерогелей СВМПЭ к многократному ориентационному вытягиванию	42
1.6. Ориентационное термовытягивание гель-волокна из СВМПЭ	46
1.6.1. Переход гель-волокна в ориентированное состояние	46
1.6.2. Процессы, происходящие при ориентационном вытягивании на молекулярном и надмолекулярном уровнях, и их влияние на прочностные показатели волокна	53
1.6.3. Механика ориентационного вытягивания	58

1.6.4.	Организация процесса вытягивания	66
1.7.	Объем производства, свойства и области применения высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена	72
Глава 2.	Объекты и методы исследования	77
2.1.	Объекты исследования	77
2.1.1.	Титанмагниевые катализаторы	77
2.1.2.	Сверхвысокомолекулярный полиэтилен	82
2.1.3.	Гели	83
2.1.3.1.	Гели СВМПЭ на основе вазелинового медицинского масла	83
2.1.3.2.	Гели СВМПЭ на основе декалина	85
2.1.3.3.	Гели СВМПЭ на основе п-ксилола	86
2.1.4.	Ксерогели	87
2.1.5.	Нить из сверхвысокомолекулярного полиэтилена	87
2.1.5.1.	Формование и предварительное вытягивание гель-нити	88
2.1.5.2.	Ориентационное термовытягивание гель-нити	91
2.1.5.3.	Дополнительное ориентационное термовытягивание сухой нити	94
2.1.5.4.	Одностадийное термовытягивание гель-нити	96
2.2.	Методы исследования	96
2.2.1.	Физико-химические методы исследования	96
2.2.1.1.	Низкочастотная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)	96
2.2.1.2.	Фурье-ИК спектроскопия	99
2.2.1.3.	Рентгеновская дифракция	101
2.2.1.4.	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)	104
2.2.1.5.	Сканирующая электронная микроскопия	105
2.2.1.6.	Ядерный магнитный резонанс широких линий	105
2.2.1.7.	Ротационная вискозиметрия	107
2.2.2.	Определение свойств СВМПЭ	108

2.2.2.1.	Определение характеристической вязкости и молекулярной массы СВМПЭ	108
2.2.2.2.	Определение насыпной плотности порошка СВМПЭ	109
2.2.3.	Механические испытания волокна	109
2.2.3.1.	Определение фактической линейной плотности	109
2.2.3.2.	Определение фактической разрывной нагрузки, удельной разрывной нагрузки, удлинения при разрыве и начального модуля упругости	110
2.2.3.3.	Определение силы и напряжений, действующих на волокно в процессе вытягивания	112
2.2.4.	Определение высокоэластической и пластической составляющих деформации вытянутого волокна	113
2.2.5.	Определение усадки гель-волокна на промежуточных этапах ориентационного вытягивания	115
Глава 3.	Свойства и способность к волокнообразованию СВМПЭ, полученного с использованием различных модификаций титанмагниевого катализатора и режимов полимеризации этилена	121
3.1.	Влияние катализатора и условий синтеза на способность СВМПЭ к волокнообразованию	122
3.2.	Влияние на волокнообразующие способности СВМПЭ зольности и среднего размера частиц порошка	139
3.3.	Влияние строения СВМПЭ на его способность к волокнообразованию	141
3.3.1.	Анализ реакторных порошков СВМПЭ методом дифференциальной сканирующей калориметрии	141
3.3.2.	Анализ реакторных порошков СВМПЭ методом низкочастотной спектроскопии комбинационного рассеяния	145
3.3.3.	Анализ реакторных порошков СВМПЭ методом сканирующей электронной микроскопии	150

Глава 4. Растворы, гели и ксерогели СВМПЭ	166
4.1. Прядильные растворы СВМПЭ	166
4.1.1. Реологическое поведение растворов СВМПЭ	166
4.1.2. Деструкция СВМПЭ в растворе	179
4.2. Гели и ксерогели СВМПЭ	181
4.2.1. Изучение узлов пространственной сетки гелей методом ИК спектроскопии	183
4.2.2. Изучение строения гелей и ксерогелей методами низкочастотной спектроскопии КР и сканирующей электронной микроскопии	186
4.2.3. Изучение структуры гелей и ксерогелей методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей	195
4.2.4. Анализ гелей и ксерогелей СВМПЭ методом ДСК	199
4.2.5. Изучение некристаллических областей гель-сетки СВМПЭ методом реометрии	208
Глава 5. Структурные превращения гель-волокна из СВМПЭ в процессе ориентационного термовытягивания	220
5.1. Изучение роста длины выпрямленных сегментов цепей в гель-нитях СВМПЭ с различными кратностями вытягивания методом низкочастотной спектроскопии КР	222
5.2. Изучение конформационного состава и степени ориентации конформеров в гель-нитях СВМПЭ с различными кратностями вытягивания методом поляризационной Фурье-ИК спектроскопии	227
5.3. Изучение строения гель-нитей СВМПЭ с различными кратностями вытягивания методами рентгеноструктурного анализа	231
5.4. Изучение строения гель-нитей СВМПЭ с различными кратностями вытягивания методом дифференциальной сканирующей калориметрии	240

5.5. Сопоставление структурных и прочностных показателей волокна из СВМПЭ на различных этапах ориентационного термовытягивания	253
Глава 6. Механика ориентационного термовытягивания геле- волокна из СВМПЭ	258
6.1. Развитие деформации	260
6.2. Вклад составных частей деформации в увеличение продольного размера нити	266
6.3. Растягивающая сила и работа деформации	273
6.4. Влияние работы деформации на прочностные показатели нити	279
6.5. О связи высокоэластической деформации с приведенным напряжением	285
Выводы	293
Список использованной литературы	297

ВВЕДЕНИЕ

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. Пеннингом, П. Смитом и П. Лемстрой, удалось получить высокопрочное армирующее волокно из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). От других видов армирующих волокон (парамидных, 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 «На-

циональная 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 волоконнообразованию;
- 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, спо-

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 гель-волокна, 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 выработке 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.

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^x-17^x Региональных Каргинских чтениях (Тверь, 1996-2011).

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.

ГЛАВА 1. ВЫСОКОПРОЧНОЕ ВОЛОКНО ИЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА (литературный обзор)

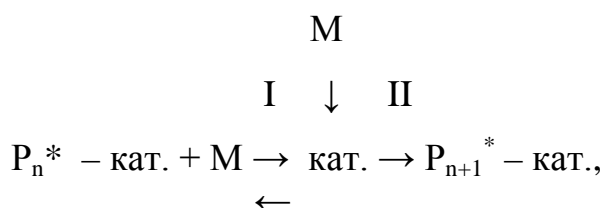
1.1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

1.1.1. Полимеризация этилена на комплексных металлоорганических катализаторах Циглера-Натта

Молекулярная масса (ММ) полиэтилена (ПЭ), полученного по механизму радикальной полимеризации, не превышает, как правило, $5 \cdot 10^5$ г/моль. Это объясняется высокими скоростями обрыва растущих цепей при реакциях их рекомбинации и диспропорционирования, а также небольшим временем жизни полимерных радикалов. Синтез ПЭ с существенно более высокой ММ $= 10^6 \div 10^7$, который классифицируется как сверхвысокомолекулярный [1], становится возможным при использовании металлоорганических комплексных катализаторов Циглера-Натта [2-5], представляющих собой, в случае полимеризации этилена, продукт взаимодействия соединений переходного металла (в основном титана или ванадия) с органическими производными алюминия. В результате такого взаимодействия образуется биметаллический комплекс, именуемый также активным центром (АЦ), в состав которого входят координированные производные переходного металла и алюминия с окружающими их лигандами [1; 2; 6]. Общим для различных типов катализаторов Циглера-Натта, отличающихся друг от друга составом и строением, является наличие в биметаллическом комплексе (АЦ) ионизированной π -связи металл-углерод (Me-C). При адсорбции этилена на поверхности катализатора происходит его координация с органическим производным переходного металла и последующее внедрение по связи Me-C [7]. Энергия (Me-C)-связи имеет при этом весьма важное значение: если связь слишком стабильна, то не сможет раскрыться для встраивания мономера, а если слишком слаба, то скорость ее распада будет выше, чем скорость внедрения мономера. С целью оптимизации энергии (Me-C)-связи, а также образования в комплексе свобод-

ной вакансии, необходимой для координации молекулы мономера, используют различные алкилирующие агенты, функцию которых выполняют входящие в состав катализаторов алюминийорганические соединения [8]. Отмечается [9], что в отсутствие алюминийорганических соединений (АОС) активность каталитических систем, содержащих только производные переходного металла, становится очень низкой.

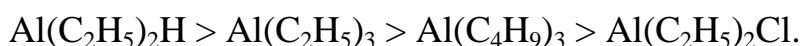
Реакция роста цепи ПЭ на катализаторах Циглера-Натта включает две основные стадии – координацию мономера с АЦ и внедрение его по связи Me-C [1; 6; 10]. В ходе координации двойная связь этилена выполняет функцию донора, а атом переходного металла акцептора электронов. Энергии двойной связи в этилене и (Me-C)-связи в АЦ при этом понижаются, что обеспечивает легкое внедрение молекулы мономера по связи «переходный металл – углерод». Достаточно отметить, что сравнительно малоактивный этилен способен полимеризоваться на катализаторах Циглера-Натта даже при комнатной температуре и давлении ниже атмосферного, в то время как его радикальная полимеризация протекает только при 200-300 °С и давлении 1000-3000 атм. Процесс полимеризации на металлоорганических комплексных катализаторах осуществляется, согласно общепринятым в настоящее время воззрениям [1; 6; 10-12], по координационно-анионному механизму, который подразумевает как двухстадийный механизм роста цепи через координацию мономера, так и нуклеофильное влияние со стороны отрицательно заряженного атома углерода на конце растущей цепи. В общем виде каждый элементарный акт двухстадийного роста цепи можно представить следующей схемой [12]



где P_n^* - растущая цепь; кат. – фрагмент катализатора, входящий в активный центр; М – молекула мономера; I, II – стадии координации и внедрения мономера, соответственно.

В зависимости от соотношения скоростей стадий I и II реакция роста цепи может иметь первый или нулевой порядок по мономеру. Рост полимерных молекул на АЦ происходит до тех пор, пока материальная цепь не обрывается. Наиболее типичен спонтанный обрыв цепи, который имеет место при переходе атома водорода этиленового звена, находящегося в β -положении относительно переходного металла, от углерода к металлу, а также передача цепи на мономер и/или алюминийалкил [1; 6; 12]. Скорость этих реакций достаточно мала, поэтому ММ ПЭ достигает нескольких миллионов.

Синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) может быть осуществлен в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов различного состава и строения [1-7; 9]. При этом большое значение имеет способ приготовления каталитического комплекса. В случае классической каталитической системы на основе алюминийорганического соединения (АОС) и четыреххлористого титана приготовление комплекса является отдельной технологической операцией, которая сводится к смешению умеренноконцентрированных растворов АОС и $TiCl_4$ в жидком углеводороде (например, н-гептане) и их последующему взаимодействию друг с другом в течение определенного времени при заданной температуре [1; 6]. Взаимодействие АОС и $TiCl_4$ сопровождается образованием нерастворимого в углеводородном растворителе продукта, что вызвано частичным восстановлением Ti^{4+} до трех-, двух- и менее валентного состояния. Степень восстановления титана зависит от восстанавливающей способности АОС и уменьшается в следующей последовательности:



В любом случае (независимо от вида АОС) активные центры сформированного комплекса в той или иной мере неоднородны, так как в их состав входит переходный металл разной степени окисления и с различным ли-

гандным окружением. Центрам с Ti^{4+} свойственны, вследствие большой электрофильности сильно окисленного титана, частые σ -гидридные переходы, что приводит к образованию значительного количества низкомолекулярных фракций полимера. Активные центры, содержащие Ti^{3+} , напротив, обеспечивают получение высокомолекулярных фракций ПЭ. На основании анализа кривых ММР показано [13-14], что при использовании классических каталитических систем могут формироваться и функционировать три-четыре типа активных центров, каждый из которых характеризуется определенным соотношением скоростей обрыва и роста макромолекулярных цепей. Все это способствует образованию полимера с высокой полидисперсностью. Кроме широкого ММР (до 20) серьезным недостатком классических катализаторов является также низкая активность, существенно ограничивающая области их практического применения. Величина активности тем ниже, чем выше степень восстановления титана.

В настоящее время для производства СВМПЭ и большинства стереорегулярных полиолефинов применяют, в основном, катализаторы на носителях, активность которых в десятки раз более высокая, чем у классических катализаторов Циглера-Натта [15]. В качестве носителей используют главным образом пористые соединения магния, такие, например, как $MgCl_2$, MgO , $Mg(OH)_2$, $Mg(OR)_2$, а также аморфную двуокись кремния и алюмосиликаты [1; 6; 16]. Твердый компонент катализатора получают обработкой носителя соединениями титана ($TiCl_4$) или ванадия ($VOCl_3$, VCl_3 и др.), которые сорбируются и прочно фиксируются на его поверхности [17]. Вторым компонентом каталитической системы служит обычно триэтил- или триизобутилалюминий. Стадии предварительного комплексообразования при этом не требуются. Твердый компонент катализатора и алюминийорганическое соединение подаются в реактор полимеризации отдельно или после краткого предварительного смешения. Процесс полимеризации этилена в присутствии катализаторов на носителях во многом зависит от химической природы носителя. В работе [18] проведено сопоставление катализаторов, полученных нанесением

TiCl₄ на оксид магния и алюмосиликат. Показано, что активность катализатора на MgO в 40 раз выше по сравнению с чистым TiCl₄, а на алюмосиликатном носителе – только в 3-4 раза, хотя удельная поверхность катализатора на Al₂O₃ • aSiO₂ в 6-8 раз больше, чем на MgO. Данное обстоятельство указывает на то, что носитель является не только подложкой, увеличивающей поверхность распределения титановой компоненты, но и участвует в действии каталитического комплекса. С помощью метода ЭПР установлено [18], что восстановление «активного» Ti⁴⁺ в менее «активный» Ti³⁺ происходит на катализаторе TiCl₄/MgO–Al(C₂H₅)₃ значительно медленнее, чем на катализаторе TiCl₄/Al₂O₃ • aSiO₂ – Al(C₂H₅)₃. Вследствие этого скорость полимеризации этилена на оксидмагниевого катализатора значительно выше, чем на алюмосиликатном и сохраняется постоянной в течение продолжительного промежутка времени (4-5 часов). ММР синтезируемого СВМПЭ оказывается при этом достаточно узким ($M_w / M_n \leq 5$). Другая причина, ответственная за высокую активность нанесенных титанмагниевого катализаторов, выявлена в работе [19]. С помощью метода обрыва растущей цепи этанолом, меченым тритием в ОН-группе, показано, что в случае использования катализатора TiCl₄/MgO, содержащего 0,6 % титана, активными являются 21-23 % всех атомов титана, в то время как в классических катализаторах Циглера-Натта только 0,5-5 %. Отмечается, впрочем, что при увеличении концентрации нанесенного на MgO титана с 0,6 до 2,75 % относительная мольная доля активного титана снижается примерно в три раза. Высказано предположение [18;19] о том, что удельная поверхность MgO недостаточна для размещения 2,75 % титана, значительная часть которого «блокирована» по-видимому в порах носителя.

Все сказанное свидетельствует в пользу того, что активность нанесенных катализаторов определяется их химической природой и составом, а также доступностью АЦ, зависящей, в свою очередь, от строения и удельной поверхности носителя. При этом большинство используемых носителей не является инертной подложкой, а входит в состав каталитических комплексов

в виде своеобразных сложных лигандов, способствующих повышению реакционной способности АЦ.

Известно [1; 6; 16], что нанесенные титанмагниевые катализаторы, наиболее часто применяемые в промышленном производстве СВМПЭ, проявляют максимальную активность в суспензионном режиме полимеризации [20], когда температура среды в реакторе ниже температуры растворения ПЭ в используемом углеводородном растворителе. Неизменно высокая активность катализатора достигается при этом постоянством его состава, оптимизацией параметров технологического процесса, а также чистотой и точностью дозировки всех компонентов реакционной смеси [6]. Примечательно, что концентрация нанесенного катализатора в реакционной смеси не превышает, как правило, десятых долей процента. Это требует защиты АЦ от дезактивации даже малым количеством примесей. Достаточный уровень защиты обеспечивается обычно избыточным мольным отношением Al:Ti, величина которого варьируется для различных типов и концентраций нанесенных титанмагневых катализаторов от 10 до 400.

Схема получения СВМПЭ в режиме суспензионной полимеризации этилена выглядит следующим образом [1; 6; 21-24]: из дозирующих мерников компоненты каталитической системы подаются в аппарат предварительного смешения или непосредственно в реактор. Туда же одновременно с твердым компонентом катализатора и АОС подается этилен и его растворитель (гептан). Готовый СВМПЭ выводится из реактора и поступает в виде суспензии полимерного порошка на центрифугу, в которой происходит отжим компонентов каталитической системы и основного объема углеводородного растворителя, а затем передается в вакуумную сушилку, где окончательно освобождается от растворителя. Процесс полимеризации протекает при давлении этилена в реакторе 0,05-1,0 Мн/м² (0,5-10 атм), температуре 30-90 °С, интенсивном перемешивании и охлаждении (теплосъеме). Степень превращения этилена достигает 98 %, а выход СВМПЭ в расчете на 1 г титана 20-2000 кг. Следует отметить, что при температуре полимеризации выше

90 °С происходит уменьшение растворимости этилена в углеводородном растворителе и соответствующее снижение скорости полимеризации. В то же время при достаточно больших давлениях этилена (≥ 3 атм) скорость полимеризации растет с температурой вплоть до 80 °С. Величина температуры сказывается и на ММ полимера. Вследствие того, что энергия активации реакции обрыва цепей превышает энергию активации их роста, с понижением температуры ММ ПЭ увеличивается [25]. В меньшей степени регулирование ММ полимера обеспечивается изменением таких параметров технологического процесса как давление этилена в реакторе и концентрация АОС.

Многолетний опыт, накопленный фирмами-производителями СВМПЭ, такими, например, как Ticona (Германия), DSM (Голландия), Mitsui Petrochemical (Япония), Nippon Petrochemical (Япония), Honeywell (США), свидетельствует о том, что за счет изменения природы и состава твердой части катализатора, концентрации и соотношения компонентов каталитической системы, а также параметров технологического процесса ММ полимера удается направленно варьировать в диапазоне от $0,5 \cdot 10^6$ до $(9-10) \cdot 10^6$. В России производство различных модификаций нанесенных титанмагниевого катализаторов организовано в ООО «Тинол» (г. Новосибирск). Установками по синтезу СВМПЭ располагают ОАО «Казаньоргсинтез» и ООО «Сибур-Томскнефтехим». Выпускаемый в опытно-промышленных масштабах полимер с торговым названием «Тинолен» имеет шесть базовых марок [26]: 1 – ММ $\leq 1 \cdot 10^6$; 2 – $(1,0 \cdot 10^6 - 2,2 \cdot 10^6)$; 3 – $(2,2 \cdot 10^6 - 4,0 \cdot 10^6)$; 4 – $(4,0 \cdot 10^6 - 5,0 \cdot 10^6)$; 5 – $(5,0 \cdot 10^6 - 7,3 \cdot 10^6)$; 6 – $(\geq 7,3 \cdot 10^6)$.

1.1.2. Молекулярное строение и структура СВМПЭ

Макромолекулы СВМПЭ, полученного с использованием нанесенных катализаторов, обладают линейным строением с существенно более низким, чем у стандартного полиэтилена низкого давления количеством боковых ответвлений и двойных связей [1; 27]. Содержание (CH_3) -групп и $(\text{C}=\text{C})$ -связей на 1000 атомов углерода не превышает в СВМПЭ 1,0 и 0,05, соответственно.

В то же время, из-за очень большой длины растет перепутанность полимерных цепей, вследствие чего их способность к кристаллизации несколько снижается [28]. Известно [29], что в режиме суспензионной полимеризации кристаллизация растущих цепей СВМПЭ происходит непосредственно в реакторе синтеза и приводит в отсутствие растягивающих напряжений к образованию кристаллитов на складчатых цепях. Складывание цепи осуществляется на участке, включающем 3-4 атома углерода, и не вносит больших нарушений в линейную часть макромолекулы. Большинство складок располагается на плоскостях параллельных граням кристалла. Толщина кристаллической пластины, почти равная длине складки макромолекулы, не постоянна и увеличивается по мере роста температуры в реакторе синтеза. Типичной особенностью кристаллитов СВМПЭ является их доменный характер, связанный с различной ориентацией плоскостей складывания при переходе от одной области кристаллита к другой [29].

Углеродные атомы макромолекулы СВМПЭ располагаются внутри кристаллических образований в конформации плоского транс-зигзага. При этом чаще всего реализуется орторомбическая пространственная решетка с параметрами элементарной ячейки: $a \simeq 0,740$ нм, $b \simeq 0,493$ нм, $c \simeq 0,253$ нм [29-31]. Из двух макромолекул, звенья которых относят к одной орторомбической ячейке, одна повернута относительно другой так, что угол между плоскостями их углеродных атомов составляет около 83° [31]. Сечение модели макромолекулы в плоскости перпендикулярной ее оси близко к круговому. При наличии одноосной ориентации и повышении температуры звенья полимерной цепи начинают совершать крутильные колебания вокруг оси макромолекулы и форма элементарной ячейки СВМПЭ приближается к гексагональной [31-34], которая наиболее удобна для упаковки цилиндрических частиц ($a \simeq 0,480$ нм; $c \simeq 0,245$ нм). В то же время совершенной гексагональной ячейки, как у *n*-парафинов, в ПЭ при высокой температуре не образуется. Именно по этой причине ее обычно обозначают как псевдогексагональную [31]. В случае механического воздействия на образующийся при синтезе по-

рошок СВМПЭ (деформации сдвига или сжатия) может происходить разворот молекулы ПЭ на 90° в плоскости «ab» и переход кристаллитов из орторомбической фазы в моноклинную [35]. Моноклинная фаза метастабильна и вновь превращается после отжига при $90-100^{\circ}\text{C}$ в более устойчивую орторомбическую. Элементарная ячейка кристаллитов СВМПЭ с моноклинной пространственной симметрией имеет следующие параметры: $a \simeq 0,809$ нм; $b \simeq 0,253$ нм; $c \simeq 0,479$ нм; $\beta \simeq 107,9^{\circ}$. Следует отметить, что кристаллиты с орторомбической, а также моноклинной ячейками ПЭ соответствуют истинным кристаллическим образованиям и характеризуются 3Д-дальним трансляционным порядком в расположении цепей и звеньев макромолекул, тогда как псевдогексагональная ячейка относится к промежуточной форме упорядоченности. Для нее характерен 2Д-дальний трансляционный порядок в упаковке центров цепей и 1Д-ближний позиционный порядок в направлении осей макромолекул [36]. Подобные мезоморфные структуры, называемые кондис-кристаллами или колончатými мезофазами, наблюдаются не только в образцах СВМПЭ, но и в других гибкоцепных высокомолекулярных соединениях [37; 38].

О строении некристаллической составляющей СВМПЭ, доля которой может достигать 50 %, сведений мало. Ряд данных свидетельствует о том, что неупорядоченные (аморфные) области полимера, заключенные между соседними кристаллитами на складчатых цепях, включают резкие регулярные складки полимерных цепей, примыкающие к торцам кристаллитов, а также длинные нерегулярные петли и концы макромолекул [39]. В большом количестве присутствуют также, так называемые, проходные цепи, которые представляют собой участки одной и той же макромолекулы, входящие одновременно в два или более соседних кристаллита [39; 40]. Основная доля цепей в неупорядоченных областях в той или иной мере изогнута (свернута). В то же время степень их упаковки оказывается достаточно высокой. Плотность аморфных участков в неориентированном ПЭ меньше плотности кристаллических образований только на 14-16 % [41; 42]. Предполагается, что и в

аморфных областях цепи сохраняют на небольших расстояниях взаимную параллельность, однако двумерная решетка центров цепей при этом отсутствует. В расположении макромолекул и звеньев присутствует лишь ближний порядок [43]. Ситуация несколько меняется, когда образующийся при синтезе полимер подвергается действию растягивающих напряжений, возникающих, например, вследствие полимеризации этилена внутри плотной, но проницаемой для мономера и АОС полимерной оболочки, сформировавшейся на начальном этапе синтеза вокруг частицы нанесенного на носитель катализатора. Деформация оболочки, вызванная ростом объема образующегося внутри нее полимера, характерна для двухосной вытяжки и приводит, как выясняется [35], к выпрямлению части проходных цепей в межкристаллитных прослойках и формированию фибрилл, являющихся основной морфологической формой ориентационного надмолекулярного порядка [44]. В работах [45-48] показано, что аморфная фаза фибриллярных образований ПЭ гетерогенна и включает в себя две различные компоненты. Первая – истинно аморфная компонента изотропна и близка по строению к переохлажденному расплаву ПЭ. Наличие второй, именуемой переходной, обусловлено торцевым разрыхлением кристаллитов проходными цепями, которые имеют почти столь же высокую степень ориентации в направлении оси фибрилл как в кристаллитах, но не обладают из-за наличия дефектов упаковки дальним порядком в расположении звеньев. Отмечается [49], что с повышением ММ ПЭ проходные цепи начинают перепутываться, вследствие чего дефектность переходной компоненты еще более возрастает.

1.1.3. Морфология и строение реакторных порошков СВМПЭ

Разнообразие каталитических систем и режимов синтеза СВМПЭ приводит к получению реакторных порошков с существенно отличающимися друг от друга типами надмолекулярных образований [50-56].

Морфология и надмолекулярная структура порошков СВМПЭ, полученных методом суспензионной полимеризации этилена на различных гете-

рогенных катализаторах Циглера-Натта, изучена в работе [57]. Показано, что частицы СВМПЭ, синтезированного с применением малоактивного классического катализатора $TiCl_4$ без носителя, состоят из глобул с тонкой пластинчатой структурой. Это соответствует мнению о том, что низкая скорость полимеризации этилена способствует формированию глобулярной морфологии, основой которой являются структурные образования, состоящие из кристаллитов на складчатых цепях [58].

Совершенно иным строением обладают порошки СВМПЭ, синтезированные на катализаторе $TiCl_4$, нанесенном на ксерогель кремниевой кислоты $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Морфология частиц порошка имеет в этом случае вид сетки, узлами которой являются мелкие глобулы, соединенные друг с другом большим количеством протяженных фибрилл, ориентированных по радиусу к узлу. Подобного рода морфология, обнаруженная также в работе [59], обусловлена появлением напряжений, возникающих при растяжении (раздувании) полимерной оболочки, сформировавшейся на поверхности частицы катализатора и продолжающей увеличиваться в объеме, а также растрескиваться и отслаиваться от носителя, с повышением степени полимеризации этилена [35]. Упаковка макромолекул в образцах СВМПЭ с сетчатой морфологией не одинакова. Если в фибриллах присутствуют структурные образования, сформированные из выпрямленных сегментов цепей, то основу узлов сетки (то есть глобул) составляют макромолекулы со складчатыми цепями.

Еще одна каталитическая система, размещенная на носителе из хлорида магния $TiCl_3 \cdot 0,3AlCl_3 / MgCl_2$, генерирует, в основном, спиральные (червеподобные) структуры. Порошки с морфологией такого типа образуются обычно в том случае, когда синтез проводится при повышенной температуре, а используемый катализатор имеет высокую активность и множество активных центров, на которых происходит полимеризация этилена, расположены близко один к другому [58; 60]. Материальный рост образующихся при этом структур ограничивается пространством, прилегающим к соседним активным центрам и происходит в направлении, перпендикулярном поверхности носи-

теля, вплоть до обрыва растущих цепей. После обрыва цепей внутренние напряжения, действующие в процессе полимеризации и кристаллизации, релаксируют и длинные пучки макромолекул принимают скрученную спиралевидную форму [58]. Основным структурным элементом в порошках со спиральной морфологией являются кристаллиты на складчатых цепях [57].

Интересная информация о строении реакторных порошков СВМПЭ с наиболее распространенной сетчатой морфологией представлена в работе [61]. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что частицы порошка, полученного на активных нанесенных катализаторах Циглера-Натта при значениях температур синтеза от 20 до 90 °С и давлении этилена 11 атм, состоят из глобул и связывающих их фибрилл. Количество и размеры фибрилл (не только продольные, но и поперечные) значительно возрастают по мере повышения температуры. Особую ценность проведенному исследованию придает изучение строения аморфной составляющей порошков, которое основано на анализе продуктов их мягкого травления дымящей азотной кислотой. Указывается, что в отличие от традиционного высокотемпературного травления при 70 °С мягкое травление кислотой, осуществляемое при комнатной температуре, приводит к селективному окислению и удалению только аморфных областей СВМПЭ, включая перегибы цепей в складках ламелярных кристаллов [62]. Для полного завершения процесса мягкого травления требуется около 2 лет. Обнаружено, что первыми, вследствие повышенной для кислоты доступности, разрушаются аморфные области вытянутых фибрилл и лишь после этого оставшаяся часть аморфной фазы. При этом травление аморфной фазы происходит тем интенсивнее, чем выше температура синтеза СВМПЭ.

На основании этого факта делается вывод о том, что плотность аморфных регионов, определяющая скорость проникновения в них кислоты, зависит от температуры полимеризации. Аморфные области порошков, полученных при высокой температуре синтеза, имеют по-видимому рыхлую петлеобразную упаковку цепей. Причину указанного явления связывают с повы-

шением интенсивности взаимной диффузии сегментов растущих цепей перед началом их кристаллизации.

1.1.4. Факторы, способствующие переработке прессованных порошков СВМПЭ в высокоориентированные пленки

Кроме отличий в динамике мягкого травления дымящей азотной кислотой [61] плотность переплетений (перепутываний) цепей в аморфной фазе СВМПЭ косвенно оценивается по способности лент, спрессованных из образцов полимера с различной предысторией к ориентационному вытягиванию. Правомерность такого подхода подтверждена многочисленными экспериментальными исследованиями [63-71]. Хорошо известно, что монокристаллические маты, полученные осаждением из разбавленных растворов СВМПЭ, обладают весьма низкой плотностью перепутывания цепей в аморфной фазе. Именно это обстоятельство предопределяет способность лент (пленок), спрессованных из монокристаллических матов при температуре более низкой, чем температура плавления ПЭ, к ориентационному сверхвытягиванию до кратности $\lambda > 300$. Модуль упругости таких супервытянутых пленок достигает 220 ГПа, что достаточно близко к величине теоретического модуля ПЭ (250 ГПа), определенного по данным рентгеноструктурного анализа [72]. В отличие от монокристаллов пленки, сформированные из расплава СВМПЭ при температуре около 180 °С, имеют очень высокую перепутанность цепей в аморфных областях. Кратность их ориентационного вытягивания (λ) по этой причине крайне низкая. Указывается, например [57], что пленки, полученные из расплава порошка с фибриллярной (сетчатой) морфологией способны вытягиваться лишь до $\lambda = 4,3$. Прочность и модуль упругости столь слабо вытянутых пленок не превышают 0,25 и 2 ГПа, соответственно. Порошки СВМПЭ, спрессованные в ленты при температуре на 10 °С менее высокой, чем температура их плавления, занимают по способности к термовытягиванию положение промежуточное между матами монокристаллов и пленками из расплава. При этом выясняется [61], что для лент из по-

рошков с сетчатой (фибрилярной) морфологией, синтезированных при 20 и 90 °С, предельные кратности вытягивания существенно отличаются друг от друга и составляют 85 и 55, соответственно. По мере роста кратности вытягивания упруго-прочностные показатели образцов увеличиваются. У лент вытянутых до $\lambda = 85$ величина модуля упругости достигает 110 ГПа, а прочность при растяжении 1,5 ГПа. На основании вышеизложенного, а также данных по травлению СВМПЭ дымящей азотной кислотой [61] правомерно предполагать, что способность спрессованных порошков к ориентационному вытягиванию и упрочнению определяется (лимитируется) количеством переплетений молекулярных цепей в аморфной фазе. У порошков с ярко выраженной фибриллярной морфологией, полученных при высокой температуре синтеза, плотность перепутывания цепей большая, а склонность к термовытягиванию низкая.

Способность реакторных порошков к ориентационному вытягиванию в зависимости не только от температуры, но и от других переменных параметров процесса синтеза СВМПЭ исследована в работе [73]. Кроме температуры изучено влияние скорости полимеризации, давления этилена в реакторе и молекулярной массы образцов. Синтез СВМПЭ был осуществлен методом суспензионной полимеризации этилена в гексане в диапазоне температур 20÷90 °С и давлении мономера 1÷11 атм с использованием нанесенного катализатора Циглера-Натта, активность которого удовлетворяет требованиям современного промышленного производства. ММ синтезированного полимера регулировалась в некоторых случаях добавлением небольших количеств обрывающего цепь газообразного водорода. Высушенные от гексана реакторные порошки нагревались до 130 °С и прессовались в листы под давлением 120 атм. Вырезанные из листа полоски подвергались двухстадийному вытягиванию: вначале твердофазной соэкструзией с ПЭ высокой плотности при 110 °С до $\lambda = 5$, а затем в воздушной печи при 135 °С до обрыва. Предельная кратность вытягивания рассчитывалась как произведение кратностей на 1 и 2-ой стадиях. Установлено, что по мере роста температуры полимеризации от

20 до 90 °С и неизменном давлении мономера в реакторе синтеза (11 атм) величина ММ СВМПЭ снижается с $8,1 \cdot 10^6$ до $1,6 \cdot 10^6$. При этом ленты, спрессованные из образцов с $ММ = (1,6 \div 3,0) \cdot 10^6$ удается вытянуть до $\lambda > 50$. В случае использования полимера с $ММ > 3,0 \cdot 10^6$ способность к вытягиванию резко падает. Полученный результат указывает на наличие оптимального для вытягивания диапазона ММ. Известно, впрочем, что способность СВМПЭ к вытягиванию зависит не только от ММ, но и от морфологии реакторного порошка, которая регулируется условиями полимеризации этилена [58; 61]. Для того, чтобы исключить влияние степени полимеризации и оценить воздействие других параметров синтеза авторами работы [73] были использованы образцы полимера с оптимальными для вытягивания значениями ММ (от $2,0 \cdot 10^6$ до $2,8 \cdot 10^6$). Величина ММ образцов, синтез которых осуществлялся при различных температурах и давлениях мономера в реакторе, контролировалась добавлением водорода. Показано, что с увеличением температуры и давления скорость полимеризации этилена, выраженная как выход СВМПЭ в граммах на 1 ммоль переходного металла (ПМ) катализатора за 1 час, возрастает, а предельные значения кратностей вытягивания и упруго-прочностных свойств вытянутых образцов существенно уменьшаются. Полученные результаты подтверждают мнение Смита с сотр. [64] о том, что разработка большинства современных катализаторов, направленная в основном на повышение их активности (то есть на достижение высокого выхода полимера при относительно высоких значениях температуры и давления), приводит к получению СВМПЭ с плохой перерабатываемостью и низкой кратностью вытягивания.

Особую привлекательность работе [73] придает то, что влияние температуры и давления этилена на способность реакторных порошков к ориентационному вытягиванию изучено отдельно друг от друга. Оказывается, что у порошков с примерно одинаковой ММ ($\sim 2,6 \cdot 10^6$) предельная кратность вытягивания увеличивается более заметно в случае снижения давления этилена в реакторе, а не температуры синтеза СВМПЭ. Установлено, например, что

при постоянной величине давления $P = 11$ атм кратность вытягивания спрессованных из порошка лент повышается по мере снижения температуры полимеризации с 80 до 20 °С только в 1,45 раз (с 50 до 73). В то же время при постоянной температуре синтеза $T = 60$ °С уменьшение P с 11 до 1 атм обеспечивает рост кратности вытягивания почти в 2,5 раза (с 50 до 124). В случае $T = 60$ °С, $P = 1$ атм ($T/P = 60/1$) с одной стороны и $T = 20$ °С, $P = 11$ атм ($T/P = 20/11$) с другой скорости полимеризации этилена примерно одинаковы (~ 350 гПЭ/моль·ПМ·час). Однако кратность вытягивания порошка, полученного при $T/P = 60/1$ в 1,7 раз выше, чем при $T/P = 20/11$ (124 и 73, соответственно). Рост кратности вытягивания (λ) способствует увеличению упругопрочностных показателей. У порошка синтезированного при $T/P = 60/1$ и вытянутого до $\lambda = 124$ величина прочности и модуля упругости достигает 1,6 и 144 ГПа, соответственно, в то время как у порошка полученного при $T/P = 20/11$ и вытянутого до $\lambda = 73$ лишь 0,92 и 90 ГПа. Столь значительные различия в значениях λ и упругопрочностных свойствах вытянутых порошков обусловлены по-видимому морфологией исходного СВМПЭ, которая зарождается при полимеризации. Главное отличие между условиями полимеризации при $T/P = 60/1$ и 20/11 это концентрация этилена в растворителе (гексане), которая в первом случае составляет лишь 1/70 от второй. Важно и то, что при повышенной температуре синтеза $T = 60$ °С количество активных центров на единице площади поверхности используемого катализатора существенно больше и они расположены плотнее друг к другу, чем при $T = 20$ °С. Оба указанных отличия, в сочетании с равенством суммарных скоростей полимеризации при $T/P = 60/1$ и 20/11, дают возможность предположить, что скорость роста полимерной цепи в каждой отдельной каталитической ячейке (активном центре) будет ниже для $T/P = 60/1$, чем для $T/P = 20/11$. Следует также учитывать, что синтез реакторных порошков СВМПЭ сопровождается их кристаллизацией, которая начинается после того, как длина растущей макромолекулы достигнет некоторой критической величины достаточной для образования зародыша кристаллита на складчатых цепях. Поскольку размер

складки кристаллита с ростом температуры повышается критическая длина растущей цепи будет при $T = 60^{\circ}\text{C}$ более высокой, чем при $T = 20^{\circ}\text{C}$. Это обстоятельство, а также различия в скоростях роста отдельных цепей указывают на то, что процесс кристаллизации идет, похоже, гораздо медленней для $T/P = 60/1$, чем для $T/P = 20/11$, давая в первом случае менее перепутанную структуру реакторного порошка, способствующую его последующему ориентационному вытягиванию до высоких значений кратности.

Представленные в работах [57; 61; 73] данные убедительно свидетельствуют о том, что получение ориентированных СВМПЭ материалов, основанное на твердофазном вытягивании спрессованных из реакторного порошка лент, испытывает сильное влияние активности катализатора, температуры синтеза, давления мономера и ММ полимерного образца. Снижение скорости полимеризации и оптимизация ММ дает СВМПЭ с улучшенной способностью к ориентационному вытягиванию. При одной и той же скорости полимеризации склонность спрессованного порошка к вытягиванию и упрочнению увеличивается более существенно в случае снижения давления мономера, а не температуры синтеза, отражая характеристическое влияние каждой из этих переменных на морфологию СВМПЭ и плотность переплетений (перепутываний) цепей в аморфной фазе полимера.

В дополнение к сказанному отметим, что метод твердофазного вытягивания лент, спрессованных из реакторных порошков СВМПЭ, широкого практического применения до настоящего времени не имеет. Причины этого обусловлены, по-видимому, сложностями аппаратного оформления процесса, а также не очень высокой прочностью ($\leq 1,6$ ГПа) готового, полностью вытянутого материала. Значительно более высокий уровень прочностных показателей может быть достигнут при использовании метода гель-технологии, одной из основных стадий которого является перевод порошка СВМПЭ в состояние полуразбавленного прядильного раствора. Предполагается [74], что горячее растворение СВМПЭ обеспечивает существенное снижение плотности перепутывания макромолекул, способствуя формированию в охлажден-

ном геле регулярной складчатой структуры кристаллитов и более редкой, в сравнении с порошками, сетки межкристаллитных связей. Именно из-за особенностей своего строения гели и ксерогели СВМПЭ удается подвергнуть многократному ориентационному вытягиванию, приводящему к получению высокопрочного продукта [74-76]. В свете изложенного мнение авторов работ [57; 61] о том, что в процессе перехода СВМПЭ→раствор→гель память о строении исходного реакторного порошка в той или иной мере подавляется, следует признать вполне правомерным. В то же время говорить о полном уничтожении «эффекта памяти» по-видимому недопустимо. В некоторых работах [77-82], относящихся к проблемам переработки СВМПЭ по методу гель-технологии, отмечается, что параметры технологического процесса и прочностные показатели готового продукта обнаруживают зависимость от строения, свойств и ММ исходного полимера. К сожалению, систематизированное изложение этого весьма важного вопроса в литературе отсутствует.

1.2. Схема получения высокопрочного волокна из СВМПЭ по методу гель-технологии

Способ получения волокна из СВМПЭ по методу гель-технологии был разработан в 80-х годах 20-го века в Голландии. В научных публикациях А. Пеннингса [83-84], П. Смита и П. Лемстры [85-86] впервые сообщалось о создании лабораторных образцов с прочностью при растяжении 3,0 ГПа (~ 300 сН/текс) и начальным модулем упругости 120 ГПа (~ 12000 сН/текс). Достигнутый уровень прочностных показателей позволил отнести волокно из СВМПЭ к категории высокопрочных высокомодульных материалов. В связи с наличием у полученного волокна не только высокой удельной прочности (т.е. прочности, отнесенной к плотности образца), но и комплекса других ценных свойств, отсутствующих у материалов иной природы, в ряде стран (Голландия, США, Япония) достаточно быстро (в течение 10-15 лет) был организован его промышленный выпуск. Это было сделано несмотря на сложность технологического процесса и необходимость больших капиталовложе-

ний, сопоставимых с созданием производств п-арамидного волокна идентичной мощности. В настоящее время (2010 г.) объем промышленного выпуска волокна из СВМПЭ составляет около 12 тыс. тонн/год и имеет устойчивую тенденцию к росту (13-15 % в год). У различных промышленных марок волокна уровень прочности колеблется от 240 до 350 сН/текс, а модуля упругости от 7000 до 13000 сН/текс. В лабораторных условиях удалось получить образцы с прочностью более 700 сН/текс [87-89] и модулем упругости близком к теоретическому – 22000 сН/текс [90].

Несмотря на разнообразие предложенных и реализованных вариантов технологического и аппаратного оформления процесса общая схема получения волокна из СВМПЭ по методу гель-технологии включает несколько принципиальных (базовых) стадий:

- 1) растворение реакторного порошка СВМПЭ в углеводородном растворителе при повышенной температуре и перемешивании;
- 2) продавливание полученного раствора через фильеру с последующим резким охлаждением горячих прядильных струй в приемной ванне, что приводит к фазовому разделению системы и образованию «мокрого» гель-волокна;
- 3) ориентационное термовытягивание «мокрого» гель-волокна или сухой нити (ксерогеля) до высоких значений кратности растяжения.

Условия проведения каждой из перечисленных стадий и свойства полученных при этом полупродуктов оказывают существенное влияние на качество готового волокна. Это обстоятельство предполагает рассмотрение всех указанных стадий с достаточной для предварительного ознакомления подробностью.

1.3. Растворение реакторных порошков СВМПЭ

1.3.1. Процесс растворения

В качестве растворителей СВМПЭ могут использоваться декалин, ксилол, минеральные масла парафинового или нафтенного типа, жидкие и

твердые парафины, керосиновые фракции нефти и другие углеводороды, параметры растворимости которых близки к параметру растворимости ПЭ – $7,9-8,2 \text{ (кал/см}^3\text{)}^{-0,5}$ [91-102]. С целью оптимизации процесса растворения предлагается применять даже смеси растворителей [103]. Рекомендуемая концентрация прядильного раствора варьируется в зависимости от ММ полимера и требуемых свойств готового волокна от 0,5 до 20 % [104-107]. Примечательно, что при комнатной температуре ни в одном из известных растворителей СВМПЭ не растворяется. Это обусловлено низкой сегментальной подвижностью его макромолекул, основная доля которых входит в состав трехмерноупорядоченных структурных образований. На стадии смешения компонентов будущего раствора растворитель лишь проникает в открытые поры полимерного порошка за счет сил капиллярного взаимодействия [108; 109]. Чем более развита поверхность и меньше размер частиц порошка, тем значительно больше удельный объем сорбируемой жидкости [79; 81; 110-112].

Процесс растворения СВМПЭ начинается только после нагрева суспензии порошка в растворителе до температуры более высокой, чем температура плавления полимера. В результате плавления и перехода в состояние высоковязкой эластичной эмульсии подвижность макромолекул СВМПЭ резко возрастает. Сегменты макроцепей начинают обмениваться местами с молекулами растворителя, что приводит к более или менее глубокому проникновению растворителя в полимер. Поверхность каждой частицы полимерного порошка при этом набухает, формируя наружный слой вязкого концентрированного раствора [113]. Из-за высокой вязкости поверхностного слоя дальнейшая диффузия растворителя внутрь объема полимера протекает медленно. К тому же набухшие частицы обладают клейкостью и образуют при столкновении друг с другом устойчивые агломераты [114]. Скорость растворения полимера в этом случае еще более снижается. С целью разбавления наружного слоя концентрированного раствора до более низкой концентрации применяют различные размешивающие и растирающие устройства типа двухшнековых экструдеров, смесителей Хенкеля и др. [114-118], ко-

торые обеспечивают развитие поверхности агломератов частиц путем их растяжения в тонкие пленки, а также срыв поверхностного слоя набухшего полимера конвекционными потоками растворителя. Действие указанного механизма, основанного на обновлении поверхности полимера, способствует последовательному формированию и срыву все новых и новых набухших слоев вплоть до образования вначале неравновесного, а затем и гомогенного раствора. Важную роль в процессе растворения полимера играет реологическое поведение концентрированного раствора [119], для которого характерно наличие резко выраженной зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига или градиента скорости. Выше некоторой критической величины градиента скорости (скорости вращения размешивающего устройства) эффективная вязкость системы значительно снижается, что способствует быстрому развитию поверхности растворяемых ингредиентов, а в итоге диффузионному выравниванию концентраций. До достижения этой критической величины повышение числа оборотов размешивающего устройства оказывается малоэффективным.

Температурные пределы процесса растворения СВМПЭ ограничены, с одной стороны, температурами начала термического разложения полимера (~ 240 °С) и кипения растворителя, с другой – температурой фазового разделения раствора [120]. Главное требование – растворитель должен быть нелетучим при температуре растворения. Это необходимо для того, чтобы поддерживать постоянство концентрации полимера в растворе и предотвратить неравномерное распределение жидкости в формируемом волокне.

Растворение ПЭ сопровождается термофлуктуационным разрывом напряженных связей макромолекул [121]. Степень деструкции увеличивается по мере роста температуры, длительности растворения, интенсивности перемешивания и повышения ММ полимера. Снижение ММ может быть настолько значительным, что получение высокопрочных волокон становится невозможным. Для подавления деструкционных процессов раствор полимера рекомендуется готовить в атмосфере инертного газа и в присутствии термоста-

билизатора [41; 122]. Целесообразно также осуществлять предварительное вакуумирование суспензии порошка СВМПЭ в растворителе для удаления кислорода [95].

1.3.2. Свойства растворов

Вследствие перекрывания координационных сфер соседних молекул в расплаве и растворах гибкоцепных полимеров присутствует сетка молекулярных зацеплений [123], которая представляет собой особый тип межмолекулярного взаимодействия, влияющий в основном на крупномасштабные движения полимерных цепей и, соответственно, на долговременную границу релаксационного спектра. Различают «пойманные» и короткоживущие зацепления [124-125]. Первые, подобные узлам нитей, довольно редки и не могут быть распутаны без разрушения макромолекул. Вторые, образованные силой притяжения сегментов соседних цепей, встречаются значительно чаще и распутываются либо внешним усилием, либо тепловым движением. Под действием тепловой энергии короткоживущие зацепления флуктуируют, поэтому сетка называется флуктуационной.

Количество зацеплений в растворе снижается по мере уменьшения объемной концентрации полимера. Начиная с некоторой критической концентрации ($C_{кр}$) координационные сферы (молекулярные клубки) соседних макромолекул перестают перекрываться, и число зацеплений становится равным нулю. Величина $C_{кр}$ определяется из условия заполнения всего объема системы неперекрывающимися клубками [126]

$$C_{кр} = (V / D_c^3) \cdot (M / m), \quad (1.1)$$

где V – объем мономерного звена, D_c – диаметр молекулярного клубка, M – молекулярная масса полимера, m – масса мономерного звена.

Диаметр молекулярного клубка (среднеквадратичное расстояние между концами цепи) может быть определен из соотношения [127]

$$\langle D_c^2 \rangle^{1/2} = (L \cdot A_c)^{1/2}, \quad (1.2)$$

где L – контурная длина макромолекулы, A_c – сегмент Куна в данном растворителе при данной температуре.

В прядильных растворах СВМПЭ концентрация полимера (C) всегда выше критической. В этом случае клубки перекрываются и молекулярная масса участка цепи между соседними зацеплениями M_s связана с аналогичной величиной для расплава M_m следующим соотношением [128]

$$M_s = M_m / C^\alpha, \quad (1.3)$$

где α – 1,0-1,3 (при Θ -условиях $\alpha = 2,0$). Обычно принимается $\alpha = 1,25$; M_m , согласно данным работы [129], равна 1900.

Наличие сетки молекулярных зацеплений подтверждено реологическими методами исследования. Показано [130-132], что растворы СВМПЭ в декалине или парафиновом масле можно отнести к ньютоновским жидкостям лишь при концентрациях полимера $C < 0,2$ %. В области более высоких концентраций растворы являются «структурированными», что проявляется в их вязкоупругом поведении. При этом структурирование не является следствием неполного растворения полимера, а определяется наличием развитой сетки межмолекулярных контактов. Об этом свидетельствует существование предела текучести в области низких скоростей сдвига, большие величины входных поправок при истечении раствора из отверстия капиллярного вискозиметра и весьма значительное разбухание струи экструдата на выходе из капилляра. С ростом концентрации и молекулярной массы растворенного полимера, а также интенсификацией процесса перемешивания раствора обозначенные эффекты усугубляются, что вызвано, по мнению авторов работы [133], не только увеличением числа зацеплений макроцепей, но и созданием устойчивых молекулярных образований (ассоциатов) с большими временами релаксации.

Влияние перемешивания на строение низкоконцентрированных растворов СВМПЭ в декалине рассмотрено в работе [134]. Растворы полимера с концентрацией 0,2-0,6 % загружались в кольцевой зазор ротационного вискозиметра, термостатировались при температуре от 120 до 140 °С и перемешивались.

вались в течение 2-х минут за счет вращения ротора. Изменение вязкости раствора регистрировалось во времени. Обнаружено, что на начальном этапе перемешивания вязкость раствора несколько увеличивается, а затем выходит на постоянный уровень. Сколь-нибудь заметных изменений в строении раствора при этом не происходит. После его охлаждения образуется не монолитный гель, а мутная суспензия слабо связанных между собой кристаллов. В ходе дальнейшего перемешивания величина вязкости изменяется экстремально: вначале повышается, а затем снижается. Установлено, что при вязкости близкой к максимальному значению низкоконцентрированный раствор, подвергаемый достаточно сильной сдвиговой деформации, становится «структурированным» и переходит после охлаждения в состояние геля, обладающего морфологией типа «шиш-кебаб» [120]. Причиной указанного эффекта является, как установлено в работе [135], сорбция цепей полимера на внутренней поверхности неподвижного цилиндра и наружной поверхности вращающегося ротора. В процессе сорбции частично распрямленные макромолекулы СВМПЭ образуют устойчивые ассоциаты и переплетаются друг с другом, формируя сетчатый слой, который растет поперек кольцевого зазора вискозиметра. Все это способствует повышению напряжения сдвига и соответствующему увеличению вязкости системы. В итоге величина напряжения, действующего на сорбированный сетчатый слой, становится настолько высокой, что приводит к его разрушению на отдельные не связанные между собой частицы, которые равномерно распределяются по объему кольцевого зазора вискозиметра. Вследствие распада сетчатого слоя вязкость системы вначале снижается, а затем остается неизменной. Примечательно, что строение сетчатого слоя и частиц, образовавшихся после его разрушения, выглядит одинаковым. Система, полученная на завершающих стадиях перемешивания, не теряет способности переходить при охлаждении в состояние геля. Важно и то, что кроме способности к гелеобразованию частицы сетчатого слоя, состоящие из ассоциатов частично выпрямленных и переплетенных друг с другом цепей, обладают высокой термической стабильностью. Выясняется, напри-

мер [134], что для полного уничтожения сетчатых ассоциатов, образовавшихся в течение нескольких десятков секунд при 124 °С, требуется 45 минут выдержки без перемешивания при 150 °С или же целых 5 часов при 120 °С. Если продолжительность выдержки в стационарных условиях сокращать, то распадаются только наименее стабильные ассоциаты цепей с малым числом переплетений.

Следует подчеркнуть, что явление «структурирования» низкоконцентрированных растворов полностью распространяется и на полуразбавленные растворы, которые образуются при растворении реакторных порошков СВМПЭ и используются в процессе формования нитей по методу гелевой технологии. При этом наличие в производственных растворах устойчивых сетчатых ассоциатов крайне нежелательно, так как отрицательно сказывается на стабильности истечения прядильных струй из отверстий фильеры и способности сформованной нити к ориентационному вытягиванию. Способы борьбы с обозначенным явлением рассмотрены в литературе крайне скупно. Отмечается [134; 136], что уничтожение ассоциатов может быть достигнуто увеличением продолжительности термостатирования прядильных растворов, а подавление их образования ростом температуры растворения СВМПЭ.

1.4. Формование гель-волокна

1.4.1. Течение раствора СВМПЭ через отверстия фильеры

Процесс формования гель-нити начинается с продавливания раствора СВМПЭ через отверстия многодырочной фильеры и образования прядильных струй [137; 138]. Блок формования, установленный после устройства для растворения полимера, включает в себя трубопроводы для распределения раствора по рабочим местам (фильерным комплектам), индивидуальные насосы шестеренного типа для дозирования потока на каждое рабочее место, фильтры для очистки раствора от твердых примесей (в том числе от остатков катализатора в СВМПЭ) и фильеры [139; 140]. Для точного дозирования рас-

твор на фильеры перед шестеренными насосами поддерживается избыточное давление.

Течение раствора через отверстия фильеры осложняется его высокой вязкостью и эластичностью [130-132]. Величина вязкости, сильно зависящая от концентрации раствора, ММ полимера и температуры, может изменяться в интервале значений от 100 до 20000 Па·с [132; 133; 145]. При этом по мере увеличения скорости или напряжения сдвига величина вязкости сильно снижается. Отношение наибольшей ньютоновской вязкости к наименьшей достигает 250 [130]. Столь существенное проявление эластичности приводит к тому, что на входе раствора в каналы цилиндрических отверстий фильеры образуется естественный конус с углом 30-40° [41; 141]. Остальное пространство – «мертвая зона», в которой раствор может только циркулировать. Вследствие этого возникает эластическая турбулентность потока [142], приводящая к искажению формы прядильных струй. Для снижения входных потерь и создания более равномерного поля сил вход в цилиндрические каналы фильеры выполняется обычно в форме конуса с углом ~ 30°. При переходе от конуса к цилиндрической части отверстия профиль скоростей потока также начинает изменяться (перестраиваться). Из-за сдвиговой деформации, вызванной трением раствора о поверхность капилляра, происходит накопление упругой энергии, которая за короткий период течения раствора в канале фильеры полностью рассеяться не успевает. Возникающие в этом случае нормальные напряжения способствуют тому, что диаметр струи, выходящей из отверстия фильеры, становится в некоторых случаях в 3-4 раза больше диаметра самого отверстия [130]. Расширение струи явление нежелательное, так как делает процесс струеобразования менее устойчивым. При большом расширении возможным становится растекание прядильной жидкости по поверхности фильеры, что приводит к появлению наплывов и даже обрывам формирующегося волокна. Частичное подавление расширения струи достигается увеличением диаметра (D) и длины (L) капилляров фильеры. Именно по этой причине для формования растворов СВМПЭ обычно применяют филье-

ры с большим диаметром отверстий (0,5-0,7 мм) и отношение L/D не менее 5 [143; 144]. Повышению стабильности струеобразования способствует также рост температуры и снижение скорости сдвига раствора, продавливаемого через отверстия фильеры, так как в этом случае реологическое поведение прядильной жидкости меньше изменяется под влиянием различных факторов. Верхний предел температуры формования определяется термической устойчивостью полимера и температурой кипения растворителя [105; 145].

Формование растворов СВМПЭ заметно осложняется адсорбция длинноцепных молекул внутренней поверхностью капилляров фильеры [146]. Складывается ситуация, когда один участок макромолекулы, прилегающий к поверхности капилляра, передвигается медленно, а другой, вовлеченный в общий поток движения, значительно быстрее. В результате в вязкоэластичном растворе появляются упругие деформации, способствующие возникновению эластической турбулентности. Нарушения регулярности течения и струеобразования могут проявляться даже при малых значениях критерия Рейнольдса (~ 1). Существует несколько способов борьбы с явлением адсорбции:

1. Введение в прядильный раствор широко применяемого смазочного материала – стеарата алюминия, который адсорбируется на внутренней поверхности капилляров и предотвращает таким образом адсорбцию макромолекул СВМПЭ [91; 147]. При содержании в растворе около 1 % стеарата алюминия эластическая турбулентность потока подавляется и скорость продавливания прядильной жидкости через отверстия фильеры может быть увеличена до 150 м/мин и более [148].
2. Повышение температуры формования до 180-200 °С приводит к уменьшению адсорбции макромолекул и более быстрой релаксации возникающих при течении раствора напряжений [149].
3. Применение сравнительно низких (1-2 м/мин) или наоборот весьма высоких (~ 100 м/мин) скоростей течения раствора в капиллярах. В первом случае достигается релаксация значительной доли упругих напря-

жений, во втором – макромолекулы не успевают адсорбироваться, вследствие малого времени пребывания в каналах фильеры [149].

Необходимо, впрочем, учитывать, что каждый из перечисленных способов имеет свои специфические недостатки. Добавление в прядильный раствор стеарата алюминия препятствует упаковке цепей ПЭ при ориентационном вытягивании и сопровождается некоторой потерей прочности готового продукта [146; 150]. Повышение температуры способствует усилению процессов деструкции, следствием которых является потеря полимером ММ и увеличение степени длинноцепного ветвления [151]. Чрезмерно высокие скорости истечения прядильных струй, а следовательно и высокие скорости сдвиговой деформации раствора в каналах фильеры приводят к нарушению стабильности струеобразования. Все сказанное свидетельствует о том, что преобразование раствора СВМПЭ в прядильные струи процесс достаточно сложный, требующий подбора оптимального сочетания технологических параметров и отработанного аппаратного оформления.

1.4.2. Процесс гелеобразования

Струи горячего раствора СВМПЭ, истекающие из отверстий фильеры, проходят тонкую воздушную прослойку [122; 152] и поступают в ванну с «холодной» жидкостью, в качестве которой предлагается использовать воду [152], жидкие углеводороды [153] или растворитель СВМПЭ [154]. В результате охлаждения до температуры ниже температуры кристаллизации ПЭ жидкие прядильные струи претерпевают фазовый распад и переходят в состояние эластичного твердого тела – геля, удерживающего в своем объеме большое количество растворителя. Сформованная таким образом гель-нить выводится из ванны охлаждения и подается на вращающиеся галеты приемного устройства. Принципиальным отличием метода гель-формования СВМПЭ от других растворных способов формования химических волокон является то, что превращение струй прядильного раствора в твердую нить происходит не за счет испарения растворителя или замены его осадителем, а

исключительно вследствие кристаллизации ПЭ. При этом кристаллизация из разбавленных и слабоконцентрированных (полуразбавленных) растворов происходит по разному.

Известно [30; 44], что в условиях изотермической кристаллизации линейного ПЭ из очень разбавленных растворов образуется не связный гель, а отдельные пластинчатые кристаллы – ламели, имеющие складчатую упаковку полимерных цепей. Складывание цепей происходит вдоль растущих граней кристалла таким образом, что направление складки на разных гранях кристаллической пластины оказывается различным [44; 155]. Пластина состоит из различных секторов – доменов, которые обладают разными физическими свойствами: они могут плавиться при различной температуре и проявлять различное поведение при деформировании. Толщина ламели, почти совпадающая с длиной складки макромолекулы, увеличивается с повышением температуры кристаллизации [156; 157]. Так, например, для системы ПЭ-ксиллол при возрастании температуры от 50 до 95 °С толщина ламелярной пластины увеличивается от 9 до 15 нм. При этом выше температуры кристаллизации (90 °С) уже не наблюдается хорошо ограненных структур, а при очень низких температурах трудно достичь изотермической кристаллизации. Отмечается [157], что для линейного ПЭ, содержащего высокомолекулярные фракции, степень кристалличности ламелей, выращенных из разбавленного раствора, составляет около 80 %, что на 2-3 % меньше, чем кристалличность идеального монокристалла. Аморфные оболочки ламелярных пластин сосредоточены на их поверхности, то есть в изгибах складок. Возможен, впрочем, вариант, когда кристаллические образования имеют менее совершенную поверхность раздела, включающую петли различной длины [44].

Разбавленные растворы СВМПЭ в методе гель-формования не применяются. Используют более концентрированные растворы – полуразбавленные. В этом случае весь занимаемый раствором объем переходит при охлаждении в состояние геля, который имеет такую же как и исходный раствор концентрацию полимера, но сохраняет устойчивость формы и не проявляет

склонности к вязкому течению [158]. Морфология геля зависит от термической и реологической предыстории раствора. В тех случаях, когда раствор СВМПЭ перед формованием интенсивно перемешивается или подвергается сильной сдвиговой деформации гель состоит из перепутанных фибриллярных образований, известных под названием шиш-кебаб [145; 159]. В состав шиш-кебаба входит фибриллярный хребет (шиш), состоящий из ориентированных макромолекул в преимущественно выпрямленной конформации, и ламелярные складчатые кристаллиты (кебабы), расположенные вдоль его оси. Такая же морфология типична для высоких скоростей формования. Предполагается [160], что структуры шиш-кебаб возникают на своеобразных «заготовках», сформировавшихся еще в полимерном растворе при его быстром течении через каналы фильеры. Указанные «заготовки» можно представить как чередование «пучков» растянутых макромолекул и кластеров из сильно перепутанных цепей. Поперечный размер фибриллы, формирующей хребет шиш-кебаба, оказывается обратно пропорциональным скорости деформации в процессе формования, а не является следствием исключительно кристаллизации [120]. Что касается складчатых кристаллитов (кебабов), то они зарождаются на кристаллах с выпрямленными цепями, входящими в состав фибрилл. При этом соблюдается принцип автономности: процессы выпрямления и складывания цепей идут независимо друг от друга и с разными скоростями [160]. Экспериментально установлено [161], что шиш-кебабная морфология неблагоприятна для последующего вытягивания гель-нити. При наличии шиш-кебабов прилагаемая к нити нагрузка в значительной мере воспринимается макромолекулами, входящими в состав фибрилл. Передача растягивающего усилия на ламели требует проскальзывания участка цепи через кристаллиты фибрилл, что способствует концентрации напряжения и развитию механодеструкции. Число неэффективных (не передающих нагрузку) цепей при этом возрастает, а процесс вытягивания нити становится микронеоднородным.

С целью предотвращения образования шиш-кебабов гель необходимо получать из спокойных, термостатированных при высокой температуре растворов, а также ограничивать скорости истечения прядильных струй и кратность фильерного вытягивания до технологически приемлемого минимума [162]. Согласно представлениям Де Жена [163; 164] и Келлера [165] гель, полученный в таких условиях, представляет собой наполненную растворителем сетчатую систему, узлами которой являются пластинчатые кристаллиты (ламели), связанные друг с другом незакристаллизованными участками макромолекул. Плоскости складывания цепей в кристаллах, формирующих узлы геля, менее совершенны, чем в монокристаллах, выращенных из разбавленных растворов линейного ПЭ. Некоторые из цепей могут возвращаться в ламель вдали от точки выхода, а иногда и вовсе не возвращаться [166]. При этом кристаллизация СВМПЭ происходит не полностью [157]. Вследствие перепутанности цепей в полуразбавленном растворе, а также невозможности достижения равновесия при конечной скорости кристаллизации не все звенья макромолекул СВМПЭ переходят в упорядоченное состояние. Часть звеньев не вовлекается в процесс кристаллизации и остается в аморфной фазе (в растворе), выполняя функцию связующих элементов между ламелярными образованиями. В результате формируется единая сетчатая система, которая занимает весь объем сформованной гель-нити, придавая ей характерную для твердого тела стабильность формы.

1.5. Факторы, определяющие склонность гелей и ксерогелей СВМПЭ к многократному ориентационному вытягиванию

Главным достоинством гель-нити, узлами которой служат пластинчатые кристаллы, является ее высокая, в сравнении с другими химическими волокнами, склонность к многократному ориентационному вытягиванию. При этом для успешной реализации процесса вытягивания исходная гель-нить должна обладать структурой с мелкими кристаллами [120]. Это достигается повышением скорости образования зародышей кристаллизации за счет по-

нижения температуры жидкости в ванне для охлаждения струй прядильного раствора [153; 162; 167]. Толщина ламелярных пластин в гель-нити составляет обычно 6-9 нм [168], что значительно ниже размеров, полученных при кристаллизации блочного ПЭ обычной ММ.

Сильное влияние на способность сформованной гель-нити к ориентационному вытягиванию оказывает концентрация СВМПЭ в прядильном растворе. Увеличение концентрации приводит к снижению степени кристалличности полимерного каркаса геля и образованию петлеобразных перепутанных цепей в аморфной фазе [169]. Смит [76] и Лемстра [86] показали, что рост плотности перепутываний ограничивает способность цепей складываться при кристаллизации, а значит и распрямляться при последующем ориентационном вытягивании. В предложенной ими модели максимально достижимая кратность вытягивания (λ_{\max}) принципиально зависит от концентрации раствора (С), из которого формируется гель

$$\lambda_{\max} = K \cdot C^{-0,5}, \quad (1.4)$$

где $K = \lambda'_{\max}$ – зависящая от температуры максимальная кратность вытягивания расплавленного ПЭ [120].

Из уравнения (1.4) следует, что по мере уменьшения концентрации СВМПЭ в прядильном растворе значение λ_{\max} должно возрастать. Существует, впрочем, оптимум разбавления. В работе [126] установлено, что концентрация, при которой кратность вытягивания максимальна соответствует $C \simeq 4 C_{\text{кр}}$. При $C < 4 C_{\text{кр}}$ количество проходных цепей, соединяющих соседние кристаллические узлы геля друг с другом, становится недостаточным, связность системы нарушается и высокие кратности вытягивания нити не достигаются. Необходимо отметить, что оптимум концентрации прядильного раствора существенно зависит от ММ используемого ПЭ. Указанная зависимость обсуждалась в работах [122; 170]. Обнаружено, что вытягивание до λ_{\max} возможно в том случае, когда концентрация раствора и молекулярная масса полимера связаны друг с другом следующим соотношением

$$C = (20 - 30) M^{-0,5}. \quad (1.5)$$

С ростом M значение C , необходимое для достижения λ_{\max} , уменьшается.

Данные о зависимости кратности вытягивания гель-нити от концентрации прядильного раствора и M полимера позволяют предположить, что распрямлению при деформации подвергаются те участки цепей СВМПЭ, которые входят, в основном, в состав кристаллитов на складчатых цепях и находятся между соседними «пойманными» зацеплениями (переплетениями) макромолекул [126; 129; 171]. Низкая степень перепутанности макромолекул в растворе и редкая сетка цепей, связывающих ламелярные узлы геля между собой, способствуют достижению высоких кратностей растяжения сформованной нити [172-174]. С ростом концентрации и/или M полимера число зацеплений каждой макромолекулы с соседними увеличивается, а способность цепей складываться при кристаллизации и распрямляться при растяжении уменьшается [76; 86; 169]. Выясняется, например, что гель из 2 % раствора СВМПЭ в парафиновом масле легко вытягивается до кратности ~ 30 и более. В то же время при увеличении концентрации до 50 % предельная кратность вытягивания снижается \sim до 5, то есть до величины, характерной для расплавных волокон [120].

Представленные выше сведения указывают на то, что способность СВМПЭ к переработке в нить во многом определяется степенью разбавления прядильного раствора растворителем. На стадии формования растворитель снижает к тому же вязкость раствора, предупреждая возникновение напряжений и способствуя формированию ламелярной структуры геля, а на стадии вытягивания пластифицирует систему, облегчая процесс ее деформирования. Установлено, впрочем, что влияние растворителя на межмолекулярное взаимодействие цепей в кристаллических узлах геля не очень большое. Об этом свидетельствует постоянная, независимая от концентрации полимера и типа растворителя, величина расщепления дублета $720/731 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах геля [175], а также сравнительно небольшие отклонения в температурах плавления гелей, имеющих одинаковую концентрацию полимера, но полученных

с использованием различных растворителей [176]. Природа растворителя и концентрация раствора сказываются на условиях кристаллизации СВМПЭ, а не на уровне когезионного взаимодействия цепей в кристаллах. Данное обстоятельство позволяет предположить, что способность гель-нити к многократному вытягиванию определяется, в основном, строением ее полимерного каркаса. Справедливость этого предположения подтверждается тем, что кратности вытягивания гель-нити до и после извлечения из нее растворителя путем экстрагирования в изометрических условиях оказываются вполне сопоставимыми [125; 145]. Показано [126; 177; 178], впрочем, что если экстракция растворителя и сушка нити от экстрагента проводятся в состоянии свободной усадки, способствующей дополнительной кристаллизации полимера, то кратность вытягивания сухой нити (λ_{co}) становится значительно больше кратности вытягивания «мокрой» гель-нити (λ_c)

$$\lambda_{co} = \lambda_c / C^{-1/3}. \quad (1.6)$$

Способность нити из сухого геля, именуемого обычно ксерогелем, к многократному ориентационному вытягиванию (вплоть до $\lambda \sim 200$) является следствием его специфического строения.

Методом электронной микроскопии показано, что ксерогель на основе геля, сформованного из 5 % раствора СВМПЭ, обладает объемной (радиальной) однородностью [179]. Это свидетельствует об одновременности фазового разделения системы по всему сечению струи охлажденного раствора. Внешне ксерогель выглядит как сотовая конструкция с размером ячейки 3-5 мкм. Каждую ячейку формируют тонкие лепестки (пластины) с толщиной стенки 0,1-0,2 мкм, представляющие собой по-видимому стопки из десятков ламелей. Предполагается [172], что строение ламелей и их взаимная укладка достаточно совершенны, так как на малоугловой фоторентгенограмме наблюдается несколько порядков меридионального рефлекса. В то же время сами стопки, то есть лепестки уложены неплотно, что приводит к появлению интенсивного диффузного рассеяния вокруг первичного пучка. При больших кратностях увеличения в ячеистой структуре ксерогеля просматриваются

также нитевидные образования с диаметром меньше 0,1 мкм, соединяющие соседние лепестки друг с другом [179]. Все сказанное позволяет считать, что лепестковые структурные элементы ксерогеля выполняют роль связанных между собой монокристаллических матов, которые в процессе ориентационного вытягивания постепенно разрушаются, обеспечивая тем самым возможность распрямления формирующих их складчатых цепей и высокую кратность растяжения нити. Следует, впрочем, учитывать, что склонность ксерогеля к многократному вытягиванию полностью утрачивается после прогрева при температуре близкой к температуре плавления [122]. Нить из ксерогеля, отожженная при 150 °С, становится неотличимой по способности к вытягиванию от ПЭ волокна, сформованного из расплава.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что склонность к растяжению нити из геля/ксерогеля СВМ волокнообразующего ПЭ определяется ее строением, которое зависит, в основном, от концентрации прядильного раствора, а также ММ и условий кристаллизации полимера. При этом использование растворов с относительно низкой концентрацией СВМПЭ (менее 2 %, например) оказывается экономически неэффективным, а большие кратности растяжения еще не гарантируют получение продукта с высоким уровнем прочности и модуля упругости. Требуется правильная организация процесса ориентационного вытягивания нити.

1.6. Ориентационное термовытягивание гель-волокна из СВМПЭ

1.6.1. Переход гель-волокна в ориентированное состояние

Гель-нить, сформованная из раствора СВМПЭ, изотропна и имеет, вследствие этого, низкие значения прочности и модуля упругости. Высокий уровень упруго-прочностных показателей нить приобретает в результате перехода в ориентированное состояние. Согласно определению [180] ориентированное состояние представляет собой специфическое состояние материала из линейных полимеров, характеризуемое тем, что составляющие этот материал макромолекулы имеют преимущественное расположение своих осей

вдоль некоторых направлений – осей ориентации – во всем объеме материала. Простейший и наиболее часто встречающийся вид ориентации – одноосная ориентация, предельным случаем которой является параллельная укладка всех макромолекул вдоль оси растяжения. Однако в реальных, даже очень высокоориентированных гибкоцепных полимерах макромолекулы, как правило, полностью не выпрямляются, сохраняя некоторую часть поворотных изомеров в свернутом состоянии [181; 182].

Переход изотропного полимерного тела в ориентированное состояние происходит в процессе вытягивания под воздействием внешнего растягивающего усилия. В случае кристаллических гибкоцепных полимеров (примером которых может служить полимерный каркас гель-нити из СВМПЭ) вытягивание проводится обычно в интервале между температурой стеклования (T_g) аморфных областей и температурой плавления (T_m) кристаллитов [180; 183]. Ниже T_g полимеры оказываются чаще всего хрупкими и при нагружении разрушаются, не переходя в ориентированное состояние. Выше T_m полимер легко растягивается, но степень ориентации макромолекул оказывается очень низкой, так как они проскальзывают относительно друг друга без эффективного распрямления.

Ориентационное вытягивание гель-нити из СВМПЭ начинается с высокоэластической деформации участков цепей, которые находятся в аморфной фазе и выполняют функцию связующих элементов между кристаллическими (ламелярными) узлами геля. Нить при этом удлиняется до нескольких десятков или даже сотен процентов, а незакристаллизованные участки цепей распрямляются, теряют подвижность и начинают передавать растягивающее усилие на ламели. За счет вращения и когерентного скольжения ламелярных пластин формируются удлиненные ленты (протяженные агрегаты ламелей), ориентированные в направлении деформации [184; 185]. При этом разворот и ориентация ламелей не гомогенны по образцу. Сильно ориентированные зоны перекрываются зонами с меньшей ориентацией. Сформированные ленты являются предшественниками фибриллярной структуры, образование кото-

рой начинается при растяжении геля-нити до кратности $\lambda > (3 \div 5)$ вследствие разрушения исходных ламелярных кристаллов на складчатых цепях. Особенности и глубина данного структурного перехода связаны с тем, насколько резко формируется «шейка» - локальное сужение одноосно деформируемого полимера, в котором относительное удлинение и прирост степени ориентации макромолекул намного выше, чем в остальной части растягиваемого материала [186; 187]. Образование шейки является, как известно [188], следствием вынужденной эластической деформации и происходит путем возникновения в различных структурных элементах на складчатых цепях большого числа микрошеек. Если зоны микрошеек концентрируются на коротком участке, а впоследствии сливаются в шейке, то на диаграмме нагрузка-удлинение полимера прослеживается длинное плато при почти постоянном значении нагрузки [189]. Если же зоны микрошеек распределяются по образцу статистически, то видимой шейки не наблюдается и нагрузка по мере деформации образца возрастает непрерывно [189; 190]. С позиций молекулярного механизма существенного различия между двумя упомянутыми видами вытягивания не существует. В обоих случаях в зоне микрошейки набор параллельных ламелей преобразуется в пучок микрофибрилл.

Предложено несколько моделей формирования фибриллярной структуры [191-193]:

- механизм ориентационного вытягивания по Кобаяси, который имеет, в основном, историческое значение и сводится к разворачиванию складок ламелярных кристаллов в области шейки и переходу к структуре на полностью выпрямленных цепях;
- механизм деформации по Петерлину, согласно которому ламелярные кристаллы разрушаются в области шейки на более мелкие (мозаичные) кристаллы, которые затем ориентируются в направлении растяжения и формируют фибриллярную структуру с большим количеством складок. Кристаллические микроблоки, вытягиваемые из

тонкого окончания ламели, остаются при этом связанными друг с другом частью цепи, входившей в исходную ламель;

- механизм деформации по Петерману, который объединяет процессы, заключенные в моделях Петерлина и Кобаяси. Согласно модели Петермана при ориентационном вытягивании происходит формирование фибриллярной структуры, включающей как складки, так и выпрямленные цепи.

Визуализировать различные уровни фибриллярной морфологии в масштабе от микрон до атомных размеров удалось методом сканирующей зондовой микроскопии атомных сил [194; 195]. Обнаружены пучки фибрилл диаметром 4-7 мкм, микрофибриллы, диаметр которых более однороден и составляет 0,5-1,2 мкм, а также нанофибриллы диаметром 20-90 нм, образующиеся сразу же после появления в геле СВМПЭ микрошеек и лишь незначительно уменьшающиеся по толщине (до 40-20 нм) в процессе последующего ориентационного вытягивания. При этом нанофибриллы, классифицированные как элементарные (базовые) фибриллярные единицы [194], обладают столь низким отношением объема к поверхности, что свободная энергия их поверхности препятствует дальнейшему распространению фибриллизации. Полученные данные свидетельствуют о том, что основные морфологические изменения одноосно деформируемого полимера происходят в области возникновения микрошеек ($\lambda = 5 - 12$), которые разделяют исходный материал и вновь сформировавшуюся фибриллярную структуру. Образовавшиеся при этом нанофибриллы сосуществуют с остатками ламелей и обладают далеким от совершенства строением [185; 194; 195].

Согласно общепринятой в настоящее время фибриллярной модели строения [191; 196] в состав частично ориентированного волокна из линейного гибкоцепного полимера входят:

- складчатые кристаллиты, образованные уложенными в направлении оси волокна микромолекулами;

- неоднородные поперечные цепи, связывающие соседние кристаллиты внутри нановолокна и формирующие внутриволокнальные аморфные прослойки, длина которых достигает 20-40 % от длины кристаллитов;
- межволоконные аморфные прослойки, состоящие из отрезков цепей, соединяющих боковые поверхности волокон;
- не включенные в кристаллиты концы макромолекул;
- сосредоточенные в аморфных прослойках зацепления макромолекул, в том числе пойманные зацепления (узлы) типа перехлестов цепей.

Механически слабыми местами в такой системе являются внутриволоконные аморфные прослойки, количество поперечных цепей в сечении которых составляет лишь 10-30 % от числа макромолекул, формирующих складчатые кристаллиты. Кроме того, из-за неоднородности и разброса поперечных цепей по степени ориентации внешнюю растягивающую нагрузку воспринимает только часть из них.

Совершенствование строения гелевого волокна, содержащего значительное количество складчатых кристаллитов, происходит при его дальнейшем вытягивании в режиме пластической деформации, которая реализуется вследствие скользящего (сдвигового) смещения волокон относительно друг друга и проводится при температуре, обеспечивающей достаточную подвижность цепей не только в аморфных, но и кристаллических областях полимера [197-199]. Деформация, осуществляемая в таких условиях, приводит к распрямлению складок кристаллитов. По мере вытягивания отношение выпрямленных цепей к складчатым постепенно растет [200-203]. Это происходит без вовлечения новых макромолекул. Та или иная цепь, которая связывала ранее отдельные кристаллиты, просто становится длиннее и ее распрямленная часть располагается вдоль складчатых кристаллитов уменьшенной ширины. Возникает вопрос о том, какие связующие молекулы включатся в распрямление складок кристаллитов при вытягивании волокна после прохождения шейки.

Петерлин полагает [189; 203], что такими молекулами являются цепи в межфибриллярных аморфных прослойках, которые ранее связывали ламели в исходном геле или стопки ламелей в ксерогеле, а после формирования фибриллярной структуры связывают между собой соседние фибриллы. Когда одна фибрилла скользит мимо другой связующая цепь, закрепленная между ними, тянет и распрямляет складку кристаллита, частью которого она является. Согласно расчетам [204] (3÷4)-кратная пластическая деформация ПЭ волокна обуславливает обоюдное аксиальное смещение фибрилл более чем на 1000 нм. Любая межфибриллярная проходная цепь, соединяющая кристаллиты двух соседних фибрилл растягивается примерно на эту же величину.

Увеличение доли и протяженности выпрямленных проходных цепей во внутрифибриллярных аморфных прослойках обусловлено не только распрямлением складок, но и сдвиговым смещением цепей, включенных в складчатые кристаллиты фибрилл [203-207]. В процессе пластической деформации, способствующей уменьшению площади поперечного сечения образца, возникают сжимающие образец напряжения. На скользящие относительно друг друга фибриллы действуют в этом случае силы сдвига, которые стремятся сместить цепи в решетке кристаллических блоков фибрилл. Довольно жесткая продольная упаковка кристаллитов внутри каждой фибриллы, а также плотная поперечная упаковка самих фибрилл приводит к тому, что цепи во всех кристаллических блоках той или иной фибриллы оказывают сильное кооперативное сопротивление любому аксиальному смещению. Величина смещения цепей оказывается поэтому незначительной. Следует, впрочем, подчеркнуть, что несмотря на малую величину (от 1 до 10 нм) указанное смещение цепей очень сильно влияет на границу между кристаллическими блоками и внутрифибриллярными аморфными прослойками, способствуя возникновению новых почти жестких связей (прямоцепных сегментов) между следующими друг за другом кристаллитами.

Еще один механизм растяжения частично ориентированного волокна обусловлен неоднородностью проходных цепей во внутрифибриллярных

аморфных прослойках [208] и сравнительно слабыми ванн-дер-ваальсовыми связями между молекулами в кристаллической решетке ПЭ, поперечная жесткость которой при температуре вытягивания значительно ослаблена [209-211]. Растягивающее усилие на кристаллиты передается, как известно [212], через аморфные прослойки, причем не всеми, а лишь наиболее короткими проходными цепями. В силу этого обстоятельства возникает неравномерность нагружения молекул, образующих решетку кристаллита. При сравнительно высокой температуре вытягивания и большой растягивающей нагрузке часть молекул в объеме кристаллита становится столь сильно натянутой, что может протягиваться через его решетку относительно соседних ненагруженных молекул [209-211; 213]. Разнодлинность проходных цепей в аморфных прослойках фибрилл при этом снижается.

Процессы распрямления складок кристаллитов и сдвигового смещения цепей в кристаллических блоках, а также протягивание наиболее нагруженных молекул через решетку кристаллита способствуют формированию в вытягиваемом волокне новой фибриллярной структуры, основу которой составляют кристаллиты не на складчатых, а на выпрямленных цепях [214]. Согласно Портеру [215] для распрямления складок кристаллитов кратность вытягивания ПЭ с молекулярной массой $\sim 10^6$ г/моль должна составлять около 86. При близких к указанной кратностях вытягивания разность электронных плотностей между кристаллической и аморфной фазами внутри фибрилл практически исчезает [216], а двухфазная аморфно-кристаллическая структура полимера превращается в однофазную паракристаллическую [204; 217; 218].

Причиной прекращения одноосного растяжения предельно ориентированного ПЭ является его разрыв (разрушение) по когезионному механизму, который в терминах различных теорий заключается либо в накоплении упругой энергии, превышающей когезионную прочность полимера [219], либо в разрастании дефекта (трещины) по всему поперечному сечению образца [220]. Генерирование разрушения начинается с необратимого разрыва меж-

атомных связей выпрямленных сегментов цепей, расположенных в местах концентрации напряжений, то есть в межфибриллярных аморфных прослойках и на концах (торцах) фибрилл, которые соединены между собой минимальным количеством проходных молекул и могут рассматриваться, вследствие этого, как области сосредоточения точечных дефектов [221; 222]. Было показано [223], что возникновение мельчайших субмикроскопических разрывов сплошности происходит при достижении такой предельной кратности вытягивания, когда полностью исчерпываются возможности пластической деформации полимера, обусловленной проскальзыванием фибрилл относительно друг друга. Сегментальное движение цепей в аморфных микроучастках, находящихся под действием сильного растягивающего напряжения, при этом практически подавляется даже вблизи температуры плавления кристаллов [224; 225], а пластический характер деформации сменяется на твердотельный, в условиях которого молекулярные перестройки становятся невозможными. Перед разрывом образец мутнеет, что вызвано, согласно данным электронной сканирующей микроскопии, появлением полос сброса, подобных тем, которые наблюдаются при растяжении низкомолекулярных твердых тел [226; 227]. После образования полос сброса процесс разрушения резко интенсифицируется. Концентрация разрывов межатомных связей достигает весьма больших значений ($\geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$), а деформируемый полимер в отдельных местах превращается по сути в пористое тело, что приводит к зарождению и росту магистральных трещин, вызывающих окончательное разрушение образца [191; 223; 228].

1.6.2. Процессы, происходящие при ориентационном вытягивании на молекулярном и надмолекулярном уровнях, и их влияние на прочностные показатели волокна

Ориентационное вытягивание гель-волокна из СВМПЭ приводит к изменению как молекулярного, так и надмолекулярного строения полимера. Одной из наиболее важных характеристик молекулярного строения является

конформационный состав полимера, который задает геометрические размеры макромолекул [229]. Поскольку данные об изменении содержания поворотных изомеров в однооснодеформируемом гель-волокне весьма ограничены целесообразно рассмотреть конформационные переходы на примере хорошо изученного объекта – блочных образцов линейного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). С помощью метода инфракрасной спектроскопии установлено [230-233], что до перехода в область пластической деформации между величиной удлинения ПЭВП и изменением концентрации поворотных изомеров существует линейная связь. С ростом деформации образца в аморфных областях ПЭ, включающих внутри- и межфибриллярные аморфные прослойки, всегда происходит уменьшение концентрации свернутых гош (G)-изомеров и увеличение содержания выпрямленных транс (T)-изомеров. Прирост T-изомеров равен убыли G-изомеров. Удлинение макромолекулы, вызываемое одним G-T переходом, составляет при этом около 0,1 нм [181; 233].

Одноосное растяжение ПЭВП сопровождается также изменением ориентации поворотных изомеров. В работе [234] степень ориентации изомеров характеризовали величиной $\langle \cos^2 \Theta \rangle$, где Θ – угол между осью молекулярного сегмента и осью ориентации. Если в исходном изотропном состоянии поворотные изомеры разупорядочены ($\langle \cos^2 \Theta \rangle \simeq 0,33$), то при растяжении ПЭВП до кратности $\lambda \simeq 6$ имеет место почти полная ориентация T-изомеров в кристаллических областях полимера ($\langle \cos^2 \Theta \rangle \simeq 0,9$) и несколько меньшая в аморфных областях ($\langle \cos^2 \Theta \rangle \simeq 0,8$). Что касается свернутых (GG и GTG) изомеров, то степень их ориентации меняется в сравнении с T-изомерами очень слабо.

Конформационный состав и степень ориентации макромолекул оказывают значительное влияние на деформационно-прочностные свойства ПЭ. Чем меньше в ПЭ свернутых G-изомеров и больше средняя степень молекулярной ориентации в аморфных областях, тем выше его прочность и ниже разрывное удлинение [235-237]. В то же время наличие цепей в выпрямлен-

ной транс-конформации необходимое, но не достаточное условие для достижения полимером высоких упруго-прочностных показателей [235]. Следует учитывать также характер расположения макромолекул в пространстве и межмолекулярное взаимодействие через различные уровни надмолекулярной структуры [238].

Базовым элементом ориентированной надмолекулярной структуры, образующейся в кристаллических полимерах после прохождения шейки, является нанофибрилла [194; 195], вдоль оси которой имеет место чередование кристаллических и аморфных областей [180]. Расстояние между центрами ближайших кристаллитов в направлении оси фибриллы называется большим периодом [31; 180]. Из данного определения следует, что продольный размер кристаллита всегда должен быть меньше величины большого периода. Обнаружена, впрочем, интересная аномалия – для высокомолекулярных, высокоориентированных образцов ПЭ эффективный продольный размер кристаллита превосходит величину большого периода [239]. Этот результат, полученный с помощью методов дифракции рентгеновских лучей под малыми и большими углами, а также данные по изучению других физических свойств ПЭ, привел к появлению различных моделей строения высокоориентированных гибкоцепных полимеров. Предложена модель армирования матрицы ориентированного аморфно-кристаллического полимера игольчатыми (фибриллярными) кристаллами с выпрямленными цепями [240; 241], модель трехмерно упорядоченных кристаллических мостиков [242; 243], образование линейных систем, включающих цепи в соседних кристаллитах и выпрямленные проходные цепи во внутрифибриллярных аморфных прослойках [244-248]. Факт превышения продольного размера кристаллита над величиной большого периода объясняется также чисто дифракционным эффектом – увеличением области когерентного рассеяния для малых порядков отражения [249]. Предполагается, что в нанофибрилле между волнами, рассеянными соседними когерентно расположенными кристаллитами, могут появиться определенные фазовые соотношения, способствующие их усилению и сужению дифракци-

онной линии. Расчет интенсивности рентгеновского рассеяния на различных структурных моделях и сопоставление рассчитанных кривых рассеяния с экспериментальными проведено в работе [250]. Удалось выяснить, что рост продольного размера кристаллита связан, в первую очередь, с когерентным вдоль оси текстуры расположением кристаллитов в нанофибрилле и, во-вторых, с увеличением числа и длины выпрямленных проходных молекул во внутрифибриллярных аморфных прослойках. Отмечается, что оба указанных процесса определяются одним явлением, а именно образованием в процессе ориентационного вытягивания линейных систем, включающих в себя когерентные цепи в соседних кристаллитах и выпрямленные отрезки молекул в аморфных прослойках. При этом просто когерентное расположение кристаллитов (без выпрямленных цепей между ними) к увеличению интенсивности рефлекса (002), отвечающего за продольный размер кристаллитов, не приводит.

Сопоставление структуры и упруго-прочностных показателей монокристаллических матов ПЭ, подвергнутых ориентационному вытягиванию до кратности $\lambda = 20$ и 200 показало [250; 251], что в предельно ориентированных образцах ($\lambda = 200$) с прочностью 3,5 -4,5 ГПа и модулем упругости 100 ГПа нанофибриллы являются однородными структурами с равномерно распределенными в них дефектами типа складок и концов цепей без резкой границы между кристаллическими и аморфными областями. Число выпрямленных проходных цепей во внутрифибриллярных аморфных прослойках, оцененное различными способами, достигает 75 %. Образцы с невысокой кратностью растяжения ($\lambda = 20$) имеют значительно более низкие упруго -прочностные показатели. Их строение характеризуется четким чередованием вдоль фибриллы кристаллических и аморфных областей, о чем свидетельствует интенсивный малоугловой рефлекс штриховой формы. Объемная доля выпрямленных проходных цепей в аморфных прослойках образцов $\lambda = 20$ составляет лишь 16 %. Делается вывод, что прочностные показатели вытянутых монокристаллических матов зависят от доли выпрямленных отрезков молекул,

связывающих соседние когерентно расположенные кристаллиты в фибрилле. Ранее к такому же по сути выводу, но на примере блочных аморфно-кристаллических полимеров, пришли и другие исследователи [180; 252-254], показавшие, что прочность вытянутых образцов определяется числом несущих нагрузку проходных цепей в межкристаллитных аморфных прослойках фибрилл.

Выпрямление проходных цепей в аморфных областях фибрилл ориентированного гель-волокна оказывает значительное влияние на теплофизические характеристики СВМПЭ. С повышением кратности вытягивания значение температуры плавления кристаллитов, соответствующее максимуму эндотермического пика плавления на термограмме дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) возрастает, а пик плавления сужается и увеличивается по высоте [237; 255]. Степень кристалличности ($\alpha_{\text{ДСК}}$) при этом повышается, не превышая, впрочем, даже для ультравытянутых образцов 90 %. Примечательно, что при нагреве ориентированного СВМПЭ в изометрических условиях на кривой ДСК наблюдается в отличие от исходного изотропного образца не один, а два эндотермических пика плавления: вблизи 153 и 160 °С [256; 257]. Первый пик связывают обычно с переходом кристаллитов ПЭ из орторомбической структуры в гексагональную, а второй с плавлением гексагональных кристаллов и их переходом в изотропный расплав. Предполагается, что указанное мезоморфное превращение возможно только в напряженных кристаллитах, выпрямленные цепи которых зажаты между пойманными зацеплениями макромолекул (узлами).

В работах [258; 259] данные ДСК-измерений были использованы для определения параметра внутрицепной кооперативности плавления

$$v = 2R (T_m^{\text{н}})^2 / \Delta T_m^{\text{н}} \cdot \Delta H, \quad (1.7)$$

где $T_m^{\text{н}}$, $\Delta T_m^{\text{н}}$, ΔH – характеристики плавления (истинная температура, ширина эндотермического пика и энтальпия плавления вытянутого образца; R – газовая постоянная).

Показано, что параметр ν соответствует числу СН₂-групп в транс-участке цепи СВМПЭ, одновременно участвующих в акте плавления. Если значение ν умножить на длину связи С-С, то величину параметра внутрицепной кооперативности плавления, выраженную в нанометрах, можно сопоставлять с параметрами надмолекулярной структуры. Оказывается, что в процессе ориентации ν возрастает намного сильнее, чем продольный размер кристаллитов и может достигать $2 \cdot 10^3$ нм. На основании этого делается вывод, что в ультраориентированном СВМПЭ макромолекулы почти полностью выпрямлены и каждая из них проходит через десятки кристаллитов и межкристаллитных областей. При этом нарушения трехмерного порядка в межкристаллитных областях обусловлены лишь дефектами молекулярной упаковки типа дисклинаций (непараллельность плоскостей транс-зигзагов). Такие дефекты нарушают межцепной порядок в экваториальной плоскости, поэтому рентгеновский метод воспринимает межкристаллитные области в ориентированном СВМПЭ как неупорядоченные, а метод ДСК, судя по найденным значениям T_m^0 , ΔT_m^0 , $\alpha_{ДСК}$, как дефектный кристалл. Весьма примечательно, что между параметром, характеризующим протяженность транс-состояния проходных цепей в ориентированном СВМПЭ, и прочностью, вытянутых образцов прослеживается линейная корреляция. Рассмотренный подход расширяет представления о природе прочности высокоориентированных гибкоцепных полимеров, не вступая при этом в противоречие со сделанными ранее выводами.

1.6.3. Механика ориентационного вытягивания

Выбор условий, обеспечивающих придание волокну высокого уровня прочностных показателей, предполагает, помимо прочих исследований, изучение механического поведения полимерной системы в процессе вытягивания. Исследование механического поведения основано на установлении зависимостей между внешней растягивающей силой или соответствующим ей напряжением, кинематическими характеристиками деформируемого объекта

(деформацией, скоростью деформации...) и свойствами вытянутого волокна [260-263].

Растяжение химических волокон происходит, как известно [264], под воздействием внешней растягивающей силы (F), величина которой на каждой стадии процесса вытягивания поддерживается постоянной, а при переходе от одной стадии к другой может направленно изменяться (оптимизироваться). При неизменности F напряжение, действующее на образец, увеличивается прямо пропорционально кратности вытягивания, что способствует ориентации полимерных цепей или их агрегатов вдоль оси растяжения. В условиях установившегося процесса вытягивания действие F уравнивается силами различной природы, имеющими вектор противоположной направленности [264; 265]. Перечень этих сил включает реологическую составляющую (F_{theo}), которая в силовом балансе вытягиваемого волокна является обычно доминирующей. Именно F_{theo} компенсирует ту часть внешней растягивающей нагрузки, которая ответственна за распад исходной надмолекулярной структуры и противодействие силе энтропийной упругости, стремящейся вернуть выпрямленные участки цепей в состояние равновесного статистического клубка. Чем больше F_{theo} тем выше внешняя растягивающая сила и натяжение волокна. С учетом доминирующего влияния F_{theo} понятными становятся представления о том, что внешняя сила и соответствующее ей напряжение – наиболее важные параметры процесса вытягивания, определяющие условия формирования ориентированной структуры, а соответственно и свойства полученного волокна [266]. Следует, впрочем, учитывать, что необходимое для растяжения волокна усилие (напряжение) величина производная, тесно связанная с изменением подвижности полимерных цепей, которая зависит, в свою очередь, от температуры и таких параметров процесса вытягивания, как скорость, величина и вид деформации.

Известно [267-270], что под действием внешней растягивающей силы в волокнах из аморфных и аморфно-кристаллических полимеров могут развиваться упругая, высокоэластическая и пластическая деформации. Полная де-

формация образца является суперпозицией составляющих ее видов. При этом выше температуры стеклования полимера вклад истинно упругой деформации Гука в общую деформацию пренебрежимо мал и, как правило, не учитывается.

Развитие высокоэластической деформации связано с ориентацией и распрямлением макромолекул. Ее рост обусловлен: 1) перераспределением поворотных изомеров цепи на ось растяжения без изменения их относительного содержания; 2) изменением набора поворотных изомеров при переходе от свернутых изомеров к выпрямленным. Если развитие высокоэластической деформации начинается при напряжении, превышающем некоторый предел, и сопровождается образованием «шейки», то ее классифицируют как вынужденную высокоэластическую. По завершении процесса ориентационного вытягивания накопленная высокоэластическая деформация фиксируется в образце вследствие кристаллизации полимера [265].

Рост пластической деформации вызван смещением центров тяжести цепей или их агрегатов относительно друг друга и приводит к необратимому изменению формы материала, то есть течению. Примечательно, что при вытягивании волокна пластическая и высокоэластическая деформации как правило сопутствуют друг другу [271], однако их накопление не совпадает по времени. Каргин отмечает [272], что пластическая деформация развивается значительно медленнее, чем высокоэластическая. По мере вытягивания волокна вначале происходит преимущественное накопление высокоэластической деформации и лишь затем пластической [270].

Разделение общей деформации на ее составляющие осуществляют обычно путем релаксации (усадки) вытянутых образцов при температуре близкой к температуре плавления полимера [270; 273]. Кратности общей (λ), высокоэластической (λ_e) и пластической (λ_f) деформации, накопленные волокном при вытягивании, определяются из следующих отношений [274-276]: $\lambda = l/l_0$; $\lambda_e = l/l_f$; $\lambda_f = l_f/l_0$, где l_0 , l и l_f – длина исходного образца, образца после вытягивания и после усадки.

Разделение общей деформации на составляющие позволяет более детально описать механическое поведение полимеров при ориентационном вытягивании. Известно, например, что в классической теории высокоэластичности связь между общей кратностью растяжения (λ) и напряжением (σ), возникающим в образце, задается уравнением: $\sigma = c (\lambda^2 - \lambda^{-1})$, где c – постоянная в условиях опыта величина [277; 278]. Данное уравнение согласуется с экспериментом лишь в области низких кратностей вытягивания, а при $\lambda > 1,3$ становится неработоспособным. В связи с этим предпринимались попытки уточнения теории, которые приводили к различным полуэмпирическим соотношениям между напряжением и деформацией в виде зависимостей с двумя, тремя и даже четырьмя параметрами [268; 277; 279]. В итоге удалось описать связь между σ и λ до $\lambda \leq 5$, что для большинства высокоэластичных и вязкоэластичных материалов также неудовлетворительно. Ситуация существенно улучшилась после того, как в работах [262; 280; 281] было предложено использовать в классическом уравнении кратность не общей, а высокоэластической деформации (λ_e). Выяснилось, что после замены λ на λ_e зависимости $\sigma = c (\lambda_e^2 - \lambda_e^{-1})$ для волокон из аморфных вязкоэластичных полимеров оказываются линейными вплоть до $\lambda_e = 7$, чему соответствует общая кратность вытягивания в 10-15 раз.

Важное прикладное значение имеет оценка влияния общей кратности растяжения и ее составляющих на прочностные показатели волокна. Общеизвестно, что для всех видов волокон рост кратности вытягивания сопровождается увеличением прочности [282]. Причем в ряде работ [283-285] между прочностью и общей кратностью вытягивания обнаружена линейная зависимость. Это предопределило бытующее иногда мнение о том, что чем больше величина кратности, тем выше прочность готового волокна. Опубликованы, впрочем, работы [286-288], в которых показано, что величина общей кратности вытягивания (λ) не может служить однозначной характеристикой прочности, так как с ростом λ прочность волокна вначале повышается, а затем выходит на постоянный уровень или даже снижается. Возникшее противоре-

чие устранено в работах [280; 289; 290], где показано, что увеличение прочности волокна обусловлено не общей кратностью вытягивания, а только ее высокоэластической составляющей (λ_e). После достижения предела эластичности прочность (σ_p) и λ_e остаются практически постоянными, в то время как общая кратность вытягивания продолжает увеличиваться за счет развития пластической составляющей деформации. Выяснилось, что до $\lambda_e = 7-8$ связь между σ_p и кратностью высокоэластической деформации вполне удовлетворительно отображается прямо пропорциональной зависимостью. Что же касается мнения о линейной связи σ_p и общей кратности вытягивания, то оно справедливо лишь тогда, когда λ_e является основной составляющей λ , например, при низких значениях общей кратности вытягивания.

Охарактеризованные выше зависимости прочности и напряжения от кратности высокоэластической деформации свидетельствуют о наличии корреляции между прочностью вытянутого волокна и напряжением. Поскольку напряжение (σ) пропорционально λ_e^2 (членом λ_e^{-1} в уравнении $\sigma = c(\lambda_e^2 - \lambda_e^{-1})$ обычно пренебрегают), а прочность (σ_p) прямо пропорциональна λ_e , то между σ_p и $(\sigma)^{0.5}$ также должна прослеживаться линейная взаимосвязь. Приведенные в работах [262; 280; 281] экспериментальные данные наличие такой связи подтверждают. По-видимому именно это позволило Зябицкому [266] отнести напряжение к главным параметрам процесса ориентационного вытягивания, что, впрочем, не вполне корректно. Как напряжение, возникающее в образце, так и прочность вытянутого продукта являются в основном откликом на развитие в волокне высокоэластической составляющей деформации. После работ [262; 280; 281; 289; 290] к таким же выводам пришли и некоторые другие исследователи [291; 292].

Связь механического поведения полимерной системы с величиной накопленной высокоэластической деформации требует наличия информации об основных закономерностях ее развития. Влияние на λ_e температуры вытягивания рассмотрено в работе [280]. Установлено, что при одностадийном вытягивании волокон из аморфных полимеров максимальная кратность высоко-

эластической деформации достигается в области температур перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее. Этому состоянию полимера соответствуют условия, при которых на высокоэластическую деформацию накладывается значительная необратимая деформация течения. Целесообразность выбора именно таких условий одностадийного вытягивания уже давно была рекомендована Каргиным с сотр. [293], которые отмечают, что ориентационное вытягивание должно проводиться в условиях, допускающих вязкое течение. По мере снижения температуры общая кратность вытягивания волокна постепенно уменьшается, причем это происходит за счет уменьшения как высокоэластической, так и пластической (необратимой) деформации. Прочность вытянутых продуктов при этом падает [294; 295].

Сильное влияние на развитие λ_e оказывает продолжительность воздействия на полимер внешнего механического усилия (напряжения). Известно [296-298], что одноосное растяжение полимерных материалов, находящихся в высокоэластическом или вязкоэластическом состоянии, носит релаксационный характер. Для каждого материала существует диапазон температур, в котором время релаксации (время достижения системой статистического равновесия после приложения внешнего воздействия) и продолжительность деформации соизмеримы по величине. При этом для линейных полимеров характерен широкий спектр времен релаксации [299]. Это обусловлено, по мнению Каргина и Слонимского [300], наличием в их составе двух совокупностей структурных единиц: цепей и звеньев. В обеих совокупностях могут независимо происходить перегруппировки структурных элементов с соответствующими периодами релаксации. В случае кратковременных механических воздействий (высоких скоростей деформации) изменяется, в основном, форма (конформационный набор) макромолекул, а не их взаимное расположение. Процессы перемещения цепей как целого, период релаксации которых по сравнению с перегруппировкой звеньев более продолжителен, заторможены. В этих условиях доминирует накопление высокоэластической де-

формации. Наоборот, при очень медленном растяжении развития λ_e почти не наблюдается и проявляется в основном вязкое течение материала.

Следует отметить, что в условиях производства процесс ориентационного вытягивания проводится, как правило, непрерывно. В этом случае продолжительность механического воздействия на полимер рекомендуется характеризовать средним градиентом продольной скорости деформации $\dot{\epsilon}_{\text{ср.}} = (V_2 - V_1) / L$, где V_1, V_2 – линейные скорости питающих и тянущих галет; L – длина зоны вытягивания [301]. По значению $\dot{\epsilon}_{\text{ср.}}$ можно приблизительно оценивать среднее время механического и теплового воздействия на полимерную систему $\tau_{\text{ср.}} = 1 / \dot{\epsilon}_{\text{ср.}}$. Если деформация заканчивается, например, до выхода образца из зоны вытягивания, то $\tau_{\text{ср.}}$ учитывает не только продолжительность растяжения, но и время последующих релаксационных процессов [302]. Естественно, что $\dot{\epsilon}_{\text{ср.}}$ не отражает истинную (мгновенную) скорость деформации волокна, а является усредненной по длине зоны вытягивания величиной. В то же время на примере аморфных полимеров показано [303], что $\dot{\epsilon}_{\text{ср.}}$ может использоваться в качестве одного из двух параметров, нормирующих обобщенный температурно-временной критерий непрерывного одностадийного вытягивания $I_g(\dot{\epsilon}_{\text{ср.}} \cdot \alpha_T)$, где α_T – коэффициент температурного приведения, вычисляемый по известному уравнению Вильямса-Лэндела-Ферри [304; 305]. Зависимости высокоэластической составляющей деформации и прочности (σ_p) предельно вытянутых волокон от величины $I_g(\dot{\epsilon}_{\text{ср.}} \cdot \alpha_T)$ имеют качественно одинаковый вид в форме кривой с максимумом [303; 306]. Выясняется, что при очень низких значениях $I_g(\dot{\epsilon}_{\text{ср.}} \cdot \alpha_T)$, которым соответствует высокая температура и малая величина средней скорости деформации, в волокнах из аморфных полимеров происходит в основном накопление необратимой деформации течения. Однако повышение $\dot{\epsilon}_{\text{ср.}}$ при той же температуре ведет к быстрому росту λ_e и σ_p , которые достигают максимума при некотором оптимальном значении $I_g(\dot{\epsilon}_{\text{ср.}} \cdot \alpha_T)$. Примечательно, что такой же величины $I_g(\dot{\epsilon}_{\text{ср.}} \cdot \alpha_T)$, которой опять же соответствуют максимумы λ_e и σ_p , можно достичь понижением температуры вытягивания при неизменном значении $\dot{\epsilon}_{\text{ср.}}$.

Это означает, что увеличение $\dot{\epsilon}_{\text{ср.}}$ эквивалентно понижению температуры вытягивания и наоборот. Указанные параметры могут быть взаимно откорректированы таким образом, что $l_g(\dot{\epsilon}_{\text{ср.}} \cdot \alpha_T)$ сдвигается в область оптимальных значений, при которых прочностные показатели вытянутого волокна повышаются до максимально возможного уровня. Коррекция $l_g(\dot{\epsilon}_{\text{ср.}} \cdot \alpha_T)$ обычно осуществляется за счет изменения линейных скоростей питающих и тянущих галет, температуры, а также длины зоны вытягивания.

Обобщая вышеизложенное следует отметить, что не смотря на большой объем выполненных исследований многие вопросы, касающиеся механики одноосного растяжения химических волокон, остаются открытыми. Если для аморфных вязкоэластичных полимеров связь прочности вытянутых образцов с механическим поведением деформируемого объекта и параметрами одноосного растяжения можно в общем виде считать установленной, то для целого ряда аморфно-кристаллических полимеров такого рода зависимости определены лишь ориентировочно или же вообще не определены. Типичным примером наименее изученных полимерных систем служит гель-нить из СВМПЭ. В процессе вытягивания структура полиэтиленовой гель-нити изменяется, а температура стеклования (T_g) существенно повышается [256]. В этом случае возможность применения метода температурно-временного приведения, основанного на использовании в качестве составной части уравнения Вильямса-Лэндела-Ферри [274; 304; 305; 307], справедливо-го лишь при постоянном (неизменном) значении T_g , вряд ли правомерно. К тому же кратность вытягивания гель-нити значительно выше, чем у «обычных» расплавных или растворных волокон, что также должно вносить соответствующие коррективы. Все это предопределяет необходимость изучения механики одноосного растяжения гель-нити из СВМПЭ с несколько иных, чем для аморфных полимеров позиций.

1.6.4. Организация процесса вытягивания

Организация процесса вытягивания должна базироваться на использовании физически обоснованных моделей и подходов, которые предусматривают выбор и направленное регулирование параметров, оказывающих влияние на свойства ориентированного волокна. Общая модель ориентационного упрочнения гибкоцепных полимеров, позволяющая сформулировать некоторые подходы к увеличению механических свойств волокон из СВМПЭ, предложена Савицким с сотр. [126]. Для построения модели использованы представления о наличии в системе устойчивой сетки молекулярных зацеплений (узлов), которые образуются при переходе расплава или раствора полимера в твердое агрегатное состояние и в ходе последующего одноосного растяжения волокна не разрушаются [308]. В процессе вытягивания происходит лишь существенная перестройка элементов исходной сетки, в результате которой возрастает ориентация макромолекул [309] и плотность укладки держащих нагрузку цепей без изменения их общего количества в сечении образца [310]. Предельная кратность вытягивания зависит при этом от концентрации пойманных узлов в единице объема полимера и определяется отношением контурной длины участка цепи между соседними узлами к кратчайшему расстоянию между ними в исходном неориентированном состоянии. Рост кратности вытягивания, а следовательно и прочности волокна достигается за счет создания в исходной системе более редкой чем в расплаве сетки молекулярных зацеплений путем добавления в полимер растворителя вплоть до образования полуразбавленного раствора. Предполагая, что количество образовавшихся при охлаждении системы узлов пропорционально числу перекрывающихся молекулярных звеньев и зависит от концентрации полимера в растворе, авторы модели приходят к тому, что предельно достижимая кратность вытягивания «мокрого» гель-волокна (λ_c) задается выражением

$$\lambda_c = \lambda_0 [C_n (C_n - C_{кр}) / (C - C_{кр})]^{1/3}, \quad (1.8)$$

а предельная кратность вытягивания сухого волокна (λ_{co}), находящегося при удалении растворителя в свободном состоянии, другим выражением

$$\lambda_{co} = \lambda_0 [C_H (C_H - C_{кр}) / C (C - C_{кр})]^{1/3}, \quad (1.9)$$

здесь λ_0 – предельная кратность вытягивания волокна, сформованного из расплава блочного ПЭ; $C_H \simeq 0,5$ – объемная концентрация полимера в растворе, ниже которой начинается раздвижение макроцепей и уменьшение числа перекрывающихся молекулярных звеньев; $C_{кр}$ – критическая концентрация раствора, ниже которой клубки макромолекул изолируются друг от друга, C – реальная объемная концентрация полимера в прядильном растворе.

Прочность (σ) волокна, вытянутого до кратности λ , рассчитывается при температуре $T \sim 0$ К по следующей формуле

$$\sigma = f \sigma_{co} \lambda [f + \sigma_{co} (\lambda - 1)]^{-1}, \quad (1.10)$$

где: f – теоретическая прочность (С–С) связи в ПЭ; $\sigma_{co} = \sigma_0 [C_H (C - C_{кр}) / C (C_H - C_{кр})]^{2/3}$ – прочность неориентированного волокна после удаления растворителя; σ_0 – прочность неориентированного образца блочного ПЭ при T близкой к 0 К.

Для расчета прочности σ при иных температурах предлагается использовать вместо f и σ_{co} их значения при нужной температуре, которые можно вычислить по уравнению Журкова [228].

Руководствуясь выработанными подходами авторами модели получены образцы ориентированного моноволокна с прочностью при растяжении от 1,5 до 7,0 ГПа и модулем упругости от 23 до 144 ГПа, сформованные изначально из расплава и растворов СВМПЭ различной концентрации: 20, 10, 5 и 2 %. Предельная кратность вытягивания исходных «сухих» образцов изменяется при этом от 12-32 для расплава до 144-230 для 2 % раствора. Обнаружено, что данные по прочности и величине λ_{co} , отвечающие нижнему уровню экспериментальных значений предельной кратности вытягивания, находятся в удовлетворительном соответствии с предсказаниями модели.

Вывод о том, что предельная кратность вытягивания и прочность ориентированного волокна коррелируют с контурной длиной отрезков макромолекул между точками их переплетений и зависят от концентрации прядильного раствора находит подтверждение в работах других исследователей [129;

179]. В то же время некоторые положения «сеточной» модели, такие, например, как неизменность числа цепей в поперечном сечении вытягиваемого волокна или отсутствие разрывов макромолекул вступают в противоречие с результатами эксперимента. Не случайно то, что в области высоких экспериментальных значений λ_{co} , а также при вытягивании не сухого, а мокрого гелевого волокна предсказания модели не оправдываются. В предложенной модели игнорируется также наличие в полимере надмолекулярных структурных образований (как исходных, так и сформировавшихся в процессе вытягивания), которые на протекание ориентационных процессов влияют весьма существенно. С учетом перечисленных обстоятельств возможность использования «сеточной» модели для организации процесса вытягивания гелевой нити из СВМПЭ носит ограниченный характер.

Структурно-кинетический подход к проблеме упрочнения гибкоцепных полимеров, позволяющий выдвинуть физически обоснованные требования к организации процесса ориентационного вытягивания, сформулирован в работе [311]. Основой этого подхода служат представления о кинетической природе разрушения твердых тел [228] и важной роли надмолекулярной структуры полимеров в процессе упрочнения [39; 312]. Ориентационное вытягивание полимеров, которое проводится под воздействием растягивающих напряжений и температуры, предлагается рассматривать как суперпозицию двух одновременно протекающих и конкурирующих между собой процессов:

- 1) упрочнения, достигаемого за счет анизотропного выстраивания макромолекул вдоль оси растяжения в результате структурных переходов (перестроений) на молекулярном и надмолекулярном уровнях организации;
- 2) разупрочнения, обусловленного несколькими причинами:
 - а) термофлуктуационным разрывом химических связей в нагруженных (перенапряженных) макромолекулах [313-317], приводящим, в конечном итоге, к образованию микротрещин и полос сброса;

- б) релаксацией ориентированных макромолекул при повышенной температуре, ведущей к снижению достигнутой ранее степени ориентации.

Оба указанных процесса (упрочнения и разупрочнения) экспоненциально зависят от температуры и величины механического напряжения, связанного с кратностью вытягивания и скоростью деформации волокна. Чтобы эффект упрочнения был доминирующим ориентационное вытягивание следует проводить в условиях, препятствующих протеканию релаксационных процессов. При одностадийном изотермическом вытягивании сделать это практически невозможно, поскольку наиболее высокая кратность вытягивания и прочность достигаются при температуре, приближающейся к температуре плавления полимера [318]. Снижение температуры ограничивает кратность вытягивания и приводит к образованию менее прочного продукта. В то же время при одинаковых кратностях растяжения абсолютная разрывная нагрузка волокна оказывается (вплоть до предела эластичности) тем выше, чем ниже температура вытягивания. Вероятная причина – снижение разориентации цепей при понижении температуры, вследствие роста растягивающей полимер силы.

Предназначение внешней растягивающей силы сводится к созданию в полимерной системе ориентированного поля, вдоль которого фрагменты макромолекул постепенно выстраиваются при наличии достаточной молекулярной подвижности в упорядоченный ансамбль. Согласно исследованиям Е.А. Егорова и Жиженкова [319; 320], основанным на использовании метода протонного магнитного резонанса, оптимальная молекулярная подвижность является одним из главных условий эффективного ориентационного вытягивания. Обнаружено, например, что при одностадийном изотермическом вытягивании с ростом кратности растяжения молекулярное (сегментальное) движение затормаживается. Причины торможения могут быть как внутри-, так и межмолекулярной природы: обеднение конформационного набора цепей свернутыми изомерами, уплотнение аморфных прослоек, а также допол-

нительная (ориентационная) кристаллизация. Совокупность этих явлений, условно названная механическим стеклованием, способствует подавлению сегментальной подвижности и приводит к тому, что начиная с некоторой предельной кратности вытягивания растяжению подвергается уже не вязко-эластичное, а твердое тело. Это ведет к резкому росту растягивающей силы и обрыву образца. Воспрепятствовать механическому стеклованию и увеличить предельную кратность вытягивания можно путем температурного расстекловывания [321]. Если вытягивание вести при температуре T_1 , то «запас эластичности» полностью исчерпывается при кратности растяжения λ_1 . Повышение температуры до $T_2 > T_1$ вновь увеличивает сегментальную подвижность и переводит часть микрообластей в высокоэластическое состояние, что дает возможность дополнительно растянуть полимер до λ_2 и так далее. Максимальная температура вытягивания ограничена при этом температурой перехода орторомбической кристаллической структуры в гексагональную. В гексагональной фазе выпрямленные сегменты цепей способны вращаться вокруг своей оси, что позволяет им проскальзывать относительно друг друга. Прочность волокна на разрыв в этом случае быстро снижается.

Возможность повышения прочностных показателей ПЭ волокна за счет осуществления ориентационного вытягивания не в одну, а в несколько стадий с поэтапным от стадии к стадии увеличением температуры подтверждена в работах [198; 199; 322]. Главное условие – правильная организация подъема температуры. Устанавливать на какой либо стадии слишком высокую температуру нельзя. Из-за чрезмерной молекулярной подвижности процессы хаотизации (релаксации) будут превалировать над процессами, ведущими к улучшению порядка. Важное значение имеет также выбор скорости деформации волокна, которая определяет (наряду с температурой) величину ориентирующего усилия, сдерживающего протекание релаксационных процессов [197; 320]. При низкой скорости деформации и высокой температуре ориентирующее усилие мало, вследствие чего может произойти явление типа «отжига в свободном состоянии».

Достоинством процесса вытягивания, который основан на положениях структурно-кинетического подхода и реализуется в несколько последовательных стадий, является то, что температура, кратность вытягивания, средняя скорость деформации нити, а также величина действующей на нить растягивающей силы могут быть подобраны (откорректированы) для каждой стадии индивидуально. Это позволяет оптимизировать процесс в целом и получать в стабильном режиме ориентированную нить с высоким уровнем прочности и модуля упругости. Предпринимались, впрочем, попытки заменить многостадийное вытягивание одностадийной зонной вытяжкой, которая проводится под постоянной нагрузкой с повышающейся от зоны к зоне температурой [323-325]. Указанные работы существенным успехом не увенчались. Механические показатели нити, полученной методом одностадийной зонной вытяжки, оказались менее высокими, чем у нити, подвергнутой многостадийному вытягиванию [326].

Аппаратурное оформление многостадийного вытягивания включает систему роликов или иных тянущих элементов (например, семивальцев), а также расположенные между ними устройства для нагрева нити: металлические утюги, газовые термокамеры, ванны с жидким теплоносителем [327]. Главное при этом исключить проскальзывание нити на тянущих элементах и обеспечить ее эффективный теплообмен с горячей поверхностью или средой вытягивания.

Выбор схемы и условий вытягивания во многом определяется присутствием или отсутствием в нити растворителя. Возможны различные варианты:

- 1) многостадийному вытягиванию с повышающейся от стадии к стадии температурой подвергается неотмытая от растворителя гель-нить [154; 328; 329]. Это допустимо, поскольку под действием растягивающей силы способность гель-нити к набуханию и растворению уменьшается в сравнении со свободным состоянием на несколько порядков [330]. К тому же по мере роста кратности вытягивания концентрация раствори-

теля в нити значительно снижается вследствие его отжима (синерезиса);

- 2) сформованная гель-нить проходит вначале стадию экстракции растворителя, затем сушку от экстрагента и лишь после этого подается в виде ксерогеля на операцию многостадийного ориентационного вытягивания [328; 331]. В случае применения летучего растворителя (керосин, декалин) процесс экстракции может быть заменен его испарением. Использование ксерогеля позволяет увеличить температуру вытягивания нити, так как температура плавления кристаллитов СВМПЭ в отсутствие растворителя повышается [157];
- 3) неотмытая от растворителя гель-нить подается вначале на стадию предварительного вытягивания, а затем после отмытки от растворителя и сушки проходит в виде ксерогеля этап дополнительного ориентационного вытягивания [328; 332]. Предварительное вытягивание совмещается иногда с отмыткой нити от растворителя [333].

Следует отметить, что конкретные схемы ориентационного вытягивания гель-нити, реализованные в масштабе промышленного производства, в литературе не раскрываются.

1.7. Объем производства, свойства и области применения высокопрочных волокон из СВМПЭ

Промышленное производство высокопрочных нитей из СВМПЭ, основанное на использовании методов гель-формования и ориентационного термовытягивания, освоено в настоящее время в США, Западной Европе, Японии и Китае (таблица 1.1).

Таблица 1.1 Производители высокопрочных ПЭ нитей по основным регионам [334]

Страна и фирма-производитель	Мощность производства на январь 2008 г., т	Торговая марка
<u>Соединенные штаты</u> <ul style="list-style-type: none"> • DSM Dyneema • Honeywell Int. Inc. 	<p style="text-align: center;">4500</p> <p style="text-align: center;">1500</p>	<p style="text-align: center;">Dyneema Dyneema UD Spectra Spectra-Shield</p>
<u>Западная Европа</u> <ul style="list-style-type: none"> • DSM Dyneema BV 	3200	Dyneema
<u>Япония</u> <ul style="list-style-type: none"> • Toyobo Co. Ltd. 	1600	Dyneema
<u>Китай</u> <ul style="list-style-type: none"> • Beijing Tongyizhong Specialty Fibre Technology • China Hynan Zhongtai Special Equipment Co. Ltd. • Ningbo Dacheng Advanced Material Co. Ltd. • Shandong JCD High Performance Fibers Co. Ltd. 	<p style="text-align: center;">500</p> <p style="text-align: center;">500</p> <p style="text-align: center;">500</p> <p style="text-align: center;">250</p>	<p style="text-align: center;">Saftex/Futai</p> <p style="text-align: center;">ZT</p> <p style="text-align: center;">Qianglun</p> <p style="text-align: center;">JCD</p>
Всего:	12550	

От других видов высокопрочных волокон (параарамидных, углеродных, стеклянных) ПЭ нити выгодно отличаются уровнем удельной разрывной нагрузки (прочности), очень низким значением плотности, уникальной способностью к поглощению и рассеиванию высокоскоростного удара, устойчивостью к истиранию и изгибам, невосприимчивостью к действию вла-

ги, низких температур и солнечной радиации, химической и биологической инертностью, высокими диэлектрическими характеристиками, а также абсолютной прозрачностью во всем радиолокационном диапазоне длин волн [335-337].

Сопоставление удельных прочностных показателей ПЭ нитей и армирующих волокон иной природы приведено в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Удельные прочностные показатели армирующих волокон, выпускаемых в масштабе промышленного производства [173; 338-341]

Наименование волокна	Прочность на разрыв, сН/текс	Начальный модуль упругости, сН/текс	Плотность, г/см ³
<u>ПЭ нити</u>			
Дунеема SK-65	265	8500	0,97
Дунеема SK-75	350	13500	0,97
Spectra 900	260	9000	0,97
Spectra 1000	320	12000	0,97
<u>Параарамидные нити</u>			
Кевлар 49	210	8400	1,43
Кевлар KM2	240	5800	1,43
<u>Углеродные волокна</u>			
T-300	205	13350	1,76
T-400	250	14200	1,80
T-800	315	16500	1,82
<u>Стекланные волокна</u>			
E-стекло	120-140	3450	2,47
S-стекло	160-165	3700	2,56

Из данных таблицы 1.2 следует, что удельная прочность на разрыв ПЭ нитей в среднем существенно выше, чем у параарамидных, углеродных и

стеклянных волокон. К тому же параарамидные волокна теряют во влажной среде до 40 % начальной прочности, которая не восстанавливается, а для изделий из углеродных и стеклянных волокон характерен механизм хрупкого излома и низкие значения ударной прочности.

Все вышеизложенное характеризует высокопрочные ПЭ нити как продукт нового поколения, обладающий комплексом свойств, отсутствующим у других армирующих волокон. Благодаря удачному сочетанию свойств объем мирового производства ПЭ нитей увеличивается в течение последних 10-ти лет на 13-15 % ежегодно. При этом экспортные поставки высокопрочного ПЭ волокна не превышают 6 % от объема производства и строго контролируются [334].

В чистом виде ПЭ нити и ткани на их основе используются для производства различной продукции специального и массового спроса: швартовых, буксировочных и якорных канатов, рыболовных сетей, судового такелажа, парусов, парашютов, несущих элементов оптических и подводных кабелей, базовых бронежилетов 1-го класса защиты, изделий медицинского назначения и т.д. [120; 342]. В то же время главной и наиболее массовой сферой применения высокопрочных ПЭ нитей является создание композиционных материалов (КМ), которые подразделяются на три основных вида:

- 1) бронезащитные КМ, обеспечивающие защиту от объектов (пуль, осколков), движущихся с ультразвуковыми скоростями [334; 343];
- 2) легкие ударопрочные КМ конструкционного назначения [343-347];
- 3) гибридные КМ (ПЭ-углерод, ПЭ-стекло), сочетающие высокий уровень жесткости и ударной прочности, величина которой прямо пропорциональна массовой доле ПЭ нити [343; 348].

Указанные виды КМ используются в авиа-, вертолето-, судо- и автомобилестроении, производстве средств индивидуальной и коллективной бронезащиты, а также продукции массового спроса: деталей и аппаратов химической и пищевой промышленности, лопастей ветряных энергоустановок, разнообразного спортивного инвентаря и др. [349].

Сферы потребления высокопрочных ПЭ нитей по основным регионам указаны в таблице 1.3 [334].

Таблица 1.3 Потребление ПЭ нитей высокой прочности по основным регионам на декабрь 2007 г. (в процентах)

Сфера потребления	США	Западная Европа	Япония	Китай
Баллистические и ударопрочные КМ	52	55	4	55
Канаты, кабели, тросы	22	20	37	20
Сети	11	8	14	15
Спорт, досуг и др.	10	10	14	~ 5
Экспорт	5	7	31	~ 5

Видно, что сектор баллистических и стойких к удару конструкционных КМ потребляет наибольшее количество ПЭ нитей высокой прочности.

На основе анализа литературных данных были сформулированы цели и задачи настоящего диссертационного исследования, представленные во «Введении» (с. 8-9).

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе служили реакторные порошки СВМПЭ и производные продукты на их основе: полуразбавленные растворы, гели, ксерогели и нити с различной кратностью ориентационного вытягивания.

Синтез СВМПЭ проводили в условиях опытной установки ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим» с использованием различных модификаций нанесенных титанмагниевого катализаторов, разработанных Институтом катализа имени Г.К. Борескова СО РАН. Прочие объекты исследования были получены во ФГУП «Научно-исследовательский институт синтетического волокна с экспериментальным заводом» (ВНИИСВ).

2.1.1. Титанмагниевого катализаторы

Процесс получения нанесенных титанмагниевого катализаторов включает 3-и основные стадии:

1. Синтез раствора магнийорганического соединения (МОС).
2. Синтез магнийсодержащего носителя.
3. Нанесение соединений титана на носитель.

Раствор МОС получали взаимодействием порошка металлического магния с хлористым бензолом в присутствии дибутилового или диизоамилового эфира.



где $n = 0,4-0,6$; $m = 1,2-1,5$; $k = 0,4-0,6$; $p = 0,01-0,03$.

Установка для синтеза раствора МОС, схема которой показана на рисунке 2.1, состоит из реактора и дозировочного насоса с дозировочными емкостями. Реактор, обогрев или охлаждение которого осуществляется термостатом, снабженным встроенным водяным холодильником, оборудован ру-

башкой, лопастной мешалкой, обратным холодильником, гидрозатвором и подвижным сифоном для выгрузки продуктов реакции.

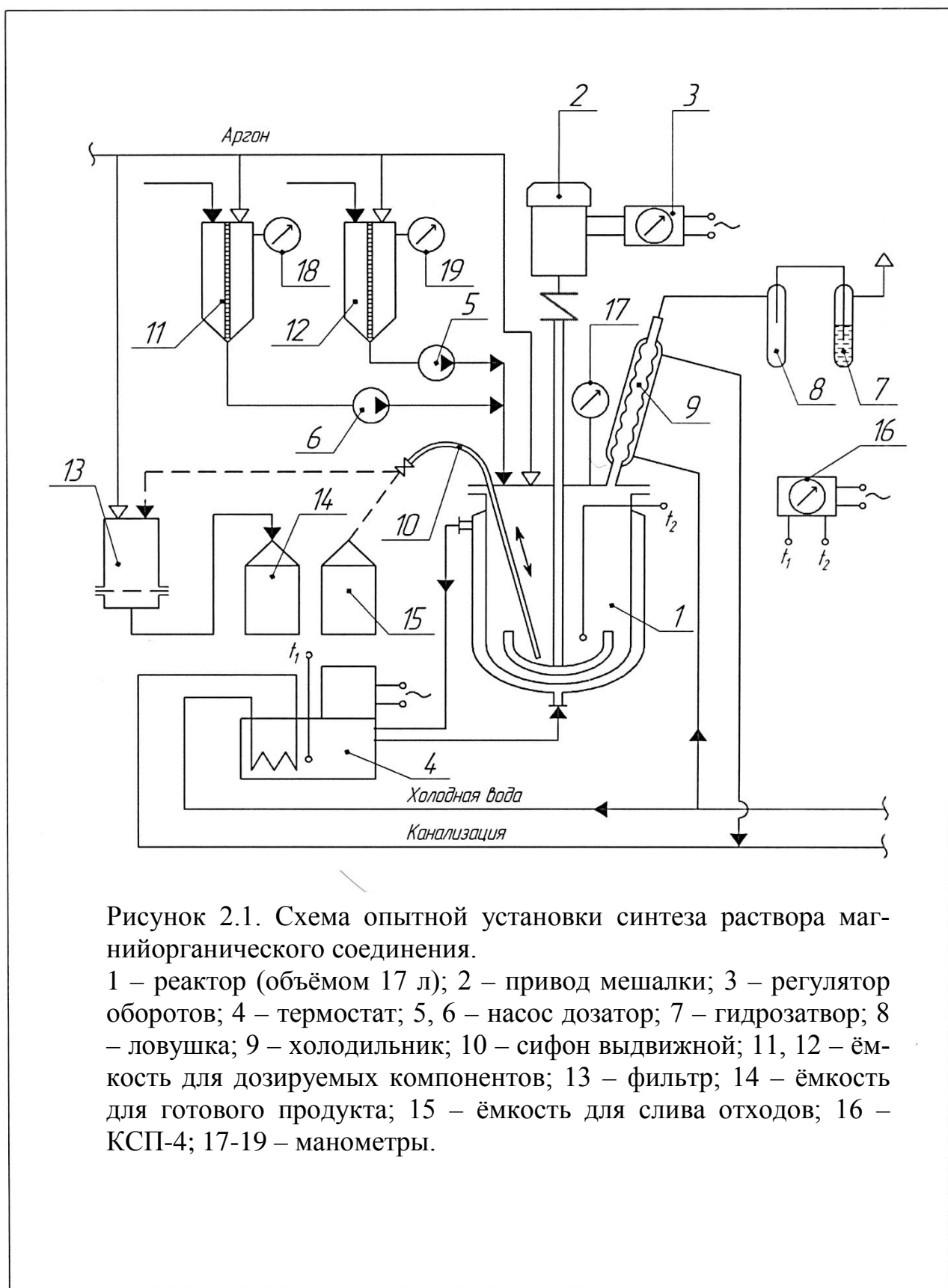


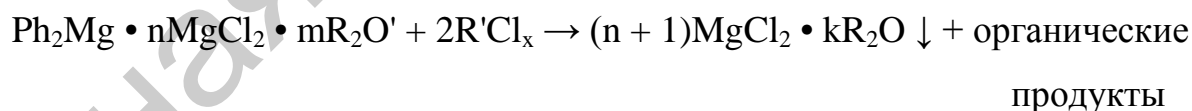
Рисунок 2.1. Схема опытной установки синтеза раствора магнийорганического соединения.

1 – реактор (объёмом 17 л); 2 – привод мешалки; 3 – регулятор оборотов; 4 – термостат; 5, 6 – насос дозатор; 7 – гидрозатвор; 8 – ловушка; 9 – холодильник; 10 – сифон выдвижной; 11, 12 – ёмкость для дозируемых компонентов; 13 – фильтр; 14 – ёмкость для готового продукта; 15 – ёмкость для слива отходов; 16 – КСП-4; 17-19 – манометры.

Синтез раствора МОС проводили в следующей последовательности: в реактор загружали порошок металлического магния, прогревали в токе аргона 3-5 часов при 70-90 °С и после охлаждения до комнатной температуры добавляли эфир, первую порцию хлорбензола и кристаллический йод (инициатор реакции). После нагрева содержимого реактора до 80-90 °С начинается реакция взаимодействия магния с хлорбензолом, что характеризуется скачком температуры на 10-15 °С. При установлении температуры в реакторе на уровне 90-95 °С осуществляли дозировку оставшегося количества хлорбензола. По окончании дозировки смесь выдерживали в течение 6-8 часов при 90-95 °С до завершения реакции. Затем полученный раствор МОС отстаивали для отделения дихлорида магния, образовавшегося в результате побочных реакций, и сливали с помощью сифона в емкость для хранения.

Синтез магнийсодержащего носителя и катализатора проводили на установке, показанной на рисунке 2.2. Установка состоит из реактора, который оборудован якорной мешалкой и подвижным сифоном для выгрузки катализатора. В комплект установки входит также термостат для обогрева или охлаждения реактора, дозировочный насос и емкости для исходных компонентов и промывочных жидкостей.

Носитель получали хлорированием раствора МОС различными хлорсодержащими компонентами (хлоралкилы, CCl_4) по реакции



Для проведения хлорирования в реактор загружали раствор МОС и при перемешивании дозировали хлорирующий агент. При этом в реакторе образуется твердый порошок носителя, который после декантации маточного раствора 3 раза промывали свежим углеводородным растворителем.

На стадии приготовления катализатора к суспензии носителя добавляли четыреххлористый титан, который прочно сорбировался на носителе с образованием титанмагниевого катализатора следующего состава



где $a = 0,02-0,05$; $b = 0,01-0,05$.



Рисунок 2.2. Схема опытной установки приготовления магний-содержащего носителя и титанмагниевого катализатора.

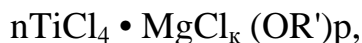
1 – реактор (объёмом 17 л); 2 – привод мешалки; 3 – регулятор оборотов; 4 – термостат; 5 – ёмкость с раствором МОС; 6 – ёмкость для углеводородного растворителя; 7 – ёмкость для дозируемы компонентов; 8 – насос дозатор; 9 – гидродозатор; 10 – ловушка; 11 – сифон выдвижной; 12 – ёмкость для маточного раствора; 13 – ёмкость для слива отходов; 14 – ёмкость для готового продукта; 15 – КСП-4; 16-19 – манометры.

При обработке носителя четыреххлористым титаном из носителя удаляется часть эфира в виде комплекса $TiCl_4 \cdot R_2O$, который выводится из реактора при промывках катализатора углеводородным растворителем. После

промывок суспензию катализатора с помощью подвижного сифона передавливали давлением аргона в емкость для хранения.

Объектом исследования в настоящей работе служили модификации нанесенного титанмагниевого катализатора ИКТ-8-20 типа ИКТ-8-20 НШ и ИКТ-8-20 ТС (сокращенно НШ и ТС). При этом условия получения НШ-катализатора полностью соответствуют вышеописанному процессу. Различные модификации НШ-катализатора, имеющие состав $a\text{TiCl}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot b\text{R}_2\text{O}$ (где $a = 0,02-0,05$; $b = 0,01-0,05$), могут содержать от 0,4 до 5 % титана. Для получения НШ-катализаторов с пониженным содержанием титана магнийорганические носители обрабатывали низкопроцентным раствором TiCl_4 в гептане.

ТС-катализатор получали по той же технологической схеме, что и катализатор типа НШ. Отличие в технологии приготовления сводится при этом к тому, что на второй стадии процесса (перед синтезом твердого порошка носителя) в раствор МОС вначале добавляли тетраэтоксисилан и лишь после этого проводили реакцию хлорирования. Модификация носителя алкоксигруппами способствует тому, что ПЭ, синтезированный на ТС-катализаторах, обладает более узким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \leq 4,5$), чем полиолефины, полученные на катализаторах иного типа. Модификации ТС-катализатора могут содержать от 0,3 до 5 % титана и имеют следующий состав



где $n = 0,04-0,08$; $k = 1,5-1,8$; $p = 0,2-0,5$; $\text{R}' - \text{C}_2\text{H}_5$.

Для наработки реакторных порошков СВМПЭ с различными физико-химическими свойствами в Институте катализа СО РАН был приготовлен ряд партий НШ и ТС-катализаторов, отличающихся друг от друга размером частиц (от 3,0 до 11,2 мкм) и содержанием активного компонента – титана (от 0,3 до 4,0 %).

2.1.2. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен

СВМПЭ получали методом суспензионной полимеризации этилена в углеводородном растворителе с использованием нанесенного титанмагниевого катализатора и алюминийорганического сокатализатора. Принципиальная технологическая схема установки синтеза СВМПЭ показана на рисунке 2.3. Процесс синтеза осуществляли в следующей последовательности. В реактор полимеризации загружали отмеренные количества углеводородного растворителя (гептана), алюминийорганического сокатализатора (триэтилалюминия или триизобутилалюминия) и титанмагниевого катализатора в виде суспензии. После этого включали подачу этилена и доводили его давление в реакторе полимеризации до постоянного заданного уровня (0,5 ÷ 4,0 атм). Реакцию полимеризации проводили в течение 3-18 часов при неизменной температуре, величина которой варьировалась в диапазоне от 45 до 70 °С. Тепло, выделяющееся в процессе реакции, отводили с помощью хладагента, подаваемого в рубашку реактора, а постоянство давления обеспечивали подпиткой реактора свежим этиленом. После завершения реакции полимеризации суспензию порошка СВМПЭ с концентрацией 0,3-0,4 кг/л перегружали самотеком в сборник суспензии и подавали с помощью насоса на центрифугирование. На центрифуге происходил отжим порошка СВМПЭ от гептана. Отжатый гептан (маточник) поступал на регенерацию, а влажный СВМПЭ собирался вначале в бункере, а затем подавался на операцию сушки. Сушку влажного полимера проводили в роторной вакуумной сушилке при 60-80 °С. Сухой порошок перегружали в бункер и затаривали в мешки.

Основными техническими показателями синтезированного СВМПЭ являются: характеристическая вязкость (молекулярная масса), размер частиц и насыпная плотность порошка. С целью оценки влияния условий синтеза, а также технических и других свойств реакторных порошков на их способность к переработке в высокопрочную нить в ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим» был наработан ряд

партий СВМПЭ, полученных с использованием различных модификаций НШ и ТС-катализаторов и режимов полимеризации этилена.

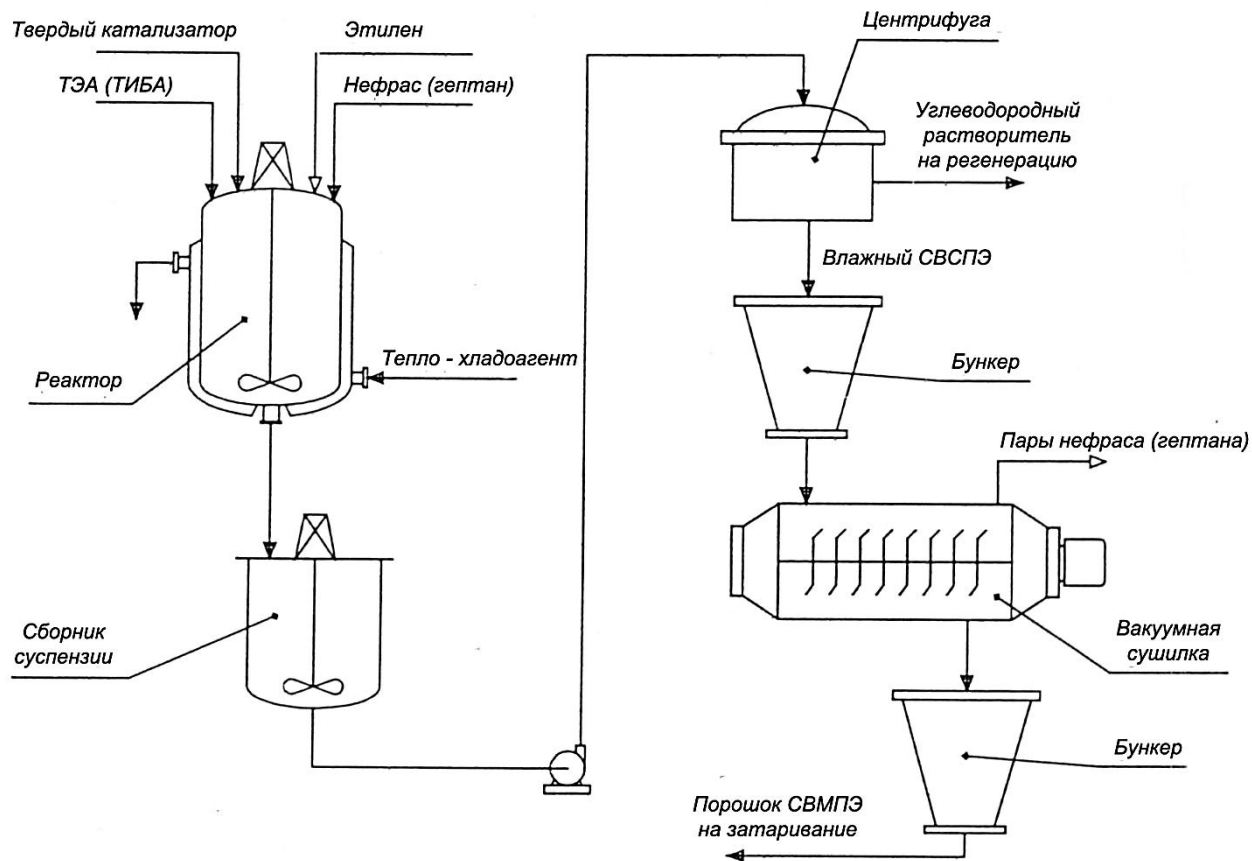


Рисунок 2.3. Принципиальная технологическая схема установки синтеза СВМПЭ

2.1.3. Гели

Гели образуются при охлаждении растворов СВМПЭ ниже температуры кристаллизации полимера. При этом способы приготовления гелей из растворов СВМПЭ в различных растворителях несколько отличаются друг от друга.

2.1.3.1. Гели СВМПЭ на основе вазелинового медицинского масла

Вазелиновое медицинское масло, выпускаемое отечественной промышленностью по ГОСТ 3164-78, это смесь предельных углеводородов парафинового и нафтенового типов, получаемая сернокислотной очисткой вакуум-дистиллятных нефтяных фракций с последующей обработкой отбели-

вающими землями. Нетоксично, не содержит непредельных и серосодержащих соединений. Некоторые технические показатели вазелинового масла приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Свойства вазелинового медицинского масла

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1.	Плотность при 20 °С, кг/м ³	850-860
2.	Температура застывания, °С	не выше -8
3.	Температура начала кипения, °С	не ниже 360
4.	Температура воспламенения, °С	290
5.	Температура самовоспламенения, °С	337
6.	Температура вспышки в открытом тигле, °С	223
7.	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	не ниже 185
8.	Нижний предел воспламенения, %	1,2
9.	Кинематическая вязкость при 50 °С, м ² /с	(2,8-3,6)·10 ⁻⁵
10.	Динамическая вязкость при 50 °С, Па·с	(24-31)·10 ⁻³
11.	Зольность, %масс.	не более 0,005

Начальной стадией получения геля на основе вазелинового масла является приготовление гомогенного прядильного раствора, концентрацию которого варьировали в данной работе от 0,025 до 5,0 % (масс). Растворение СВМПЭ с величиной молекулярной массы от $1,5 \cdot 10^6$ до $6,2 \cdot 10^6$ г/моль проводили в условиях лабораторной установки [95], в состав которой входит цилиндрическая колба из термостойкого стекла, помещенное в колбу перемешивающее устройство и термостат, заполненный силиконовым маслом. Колбу с суспензией порошка в масле помещали в термостат с температурой 80 °С и нагревали при перемешивании до 175 °С со скоростью около 3 °С/мин. Систему выдерживали при 175 °С в течение 30 минут, затем выключали мешалку и после 15-минутного термостатирования выливали горячий раствор из колбы в чашку Петри. В результате охлаждения раствор переходил в состояние геля.

Для предотвращения термоокислительной деструкции полимера над перемешиваемой системой поддерживали слабый ток инертного газа (азота), а в исходную суспензию добавляли антиоксидант – фенол-2,2-метил-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)n-фенил-β-нафтиламин, количество которого составляло 5 % от массы полимера. О гомогенности раствора судили по отсутствию в пленке геля недорастворенных полимерных включений (так называемых геликов), которые хорошо различимы при 25-кратном увеличении под оптическим микроскопом МБС-1.

В ряде случаев гели СВМПЭ в вазелиновом масле получали также охлаждением прядильного раствора, изымаемого из околофильерного пространства установки формования нити.

2.1.3.2. гели СВМПЭ на основе декалина

Декалин (декагидронафталин), некоторые технические свойства которого представлены в таблице 2.2, содержит 60 % цис-изомера и 40 % транс-изомера.

Таблица 2.2 Свойства декалина

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя	
		цис-декалин	транс-декалин
1.	Плотность при 20 °С, кг/м ³	896,5	869,9
2.	Температура плавления, °С	-43,01	-30,4
3.	Температура кипения, °С	195,65	187,25
4.	Коэффициент рефракции при 20 °С	1,4810	1,4695
5.	Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с	2,901·10 ⁻³	1,956·10 ⁻³
6.	Температура самовоспламенения, °С	250	
7.	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	58	
8.	Концентрационные пределы взрываемости, %	0,7-4,9	
9.	Предельно допустимая концентрация, мг/м ³	100	

Гели на основе декалина готовили по той же методике и на той же установке, что и гели СВМПЭ в вазелиновом масле. Для получения раствора суспензию порошка СВМПЭ в декалине с концентрацией полимера от 0,1 до 2,5 % (масс.) нагревали при перемешивании от 70 до 145 °С со скоростью ~ 3 °С/мин и выдерживали при конечной температуре в течение 30 минут. После выключения мешалки и 15-минутного термостатирования при 145 °С полученный раствор выливали в чашку Петри. Чашку накрывали стеклом во избежание интенсивного испарения растворителя. При охлаждении раствор переходил в состояние геля. Приготовленные образцы хранили в герметично закрытом сосуде над слоем декалина для предотвращения высыхания геля.

2.1.3.3. Гели СВМПЭ на основе п-ксилола

Некоторые технические показатели п-ксилола (1,4 диметилбензола) указаны в таблице 2.3.

Таблица 2.3 Свойства п-ксилола

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1.	Плотность при 20 °С, кг/м ³	861,1
2.	Температура плавления, °С	13,26
3.	Температура кипения, °С	138,35
4.	Температура самовоспламенения, °С	553
5.	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	29
6.	Концентрационные пределы взрываемости, %	3,0-7,6
7.	Предельно допустимая концентрация, мг/м ³	50

Для приготовления раствора навеску порошка СВМПЭ и навеску антиоксиданта помещали в колбу с п-ксилолом. Суспензию порошка в п-ксилоле с концентрацией полимера от 0,1 до 2,5 % нагревали при перемешивании вначале до 80, а затем до 115 °С. Скорость нагрева до 80 °С составляло около 5 °С/мин, а от 80 до 115 °С ~ 1 °С/мин. Ток инертного газа над перемешиваемой системой при этом отсутствовал. После завершения нагрева систему вы-

держивали при 115 °С в течение 30 минут с включенной мешалкой и 15 минут без перемешивания. Полученный раствор выливали в чашку Петри и охлаждали. Приготовленные образцы геля хранили в герметично закрытом сосуде над слоем п-ксилола.

2.1.4. Ксерогели

Процесс получения ксерогеля сводится к удалению растворителя из геля и высушиванию образца. Для частичного удаления нелетучего вазелинового масла гель, приготовленный в виде пленки, несколько раз отжимали вручную между слоями фильтровальной бумаги. Это делалось для того, чтобы избежать вторичной кристаллизации полимера, которая происходит во времени при хранении геля [95]. Для получения полностью отмытой от растворителя ксерогельной пленки толщиной около 200 мкм отжатый от вазелинового масла гель подвергали 5-кратной промывке гексаном или гептаном при 60 °С, а затем сушили при комнатной температуре. При использовании в качестве растворителя СВМПЭ декалина или п-ксилола ксерогель готовили путем высушивания геля на воздухе при 70 °С.

2.1.5. Нить из сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Процесс получения нити из СВМПЭ, реализованный в данной работе, включает следующие технологические операции:

1. Приготовление суспензии порошка СВМПЭ в растворителе полимера (вазелиновом масле).
2. Приготовление прядильного раствора полимера.
3. Формование гель-нити.
4. Предварительное вытягивание гель-нити.
5. Ориентационное термовытягивание гель-нити.
6. Отмывку ориентированной гель-нити от растворителя с помощью экстрагента и сушку нити.
7. Дополнительное ориентационное термовытягивание сухой нити.

Все стадии указанного процесса проводили в условиях смонтированной во ФГУП «ВНИИСВ» экспериментальной линии. При этом стадии при-

готовления суспензии и прядильного раствора полимера, а также формования и предварительного вытягивания гель-нити были объединены в рамках одного агрегата.

2.1.5.1. Формование и предварительное вытягивание гель-нити

Схема агрегата формования и предварительного вытягивания гель-нити показана на рисунке 2.4. Агрегат состоит из суспензатора, расходной емкости, двухшнекового экструдера, аппарата растворения, формовочного блока, ванны охлаждения струй прядильного раствора, приемных семивальцев, ванны предварительного вытягивания, тянущих семивальцев и контейнера для укладки нити. Предусмотрена следующая последовательность технологических операций: отмеренный объем растворителя (вазелинового медицинского масла) и навеску порошка СВМПЭ загружали в аппарат приготовления суспензии с вращающейся лопастной мешалкой. Массовую концентрацию СВМПЭ в суспензии поддерживали постоянной, равной 3 %. В некоторых экспериментах величину концентрации полимера изменяли от 2,5 до 5 %. Образовавшуюся суспензию дегазировали при пониженном давлении (0,05-0,07 атм) в течение 40-60 минут, а затем (после сброса вакуума) передавливали давлением азота (~ 1,2 атм) через открытый вентиль в расходную емкость с мешалкой, внутри которой поддерживалась инертная атмосфера. Из расходной емкости суспензия самотеком поступала в нагретый до 170-175 °С двухшнековый экструдер, в котором частицы ПЭ порошка вначале плавилась (переходили в состояние эмульсии), а затем, постепенно набухая и увеличиваясь в размерах, сливались между собой, образуя систему с неравновесной концентрацией полимера. За счет развиваемого экструдером давления (10-12 атм) образовавшаяся неравновесная система перемещалась в аппарат приготовления гомогенного прядильного раствора, характерной принадлежностью которого является высокоэффективное перемешивающее устройство. Выходящий из аппарата раствор поступал в формовочный блок, снабженный шестью комплектами шестеренных дозирующих насосов (НШ-1,2), фильтров и фильер с 48-ю отверстиями каждая. Использовали фильеры с диаметром от-

верстий $d = 0,5$ мм и отношением длины цилиндрических каналов фильеры к диаметру отверстий, равным 5. Скорость истечения прядильных струй из отверстий фильеры ($V_{и}$) рассчитывали по формуле

$$V_{и} = q_{н} \cdot \omega / (n \cdot S), \quad (2.1)$$

где $q_{н}$ – производительность шестеренного дозирующего насоса; ω – угловая скорость вращения шестерен насоса; n – число отверстий в фильере; $S = \pi d^2/4$ – площадь отверстия фильеры. При принятых в данной работе неизменных значениях $q_{н} = 1,2$ см³/об; $\omega = 22,5$ об/мин; $n = 48$; $S = 0,0019625$ см² величина $V_{и} = 2,867$ м/мин.

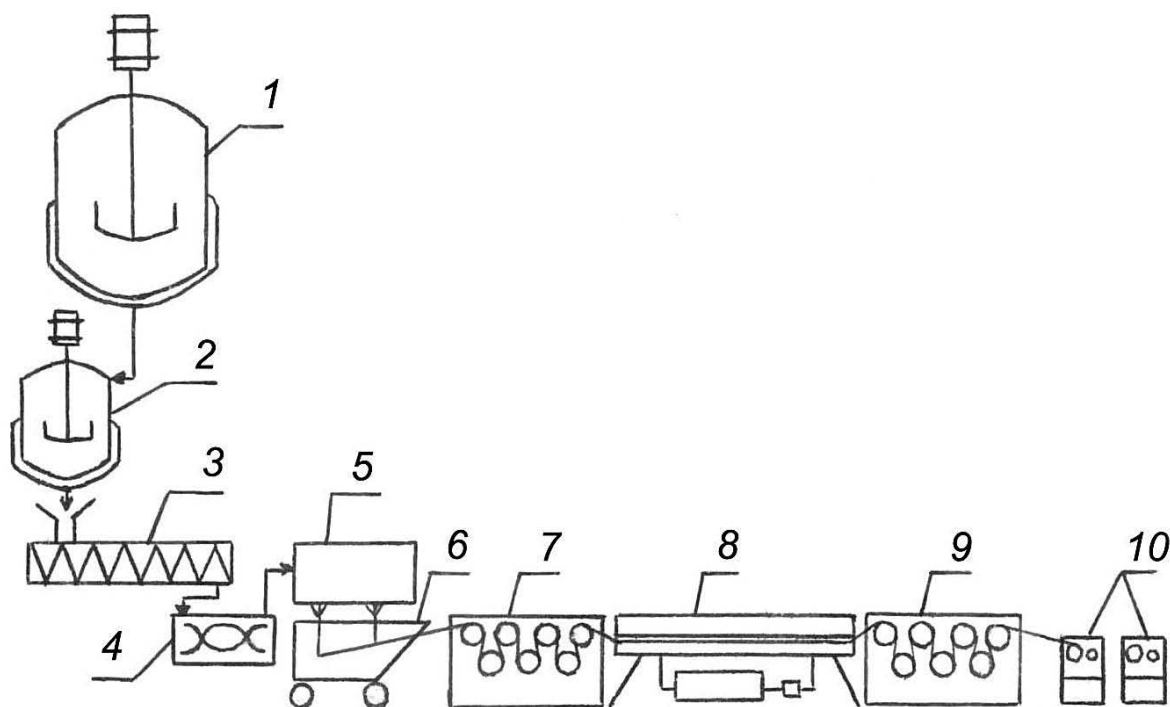


Рисунок 2.4. Схема агрегата формования и предварительного вытягивания гель-нити

1 – суспензатор; 2 – расходная емкость; 3 – двухшнековый экструдер; 4 – гомогенизатор; 5 – формовочный блок; 6 – ванна охлаждения; 7 – приемные семивальцы; 8 – ванна предварительного вытягивания; 9 – тянущие семивальцы; 10 – промежуточные контейнеры.

Истекающие из отверстий фильер прядильные струи, нагретые до 170-175 °С, подвергались вначале фильерному вытягиванию, а затем попадали в

ванну с термостатированным при 40-45 °С вазелиновым маслом, где в результате резкого охлаждения претерпевали фазовый распад и переходили в состояние геля. Кратность фильерного вытягивания (λ_{ϕ}) прядильных струй, величина которой варьировалась в диапазоне значений от 1,5 до 2,1, определяли из отношения

$$\lambda_{\phi} = V_{\text{пр}} / V_{\text{и}} , \quad (2.2)$$

где $V_{\text{пр}}$ – линейная скорость приемных семивальцев агрегата.

Шесть сформованных нитей, выходящих из ванны охлаждения, объединяли друг с другом и непрерывно подавали в виде 288-филаментной комплексной гель-нити на операцию предварительного вытягивания, которую проводили в проточной ванне, заполненной жидким теплоносителем, термостатированным при 72-75 °С. Функцию теплоносителя выполнял растворитель СВМПЭ – вазелиновое масло. При этом ванна предварительного вытягивания, снабженная термостатом и контуром циркуляции теплоносителя, не содержала каких-либо нитенаправляющих устройств, что исключало трение геля о горячие поверхности и позволяло избежать механических повреждений сформованной нити, имеющей низкие механические показатели. Кратность предварительного вытягивания ($\lambda_{\text{пр}}$) поддерживали на уровне 3,0-3,1 и задавали отношением линейных скоростей вращения тянущих и приемных семивальцев

$$\lambda_{\text{пр}} = V_{\text{м}} / V_{\text{пр}} , \quad (2.3)$$

где $V_{\text{м}}$ – линейная скорость тянущих семивальцев агрегата.

Гель-нить, прошедшая стадию предварительного вытягивания, самопроизвольно (под действием собственной силы тяжести) принималась в промежуточный контейнер, вращение которого способствовало равномерности ее укладки.

Использование промежуточных контейнеров, означающее обрыв технологического процесса, было вызвано практической необходимостью. Дело в том, что скорость движения нити на выходе из ванны предварительного вытягивания достаточно высокая (12,9-18,7 м/мин) и ее рост в ходе дальней-

шего многократного вытягивания вызывает унос заполняющего ванны вазелинового масла. Во избежание этого явления скорость гель-нити, поступающей из контейнера на операцию последующего ориентационного термовытягивания, не превышала обычно 1,0 м/мин. Снижение скорости компенсировали увеличением числа одновременно вытягиваемых нитей.

Необходимо отметить, что уложенная в контейнер гель-нить представляла собой неравновесную, склонную к усадке систему. Для перехода в равновесное состояние (завершения процесса усадки) нить перед поступлением на операцию ориентационного термовытягивания выдерживали в контейнере при комнатной температуре в течение не менее 10-ти часов. Описание способа определения величины усадки гель-нити в контейнере приведено в разделе 2.2.5.

2.1.5.2. Ориентационное термовытягивание гель-нити

В состав агрегата ориентационного термовытягивания, схема которого показана на рисунке 2.5, входят: шпулярник, 1-ые (приемные), 2-ые (промежуточные) и 3-и (выходные) семивальцы с возрастающей по ходу движения нити скоростью вращения валков, две ванны с термостатированным теплоносителем (вазелиновым маслом) и многоместная приемно-намоточная машина. Гель-нити из установленных на шпулярнике контейнеров последовательно проходили систему семивальцев, две расположенные между ними ванны, а затем крестообразно наматывались на технологические патроны приемно-намоточной машины. Использование не одной, а двух ванн, конструкция которых такая же как у ванны предварительного вытягивания, обеспечивало проведение процесса ориентационного термовытягивания гель-нити не в одну, а в две стадии. Температуру, кратность вытягивания и среднюю скорость деформации нити можно было подбирать (корректировать) для каждой стадии по специально разработанной методике. Это позволяло оптимизировать процесс в целом и получать в стабильном режиме ориентированные нити с высокими или же соответствующими условиям эксперимента упругопрочностными показателями.

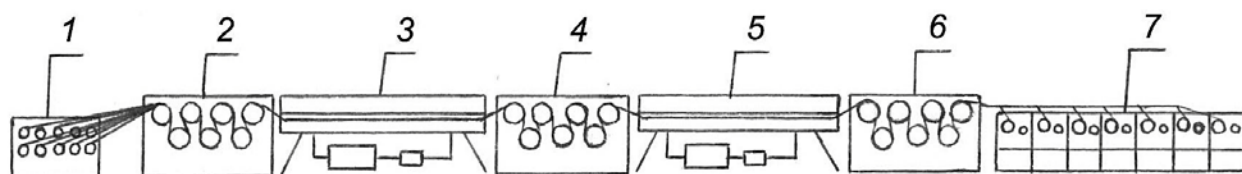


Рисунок 2.5. Схема агрегата ориентационного термовытягивания гель-нити. 1 – шпулярник; 2 – приемные семивальцы; 3 – первая ванна термовытягивания; 4 – промежуточные семивальцы; 5 – вторая ванна термовытягивания; 6 – выходные семивальцы; 7 – приемно-намоточная машина.

Кратности вытягивания (λ_1, λ_2) и средние скорости деформации ($\dot{\epsilon}_1, \dot{\epsilon}_2$) гель-нити на 1-ой и 2-ой стадиях процесса задавали изменением скоростей вращения семивальцев

$$\lambda_1 = V_2 / V_1, \quad (2.4)$$

$$\lambda_2 = V_3 / V_2, \quad (2.5)$$

$$\dot{\epsilon}_1 = (V_2 - V_1) / L_1, \quad (2.6)$$

$$\dot{\epsilon}_2 = (V_3 - V_2) / L_2, \quad (2.7)$$

где V_1, V_2, V_3 – линейные скорости вращения 1-ых, 2-ых и 3-их семивальцев, м/с; L_1, L_2 – длина 1-ой и 2-ой ванн ориентационного термовытягивания ($L_1 = L_2 = 3$ м).

Выбор конкретных кинематических параметров термовытягивания, а также значений температуры на 1-ой и 2-ой стадиях процесса проводили в следующей последовательности. Из заданного априори отношения средних скоростей деформации ($\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1 = 0,8 \pm 0,05$, которое должно иметь, согласно рекомендации [320], величину меньше 1, рассчитывали приведенную кратность ориентационного вытягивания гель-нити

$$\alpha = (\lambda_{(1-2)} - 1) / (\lambda_1 - 1) = (\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1) + 1. \quad (2.8)$$

($\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1$), α , а также $\lambda_{(1-2)}$ использовали для определения кратностей вытягивания на 1-ой и 2-ой стадиях процесса

$$\lambda_1 = \frac{\lambda_{(1-2)} - 1}{\alpha} + 1, \quad (2.9)$$

$$\lambda_2 = \frac{(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)}{1 + \alpha / (\lambda_{(1-2)} - 1)} + 1. \quad (2.10)$$

С целью нахождения оптимальных значений λ_1 и λ_2 общую кратность вытягивания нити на 1-ой и 2-ой стадиях $\lambda_{(1-2)} = \lambda_1 \cdot \lambda_2$ варьировали в диапазоне от 5 до 25 с шагом, равным 5. По мере роста $\lambda_{(1-2)}$ значения λ_1 и λ_2 увеличивались. В то же время средние скорости деформации нити

$$\dot{\epsilon}_1 = (V_0 / L_1) \cdot (\lambda_1 - 1), \quad (2.11)$$

$$\dot{\epsilon}_2 = (V_0 / L_2) \cdot \lambda_1 (\lambda_2 - 1) \quad (2.12)$$

поддерживали для различных значений λ_1 и λ_2 на постоянном уровне: $\dot{\epsilon}_1 = 0,04 \text{ с}^{-1}$; $\dot{\epsilon}_2 = 0,032 \text{ с}^{-1}$; $\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1 = 0,8$. Это достигалось за счет изменения V_0 – скорости подачи гель-нити из контейнера на 1-ые семивальцы агрегата термовытягивания. Каждому значению λ_1 , отвечающему величине $\lambda_{(1-2)}$ от 5 до 25, соответствовала своя, отличающаяся от других скорость подачи гель-нити из контейнера

$$V_0 = \frac{L_1 \cdot \dot{\epsilon}_1}{(\lambda_1 - 1)}. \quad (2.13)$$

Расчитанные по формулам (2.8-2.13) значения технологических параметров V_0 ; λ_1 ; λ_2 ; $\dot{\epsilon}_1$; $\dot{\epsilon}_2$, отвечающие $\lambda_{(1-2)} = 5; 10; 15; 20; 25$, последовательно реализовали в условиях агрегата термовытягивания. Температуру вазелинового масла в 1-ой и 2-ой ваннах термовытягивания подбирали при этом такой, чтобы действующее на нить растягивающее усилие было на 10-15 % ниже, чем предельно допустимое (разрывное). Реальные значения T_1 изменялись от 114 до 120 °С, а T_2 от 127 до 131 °С. Величину $\lambda_{(1-2)}$, при которой нить не обрывалась, а ее механические показатели оказывались наиболее высокими, использовали для последующей тонкой корректировки технологических параметров, осуществляемой с шагом по $\lambda_{(1-2)} = 1$. В итоге находили такую величину $\lambda_{(1-2)}$ и отвечающие ей значения параметров V_0 ; λ_1 ; λ_2 ; $\dot{\epsilon}_1$; $\dot{\epsilon}_2$; T_1 ; T_2 , при которых прочностные показатели ориентированной нити, сформированной

из той или иной партии СВМПЭ, достигали максимального в условиях 2-стадийного термовытягивания уровня.

Следует отметить, что на основании накопленного опыта исследуемый интервал $\lambda_{(1-2)}$ как правило существенно сужался. Это позволяло определять оптимальные значения технологических параметров процесса 2-стадийного термовытягивания гель-нити за 4-6 последовательных приближений.

Вытянутую гель-нить, крестообразно намотанную на перфорированные технологические патроны, подвергали 6-кратной отмывке от вазелинового масла с помощью экстракционного бензина и направляли после сушки на операцию дополнительного ориентационного термовытягивания. Остаточное содержание масла в сухой нити не превышало при этом 0,5 %.

2.1.5.3. Дополнительное ориентационное термовытягивание сухой нити

Присутствие или отсутствие в нити растворителя существенно влияет на ее способность к термовытягиванию. Наличие растворителя, контактирующего с жидким теплоносителем, обеспечивает быстрый и равномерный прогрев поперечного сечения комплексной нити. Благодаря этому появляется возможность вытягивать гель-нити высокой линейной плотности, состоящие из большого числа филаментов, что весьма положительно сказывается на экономических показателях производства. В то же время вытянуть мокрые гель-нити до кратностей растяжения, присущих сухим ксерогельным волокнам, как правило, не удастся. Препятствие в том, что нагревание гель-нити до температуры, обеспечивающей продолжение процесса вытягивания ($T \geq 133$ °C), сопровождается началом растворения СВМПЭ в вазелиновом масле и, как следствие, быстрым капиллярным обрывом нити. Рост температуры, обеспечивающий поддержание сегментальной подвижности макромолекул на уровне достаточном для дальнейшего развития деформации, возможен лишь при использовании сухой, отмытой от растворителя нити. В этом случае температура растяжения может быть увеличена до 145-150 °C, что позволяет подвергнуть сухую нить дополнительному (2) -кратному термовытягиванию и увеличить ее упруго-прочностные показатели.

Дополнительное ориентационное термовытягивание сухой нити проводили в условиях экспериментального агрегата, схема которого показана на рис. 2.6. Сухие нити сматывались с установленных на шпулярнике бобин и последовательно проходили систему приемных, промежуточных и выходных семивальцев, две расположенные между ними термокамеры с горячей воздушной атмосферой, а затем принимались на патроны приемно-намоточной машины.

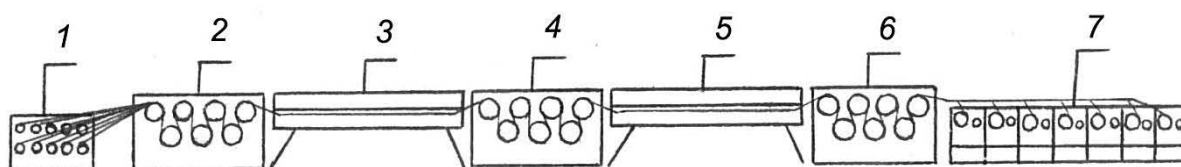


Рисунок 2.6. Схема агрегата дополнительного ориентационного вытягивания ПЭ нити

1 – шпулярник; 2 – приёмные семивальцы; 3 – первая термокамера; 4 – промежуточные семивальцы; 5 – вторая термокамера; 6 – выходные семивальцы; 7 – приемно-намоточная машина.

Термокамеры агрегата были снабжены встроенными калориферами для подогрева воздуха, которые обеспечивали его регулируемый нагрев от 130 до 150 °С. Воздушный поток внутри термокамер был направлен перпендикулярно вектору движения нити. Скорость потока составляла ~ 5 м/мин. Процесс осуществляли с использованием одной или двух термокамер, варьируя кратность дополнительного вытягивания в диапазоне от 1,3 до 2,8. Температуру воздуха в 1-ой термокамере направленно изменяли от 134 до 138 °С, а во 2-ой от 144 до 148 °С. Отклонение температуры от заданного значения не превышало при этом ± 1 °С. Среднюю скорость деформации нити поддерживали на уровне $0,03 \text{ с}^{-1}$.

Общая кратность растяжения нити λ на стадиях предварительного, ориентационного и дополнительного термовытягивания достигала 90

$$\lambda = \lambda_{\text{пр}} \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_4, \quad (2.14)$$

где $\lambda_3 \cdot \lambda_4$ – кратности вытягивания сухой нити в двух последовательно расположенных термокамерах.

2.1.5.4. Одностадийное термовытягивание гель-нити

В серии экспериментов, направленных на изучение механического поведения гель-нити при одноосном растяжении, процесс термовытягивания осуществляли в условиях лабораторного стенда. Гель-нить, поступающую из контейнера, вытягивали в ванне с вазелиновым маслом за счет различных скоростей вращения приемных и тянущих галет и принимали на патрон نامотоного устройства. Температуру масла в ванне, длина которой составляла 1 метр, регулировали с помощью термостата в интервале значений от 100 до 125 °С. Отклонение температуры от заданного значения не превышало $\pm 0,5$ °С. Среднюю скорость деформации гель-нити поддерживали неизменной ($0,032 \text{ с}^{-1}$), а кратность вытягивания варьировали в диапазоне от 5 до 31. При этом в каждом эксперименте измеряли величину действующей на нить растягивающей силы (раздел 2.2.3.3).

2.2. Методы исследования

2.2.1. Физико-химические методы исследования

Анализ строения реакторных порошков, растворов, гелей и ксерогелей СВМПЭ, а также образцов волокна с различной кратностью ориентационного вытягивания был выполнен с привлечением методов низкочастотной спектроскопии комбинационного рассеяния, Фурье ИК спектроскопии, больше- и малоугловой рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии, ядерного магнитного резонанса широких линий, сканирующей электронной микроскопии и ротационной вискозиметрии. Подразумевалось, что разнообразие привлеченных физико-химических методов исследования будет способствовать повышению надежности полученных в работе результатов.

2.2.1.1. Низкочастотная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

При комбинационном (рамановском) рассеянии свет, обмениваясь энергией с образцом полимера, изменяет свою частоту [350]. Процесс комбинационного рассеяния складывается из двух связанных между собой актов –

поглощения молекулой полимера первичного фотона с энергией $h\nu$ и испускания фотона с энергией $h(\nu - \nu_i)$ или $h(\nu + \nu_i)$. В результате в рассеянном свете появляется стоксовая линия с частотой $(\nu - \nu_i)$ и антистоксовая линия с частотой $(\nu + \nu_i)$. Преобразование первичного светового потока сопровождается переходом рассеивающих молекул на другие колебательные уровни энергии, причем частоты новых линий в спектре рассеяния являются комбинациями частоты падающего света и частот колебательных переходов молекул. Это позволяет определять для различных полимерных молекул присутствие им собственные частоты колебаний, проявляющиеся в спектре КР. Благодаря применению лазеров в качестве источников возбуждающего света круг задач и количество полимерных объектов, доступных для исследования методом КР спектроскопии, постоянно увеличивается [351].

Широкие возможности в изучении молекулярной и надмолекулярной структуры линейных полимеров открывает метод КР спектроскопии в области длинноволновых акустических колебаний. Метод основан на том, что в полиэтилене и некоторых других аморфно-кристаллических полимерах на выпрямленных отрезках цепей как на упругих стрижнях возникают (генерируются) акустические колебания – продольные акустические моды (ПАМ), которые проявляются в спектре КР в области частот, лежащей ниже диапазона колебаний функциональных групп ($< 100 \text{ см}^{-1}$) [352-358]. Образно продольные колебания (моды) подобны растяжению-сжатию мехов аккордеона, то есть поперечное движение в них полностью отсутствует. Линейность полимерной цепи является главным условием распространения колебаний вдоль макромолекулы, поскольку в точках нарушения регулярности цепи вместо продольных акустических мод возникают нормальные к оси цепи колебания, в которые «перетекает» колебательная энергия. Таким образом низкочастотная (длинноволновая) спектроскопия КР позволяет наблюдать только выпрямленные сегменты длиной от «дефекта» до «дефекта», которыми могут быть концы макромолекул, гош-изомеры и некоторые другие нарушения регулярности цепи. Необходимо отметить, что выпрямленные сегменты

цепей (ВСЦ), расположенные в аморфных и кристаллических областях полимера вносят одинаковый вклад в полосу ПАМ спектра КР, то есть метод чувствителен к любым ВСЦ в полимере, независимо от их роли в надмолекулярной структуре [359].

В настоящей работе низкочастотные спектры КР реакторных порошков, гелей, ксерогелей и образцов волокна с различной кратностью ориентационного вытягивания записывали с помощью спектрометра Spex 1401, снабженного He-Ne лазером мощностью в красной линии ~ 60 мВт и тройным монохроматором, а также с помощью спектрометра DJLOR XY 800, снабженного лазером NdYО₄ мощностью 100 мВт. Спектры ориентированных волокон записывали в геометрии рассеяния под углом 90° с использованием ХХ поляризации и осью волокна коллинеарной направлению Х. Абсолютная величина полезного сигнала лежала в пределах 100-500 фотонов в секунду. Измерения проводили в спектральном диапазоне от 5 до 60 см^{-1} . Спектр каждого образца сканировался 3-4 раза с шагом по частоте $0,25 \text{ см}^{-1}$; затем интенсивность рассеяния на каждой частоте усреднялась с помощью цифровой системы накопления.

Длина ВСЦ между дефектами – L и частота ПАМ в спектре – ν_L связаны между собой следующим соотношением [360]

$$L = (2c \nu_L)^{-1} \times (E/\rho)^{1/2}, \quad (2.15)$$

где c – скорость света, E – модуль Юнга выпрямленной цепи, ρ – плотность кристаллической фазы полимера.

Согласно уравнению (2.15) каждому ВСЦ определенной протяженности соответствует своя характерная частота. При этом форма полосы ПАМ в спектре КР отражает интенсивность рассеяния света на ВСЦ различной длины или другими словами функцию их распределения по длинам $F(L)$. В то же время из-за зависимости функции распределения $F(L)$ не только от числа колеблющихся ВСЦ, но также от эффективности рассеяния света и заселенности колебательных уровней, сам по себе спектр КР дает лишь слабое представление о количественном соотношении ВСЦ различной длины в полиме-

ре. Истинный вид среднечисловой функции $F(L)$ рассчитывается на основе соотношения [361]

$$F(L) \propto [1 - \exp(-h\nu/kT)] \nu^2 I(\nu), \quad (2.16a)$$

учитывающего названные факторы нелинейности. Здесь h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $I(\nu)$ – интенсивность КР.

Выражение в квадратных скобках $[1 - \exp(-h\nu/kT)]$ характеризует больцмановское распределение заселенности энергетических (колебательных) уровней. Таким образом, то или иное конкретное значение $F(L)$ пропорционально количеству ВСЦ длиной L в данном образце.

Относительная массовая доля ВСЦ длиной L выражается функцией:

$$G(L) \propto F(L) \times L, \quad (2.16b)$$

каждое конкретное значение которой пропорционально массе всех ВСЦ длиной L .

Необходимо отметить, что рамановский сигнал вблизи центральной линии спектра является суммой интенсивностей релеевского рассеяния света на оптических неоднородностях, размеры которых значительно меньше длины волны возбуждающего света и полосы ПАМ. Для исключения вклада релеевского рассеяния в регистрируемый спектр КР, фон спектра аппроксимировался лоренцевым контуром. Разность между экспериментальным спектром и аппроксимирующей функцией Лоренца рассматривалась как эффективная (действительная) интенсивность $I(\nu)$ в уравнении (2.16) [359; 362].

2.2.1.2. Фурье ИК спектроскопия

Метод Фурье ИК спектроскопии [363-365] был использован для определения кристаллической фазы в гелях СВМПЭ, а также изменения степени ориентации и относительного содержания поворотных изомеров в процессе ориентационного вытягивания гель-волокна.

Образцы гелей для записи ИК спектров готовили, зажимая пленку геля между двумя окнами из KBr с алюминиевой прокладкой, обеспечивающей фиксированную толщину пленки – 20 мкм.

ИК спектры образцов волокна с различной кратностью вытягивания записывали в поляризованном свете на Фурье ИК спектрометре Equinox 55 фирмы Bruker. Для получения спектров исследуемые волокна укладывали равномерным монослоем параллельно друг другу на рамке-держателе из плотного картона так, чтобы полностью перекрыть квадратное отверстие размерами 5x5 мм в рамке. Интенсивности выбранных аналитических полос поглощения в спектре определяли с помощью построения базовой линии. Метод построения базовой линии изложен в [366].

О конформационных перестройках в ориентированном волокне судили по изменению оптической плотности конформационно-чувствительных полос поглощения в ИК спектре ПЭ (таблица 2.4), которые регистрировали на частотах 1350 (GG) и 1370 см^{-1} (GTG), отвечающих веерным колебаниям CH_2 -групп в аморфных областях полимера, а также на частотах 720 (T_m , $m = 2-7$) и 730 см^{-1} (T_m , $m > 7$), соответствующих маятниковым колебаниям CH_2 -групп в аморфно-кристаллических и кристаллических областях [181; 367].

Таблица 2.4 Отнесение основных конформационно-чувствительных полос поглощения в ИК спектре полиэтилена [181]

Частота, ν , см^{-1}	Тип колебания	Конформация	Фаза
720	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	T_m ($m = 2-7$)	Аморф.
730	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	T_m ($m > 7$)	Крист.
1350	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	GG	Аморф.
1370	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	GTG	Аморф.
1894	$\nu(\text{CC}) + \gamma_r(\text{CH}_2)$	T_m ($m > 7$)	Крист.

Оптические плотности для конформационно-чувствительных полос поглощения 720, 730, 1350, 1370 см^{-1} рассчитывали по формуле [367]

$$D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3}, \quad (2.17)$$

где D_{\parallel} , D_{\perp} – оптические плотности при параллельной и перпендикулярной поляризации света относительно оси растяжения волокна.

Во избежание влияния толщины образца величину оптической плотности относили к полосам стандарта $D_0 - 2850 \text{ см}^{-1}$ для полос 720 и 730 см^{-1} ; 1380 см^{-1} для полос 1350 и 1370 см^{-1} . В связи с тем, что полоса поглощения 720 см^{-1} состоит из аморфной и кристаллической составляющих, а полоса поглощения 730 см^{-1} характеризует транс-сегменты только в кристаллической фазе, оптическую плотность аморфной компоненты полосы 720 см^{-1} определяли как разность между значениями оптических плотностей D_{720} и D_{730} [214]

$$D_{720} = \frac{(D_{\parallel 720} - D_{\parallel 730}) + 2(D_{\perp 720} - D_{\perp 730})}{3} \quad (2.18)$$

Степень молекулярной ориентации $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ выпрямленных (Т) и свернутых (GG, GTG) поворотных изомеров рассчитывали по величине ИК дихроизма $R = D_{\parallel} / D_{\perp}$. Для маятниковых колебаний CH_2 -групп расчет осуществляли по формуле

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = (2 - R) / (2 + R), \quad (2.19)$$

а для веерных колебаний CH_2 -групп по формуле

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = R / (2 + R), \quad (2.20)$$

где Θ – угол между осью молекулярного сегмента и осью ориентации [181].

2.2.1.3. Рентгеновская дифракция

Объектами рентгеноструктурного анализа служили образцы реакторных порошков СВМПЭ, гелей, ксерогелей, а также волокна с различной кратностью ориентационного вытягивания. Порошки полимера прессовали при температуре близкой к температуре плавления в течение 5 минут под давлением $5 \cdot 10^5$ Па в изотропные пленки толщиной 17-25 мкм с последующим закаливанием в водяной бане при комнатной температуре. Многофиламентное волокно (в том числе со структурой геля и ксерогеля) исследовали в виде набора из параллельных, примыкающих друг к другу филаментов.

Фоторентгенограммы образцов регистрировали на установке «Rigaku Rotaflex R-200» (Япония) с переменной геометрией, позволяющей производить съемку в больших и малых углах дифракции и снабженной генератором рентгеновского излучения мощностью 12 кВт с вращающимся анодом (излучение CuK_α , графитовый монохроматор на первичном пучке). В качестве системы регистрации использовали двухмерный позиционно-чувствительный детектор «Bruker AG» (Германия). В ряде случаев испытания методом малоугловой дифракции проводили также на установке Института полимерных исследований (г. Дрезден, Германия), которая обладает высокой разрешающей способностью. Применение рентгеновского фотометода позволяет получить сведения о составе и совершенстве кристаллической фазы, преимущественной ориентации кристаллитов, периодичности вдоль оси волокна, а также о пористости полимерного материала [368; 369].

Количественные характеристики полимерной структуры определяли с помощью отечественного автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (съемка в режиме на «прохождение», никелевый фильтр на первичном пучке). Использовали излучение CuK_α (длина волны 0,154 нм). Измерения вели в интервале дифракционных углов $2\Theta = 1^\circ\text{-}50^\circ$. Для выявления слабых рефлексов запись спектров осуществляли поступенчато с большими временами накопления. Периодически для проверки правильности юстировки гониометра проводили запись эталона (монокристалл пентаэритрита). Для определения значений межплоскостных расстояний d_{hkl} , полученные от каждого образца дифрактограммы обрабатывали с помощью программы «Microcal Origin 6.0». Параметры элементарной кристаллографической ячейки (a, b, c) определяли по рефлексам с индексами Миллера 200, 020 и 002, а поперечные (L_{110} , L_{200} , L_{020}) и продольные (L_{002}) размеры кристаллитов по полуширине пиков на экваториальных и меридиональных дифрактограммах

$$L = K\lambda / (\beta \cos \Theta), \quad (2.21)$$

где $K = 0,94$; λ – длина волны излучения; β – полуширина пика в радианах; Θ – дифракционный (брегговский) угол.

Для количественной оценки ориентации кристаллитов использовали фактор ориентации по Германсу [278]

$$f = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1), \quad (2.22)$$

здесь φ – угол отклонения оси решетки, лежащей в плоскости, определяемой миллеровским индексом 002, от оси ориентации.

Степень кристалличности образцов определяли по экваториальным дифрактограммам при комнатной температуре. Сначала находили общую площадь аморфной и кристаллической составляющих за вычетом некогерентного рассеяния. Затем измеряли сумму интегральных интенсивностей кристаллических рефлексов с индексами 110 и 200. Вклад кристаллических рефлексов с другими индексами незначителен и в расчетах не учитывался [36; 370]. После этого по разности общей и кристаллической составляющих находили площадь аморфного гало. Количественный фазовый анализ проводили по методике Германса-Вейдингера [370]. Для образцов с различным соотношением площадей кристаллических рефлексов и аморфного рассеяния, снятых при одинаковых условиях, определяли значения их интегральных интенсивностей и строили зависимости интенсивности кристаллической фазы от интенсивности аморфной. Полученные графики имеют вид прямой линии. Если принять, что коэффициент рассеяния кристаллической составляющей по оси ординат равен единице, то коэффициенты рассеяния аморфных компонентов можно определить по отрезкам, отсекаемым на оси абсцисс. Таким образом, котангенс угла наклона построенной прямой есть отношение долей рассеяния, отвечающих аморфной и кристаллической фазам. Зная коэффициенты рассеяния каждой фазы, можно рассчитать ее массовую долю

$$x = \frac{k_x I_x}{\sum_{i=1}^N k_i I_i} \quad (2.23)$$

где x – массовая доля фазы в образце; I_x – интегральная интенсивность этой фазы; k_x – относительный коэффициент рассеяния данной фазы; I_i – интегральная интенсивность рассеяния i -й фазы; k_i – относительный коэффициент рассеяния i -й фазы; N – число фаз в системе.

2.2.1.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Метод ДСК использован для определения температуры и теплоты фазовых превращений исследуемых образцов при плавлении и кристаллизации [371; 372]. Измерения проводили в среде азота с помощью дифференциальных сканирующих калориметров DSC-2 «Perkin Elmer», DSC-Diamond «Perkin Elmer» и DSC 200 «NETZSCH» при скорости нагревания-охлаждения 10 К/мин. Во избежание влияния предыстории каждый образец использовали для измерений один раз.

В случае испытаний реакторного порошка, геля и ксерогеля СВМПЭ навеску образца массой 3-5 мг помещали в контейнер из листового алюминия (толщина стенки 0,1 мм, диаметр ~ 6 мм, высота ~ 2 мм), который плотно закрывали специальной крышкой, а затем устанавливали в держатель образца прибора. Анализ образцов волокна с различной кратностью вытягивания проводили при их постоянной длине (в изометрических условиях), для чего применяли жесткий каркас из металлической пластины размерами 4,0x2,0x0,5 мм с широкими пропилами по концам в виде двузубой вилки глубиной 0,5-1,0 мм. Нить наматывали вдоль пластины, а затем туго обматывали тонкой медной проволокой в поперечном направлении. Приготовленный образец волокна массой 1-3 мг заворачивали в алюминиевую фольгу. Одну сторону полученной упаковки уплотняли для лучшего контакта с держателем образца.

По значениям измеренной энтальпии плавления ΔH_m рассчитывали степень кристалличности образца

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100, \quad (2.24)$$

где $\Delta H_0 = 293$ Дж/г – величина теплоты плавления равновесного совершенного монокристалла ПЭ, полученная путем экстраполяции значений теплот плавления n-парафинов на цепь бесконечной длины [62].

За среднюю температуру плавления образца принимали проекцию точки, соответствующей максимуму эндотермического пика плавления, на температурную ось термограммы ДСК. Температуру начала плавления определяли по точке пересечения касательной к восходящей ветви кривой ДСК со шкалой температуры.

2.2.1.5. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия обеспечивает получение изображения микроскопической области поверхности образца. Разрешение микроскопа зависит, в основном, от диаметра пучка электронов, сканируемого по образцу, и площади участка поверхности, испускающей вторичные электроны [373]. Микрофотографии поверхности образцов СВМПЭ (порошка, ксерогеля, волокна) были получены на растворе сканирующем электронном микроскопе «Zeiss DSM 962» при рабочем увеличении до 20 000. Поскольку ПЭ не обладает электропроводностью исследуемые образцы покрывали предварительно тонким (100-200 Å) слоем проводящего металла, в качестве которого использовали золото. Полученные данные использовали для изучения морфологии образцов.

2.2.1.6. Ядерный магнитный резонанс широких линий

Для наблюдения за молекулярной подвижностью реакторных порошков СВМПЭ был использован метод ЯМР широких линий. Измерения проводили с помощью спектрометра, изготовленного в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе РАН. Регистрировали резонанс протонов, условием возникновения которого является выполнение соотношения $\nu = (\mu / I h) \cdot H$, где ν – частота радиополя; μ – магнитный момент ядра; $I = 1/2$ – спиновое число протона; h – постоянная Планка; H – магнитное поле, в котором находится протон [381]. H складывается из внешнего строго однородного поля H_0 , одинакового для всех протонов, и дополнительного поля, созданного сосед-

ними протонами, которое значительно меньше H_0 . Для разных ядер дополнительные (внутренние) поля различны, причем статистически число ядер, для которых дополнительные поля имеют знаки (+) и (-), равно между собой. Вследствие этого спектр ЯМР оказывается симметрично размытым относительно H_0 .

В нашем случае спектры ЯМР получали изменяя внешнее магнитное поле, оставляя частоту поглощаемой энергии постоянной, равной 30 МГц. Это достигалось с помощью системы развертки электромагнита, позволяющей охватить весь диапазон резонансных значений полей. Развертку магнитного поля осуществляли со скоростями 4 Гс/мин и 0,4 Гс/мин. Спектры реакторных порошков записывали в диапазоне температур от -50°C до температуры отжига или плавления образца.

На ширину и форму ЯМР спектра, но не на его общую площадь, которая постоянна, сильно влияет молекулярная подвижность полимера. Если в аморфно-кристаллическом образце СВМПЭ аморфные области или часть из них охвачены интенсивным среднемасштабным сегментальным движением отрезков макромолекул, характерным для высокоэластического состояния, то в спектре, наряду с широкой компонентой, связанной с жесткой решеткой кристаллов и/или застеклованными аморфными областями, будет присутствовать узкая компонента, площадь которой пропорциональна массовой доле микрообластей, находящихся при данных внешних условиях в незастеклованном (высокоэластическом) состоянии. Долю узкой компоненты (C_m), именуемой «подвижной фракцией», находили из отношения соответствующих площадей спектра

$$C_m = \frac{\text{площадь узкой компоненты}}{\text{полная площадь спектра}}. \quad (2.25)$$

Для некоторых образцов строили зависимости $C_m(T)$ где T – температура.

2.2.1.7. Ротационная вискозиметрия

Метод ротационной вискозиметрии был использован для изучения реологического поведения прядильных растворов СВМПЭ в установившемся и динамическом режимах сдвигового течения [374]. Объектом исследования служили полуразбавленные растворы СВМПЭ различной молекулярной массы, для приготовления которых были использованы гели, изъятые из околофильного пространства экспериментальной установки формирования гелинити. Образцы гелей в форме диска диаметром 20 и толщиной 1 мм помещали в рабочий узел типа плоскость-плоскость реометра RheoStress-1 (фирма Нааке), который предварительно нагревали с помощью термостата до той или иной постоянной температуры, превышающей температуру плавления геля. В результате плавления гель переходил в состояние раствора.

В режиме установившегося течения были получены кривые вязкости растворов. Каждому значению вязкости (η) на кривой вязкости соответствует в этом случае установившийся ламинарный режим течения, при котором напряжение сдвига (τ) и скорость сдвига (γ) поддерживаются неизменными

$$\eta = \tau / \gamma . \quad (2.26)$$

В динамическом режиме работы реометра анализируемый раствор подвергался воздействию осциллирующего напряжения при малых (1 %) амплитудах деформирования. Изменение величины напряжения описывается синусоидальной функцией времени

$$\tau = \tau_0 \sin (\omega t), \quad (2.27)$$

где τ_0 – амплитудное значение напряжения; t – время; $\omega = 2\pi f$ – угловая скорость; f – частота колебаний в 1 с.

Связь между напряжением и деформацией (S) выражается при этом в виде

$$\tau = G^* S, \quad (2.28)$$

где G^* – комплексный модуль упругости, который может быть представлен как вектор с действительными и мнимыми осями (компонентами)

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.29)$$

Действительная часть комплексного модуля $G' = G^* \cos \delta$ называется динамическим модулем или модулем накопления, а мнимая $G'' = G^* \sin \delta$ – модулем потерь. δ – угол сдвига фаз между напряжением и деформацией, который характеризуют обычно тангенсом угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$. Согласно определению [378] G' является мерой энергии, получаемой и отдаваемой элементарным объемом раствора за один период колебаний. G'' служит мерой той части энергии, которая за один период колебаний необратимо переходит в тепло (теряется). Из величины комплексного модуля можно определить комплексную вязкость $\eta^* = G^*/\omega$, которая отражает общее сопротивление динамическому сдвигу. Ее также как и G^* можно разложить на два компонента – запасенную (мнимую) вязкость $\eta'' = G''/\omega$ (упругий компонент) и динамическую вязкость $\eta' = G'/\omega$ (вязкий компонент).

2.2.2. Определение свойств СВМПЭ

2.2.2.1. Определение характеристической вязкости и молекулярной массы СВМПЭ

Молекулярную массу СВМПЭ определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по формуле [375]

$$M_v = 53700 \cdot [\eta]^{1,49}, \quad (2.30)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора СВМПЭ в декалине при 135°C .

Измерение характеристической вязкости проводили с помощью вискозиметра Убеллоде (тип ВПЖ-1, диаметр капилляра 0,54 мм, объем 20-30 мл) по стандартной методике [127]. Вначале, непосредственно в вискозиметре, готовили 0,05 % раствор полимера. Для этого вносили в вискозиметр навеску порошка или нити и заливали туда же требуемое количество дегазированного при остаточном давлении 400 Па растворителя (декалина), к которому предварительно был добавлен 1 % антиоксиданта (Ирганокс-900). Вискозиметр помещали в термостат, заполненный силиконовым маслом, включали подачу азота и перемешивали суспензию барботированием азота в течение 30 минут

без нагревания. Затем термостат с вискозиметром нагревали до 135 °С и выдерживали при температуре 135 °С в течение часа до полного растворения СВМПЭ. После этого прекращали подачу азота и проводили замер времени истечения раствора через капилляр. Значение характеристической вязкости рассчитывали по уравнению Соломона-Сьюта [363]

$$[\eta] = \frac{2 (\eta_{\text{уд.}} - \ln \eta_{\text{отн.}})^{0,5}}{C}, \quad (2.31)$$

где C – концентрация раствора; $\eta_{\text{уд.}} = (\tau - \tau_0)/\tau_0$ – удельная вязкость; $\eta_{\text{отн.}} = \tau/\tau_0$ – относительная вязкость; τ – время истечения раствора; τ_0 – время истечения растворителя.

2.2.2.2. Определение насыпной плотности порошка СВМПЭ

Насыпная плотность СВМПЭ характеризует соотношение между массой и объемом частиц полимерного порошка. С понижением насыпной плотности количество растворителя, проникающего в поры порошка за счет сил капиллярного взаимодействия увеличивается, вследствие чего процессы набухания и растворения частиц СВМПЭ интенсифицируются.

Для определения насыпной плотности навеску порошка массой $M = 50$ – 150 г загружали в мерный стакан объемом 500 мл. Измеряли объем (V) порошка в стакане. Значение насыпной плотности находили из отношения

$$\rho_n = M / V. \quad (2.32)$$

2.2.3. Механические испытания волокна

2.2.3.1. Определение фактической линейной плотности

Фактическая линейная плотность m это косвенная характеристика толщины волокна. Единицей измерения m служит текс – масса 1 км волокна или нити в граммах [376]. Согласно [377] для определения m применяли:

- стойку измерительную с прикрепленной к ней линейкой длиной 1000 мм, позволяющей измерять длину отрезка с погрешностью ± 1 мм;
- лезвие бритвы;

- пинцет;
- весы 1 класса точности с пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,0001 г.

Перед проведением испытаний образец нити выдерживали в кондиционированных условиях (температура 20 ± 2 °С; влажность 65 ± 4 %) не менее 10 часов [378]. С каждого объекта испытаний отматывали и отбрасывали не менее 10 м нити, после чего отбирали 20 отрезков нити длиной 1 м каждый. Для получения отрезков длиной 1 м отрезки нитей заправляли в зажимы измерительной стойки при расстоянии между зажимами 1000 мм и предварительной нагрузке из расчета (5 ± 1) мН/текс. Отрезки нити отрезали по грани зажимов измерительной стойки лезвием бритвы и свертывали в форме кольца. Подготовленные таким образом отрезки дополнительно кондиционировали в течение не менее 2 часов, а затем взвешивали. При взвешивании отрезки нитей брали с помощью пинцета. Величину фактической линейной плотности m объекта испытаний определяли по формуле

$$m = \frac{1000 \cdot \sum m}{l \cdot n}, \quad (2.33)$$

где $\sum m$ – общая масса 20 отрезков нити, г; l – длина каждого отрезка, м ($l = 1$ м); n – количество отрезков нити ($n = 20$); 1000 – переводной коэффициент.

2.2.3.2. Определение фактической разрывной нагрузки, удельной разрывной нагрузки, удлинения при разрыве и начального модуля упругости

Для измерения физико-механических характеристик нити использовали разрывную машину «Инстрон 1122» с постоянной скоростью растяжения, обеспечивающую программное определение фактической разрывной нагрузки, удельной разрывной нагрузки (прочности), удлинения при разрыве и начального модуля упругости. Применяли следующие термины с соответствующими определениями [379]:

- фактическая (абсолютная) разрывная нагрузка P : максимальное усилие, выдерживаемое нитью до разрыва;
- удельная разрывная нагрузка (прочность): отношение фактической разрывной нагрузки к фактической линейной плотности нити

$$\sigma_p = P / m \quad (2.34)$$

- удлинение при разрыве ε_p : удлинение, полученное к моменту окончательного разрыва нити;
- начальный модуль E : модуль, численно равный напряжению, которое необходимо приложить к нити, чтобы удлинить ее на 1 % или на 2 %.

Размерность σ_p и E выражали в сН/текс (гс/текс), что позволяет сопоставлять упруго-прочностные показатели образцов нити с различным удельным весом, значение которого изменяется с ростом кратности ориентационного вытягивания в широком диапазоне: от 0,85 до 0,97 г/см³. При необходимости перевода значения σ_p и E в кг/мм² их величины, выраженные в сН/текс, следует умножить на удельный вес нити в г/см³ (кг/мм² = сН/текс × г/см³).

Перед проведением измерений образцы нити выдерживали в кондиционированных условиях [378] не менее 10 часов. В этих же условиях проводили измерения. С каждого объекта испытаний отматывали и отбрасывали не менее 10 м нити, между испытаниями отматывали 1-3 м нити. Расстояние между зажимами разрывной машины устанавливали равным (150 ± 1) мм, скорость перемещения нижнего подвижного зажима составляла 50 мм/мин. Все физико-механические показатели определяли методом разрыва одной нити. Количество разрывов для одного объекта испытаний равнялось 10. Разрыв нити в зажимах и на расстоянии менее 5 мм от зажимов разрывной машины не учитывали.

Для проведения испытаний отрезок нити заправляли в зажимы разрывной машины при предварительной нагрузке, устанавливаемой из расчета (5 ± 1) мН/текс. За окончательный результат испытаний по каждому из опреде-

ляемых физико-механических показателей принимали среднее арифметическое значение 10 единичных испытаний по соответствующему показателю. Расчет среднего арифметического значения проводился по программе, входящей в состав программного обеспечения разрывной машины.

Следует отметить, что удельную разрывную нагрузку (прочность) и начальный модуль упругости необходимо рассматривать не только как важные технические характеристики, но и как физические показатели, отражающие степень упорядоченности полимерной системы. При этом высокий модуль упругости почти определенно является следствием сильно распрямленных цепей, ориентированных вдоль оси волокна. Он характеризует сопротивление образца растяжению до относительно малых предразрывных деформаций и зависит, в основном, от общей организации структуры, а не от степени ее дефектности [380]. В отличие от модуля прочность обязательно ассоциируется с разрушением и проявляет высокую чувствительность к отсутствию гомогенности в образце, то есть к наличию микроучастков с «плохой» молекулярной и надмолекулярной организацией. По этой причине связь прочности с молекулярным и надмолекулярным порядком намного сложнее, чем у модуля. В то же время именно высокопрочные волокна востребованы благодаря способности выдерживать высокие разрывные нагрузки. Если волокно не обладает достаточной прочностью на разрыв, то оно в качестве армирующего элемента композиционных материалов, как правило, не используется. В настоящей работе вопросам корреляции прочности с молекулярным и морфологическим порядком ориентированного волокна уделяется повышенное внимание.

2.2.3.3. Определение силы и напряжений, действующих на волокно в процессе вытягивания

Растягивающую нагрузку (силу), приложенную к нити в процессе вытягивания, определяли с помощью калиброванного тензометра МТ-311, погрешность измерения которого не превышает $\pm 1,5$ %. По значениям растягивающей нагрузки (F) рассчитывали действующие на нить напряжения: при-

веденное (σ_0) и истинное ($\sigma_{и}$). Первое рассчитывается по отношению нагрузки к линейной плотности (m_0) исходного, поступающего на ориентационное вытягивание образца, второе учитывает снижение поперечных размеров образца при растяжении и основывается на фактическом значении линейной плотности нити (m)

$$\sigma_0 = F / m_0, \quad (2.35)$$

$$\sigma_{и} = F / m. \quad (2.36)$$

m_0 – постоянная в условиях опыта величина. $m = m_0 / \lambda$, где λ – фактическая кратность вытягивания нити. Следовательно σ_0 и F прямо пропорциональны, а $\sigma_{и} = \sigma_0 \cdot \lambda$.

2.2.4. Определение высокоэластической и пластической составляющих деформации вытянутого волокна

При растяжении в полимерном каркасе гель-нити одновременно развиваются высокоэластическая и пластическая деформации. Вследствие этого общая кратность ориентационного вытягивания нити (λ) включает в качестве сомножителей высокоэластическую (λ_e) и пластическую (λ_f) компоненты

$$\lambda = \lambda_e \cdot \lambda_f. \quad (2.37)$$

Накопление λ_e обусловлено перераспределением поворотных изомеров цепи на ось растяжения и обогащением конформационного состава макромолекул выпрямленными транс-изомерами. Развитие λ_f вызвано смещением центров тяжести макромолекул или их агрегатов относительно друг друга в результате либо взаимного проскальзывания (физического течения), либо молекулярных разрывов (химического течения).

Разделение общей деформации на составляющие осуществляли общепринятым способом за счет релаксации (усадки) образцов нити с известной кратностью вытягивания [270; 273-276; 303]. В термостатированную ванну с горячим глицерином помещали исследуемый образец нити с неизменной от опыта к опыту длиной l , равной 1000 мм. Один конец помещенного в ванну отрезка нити при этом фиксировали, а другой слегка поддерживали с помо-

щью пинцета так, чтобы образец находился в выпрямленном состоянии. После прогрева нити до температуры ванны, которое происходит в течение 10-15 с, начинается упругая (энтропийная) усадка образца, обусловленная стремлением выпрямленных сегментов цепей вернуться в статистически равновесное конформационное состояние. Полное сокращение длины нити прекращается не более чем за 30 с. По завершении процесса усадки длина образца становится равной l_f . Величину l_f изъятого из ванны отрезка нити измеряли с помощью металлической линейки, имеющей цену деления 1 мм. За окончательный результат принимали среднее арифметическое значение 5-ти единичных испытаний образцов с одинаковой фактической кратностью вытягивания. Отклонение l_f от среднего значения не превышало $\pm 2\%$.

На основании измеренной величины l_f и известного по условиям опыта значения фактической кратности вытягивания нити λ рассчитывали вначале длину образца до вытягивания

$$l_0 = l / \lambda, \quad (2.38)$$

а затем кратности высокоэластической и пластической деформации

$$\lambda_e = l / l_f, \quad (2.39)$$

$$\lambda_f = l_f / l_0. \quad (2.40)$$

При разработке методики особое внимание уделяли выбору температуры, обеспечивающей надежное разделение общей деформации на высокоэластическую и пластическую составляющие. На рисунке 2.7. показана, в качестве примера, зависимость величины усадки ($S = [(1 - l_f) / l] \cdot 100$) отрезка нити с $\lambda = 17,8$ от температуры опыта.

Как видно, интенсивная усадка образца начинается со 125°C и наблюдается в температурной области $125-145^\circ\text{C}$, которая отвечает релаксационному α -переходу, заключающемуся в увеличении молекулярной подвижности цепей вследствие плавления кристаллической фазы ПЭ [381]. Полная усадка происходила при $140-145^\circ\text{C}$. Увеличение температуры выше 145°C на величину усадки не влияло. На основании полученных экспериментальных данных разделение общей деформации на высокоэластическую и пла-

стическую компоненты проводили при 145 °С, что обеспечивало полную усадку длины образцов с различной кратностью вытягивания. Изменения формы образцов под действием сил поверхностного натяжения при этом не наблюдалось.

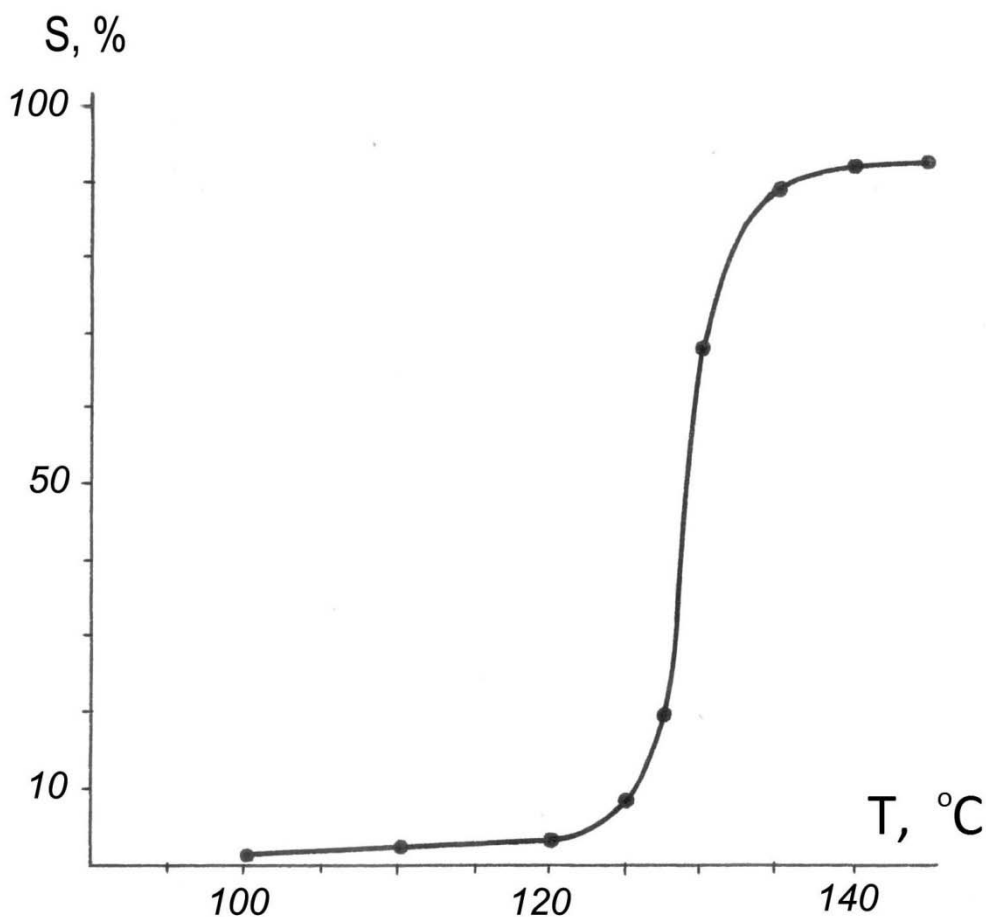


Рисунок 2.7. Характер термической усадки ориентированной ПЭ нити ($\lambda=17,8$) в среде глицерина

2.2.5. Определение усадки гель-волокна на промежуточных этапах ориентационного вытягивания

Ориентационное вытягивание гель-нити, сформованной из полуразбавленного раствора СВМПЭ, проводили в проточных ваннах, заполненных термостатированным жидким теплоносителем, функцию которого выполнял растворитель полимера – вазелиновое медицинское масло [154]. Указанный подход обеспечивал эффективный теплообмен контактирующих систем и исключал трение гель-нити о горячие металлические поверхности, предотвращая тем самым ее дефектизацию. Установлено, впрочем, что при высоких

кратностях вытягивания скорость движения нити становилась столь интенсивной, что вызывала унос заполняющей ванну жидкости. Чтобы избежать этого явления, именуемого насосным эффектом, процесс вытягивания разделяли на два этапа. После первого предварительного этапа, кратность вытягивания на котором не превышала 0,1 от общей, гель-нить самопроизвольно (под действием собственной силы тяжести) укладывали в контейнер, где происходила ее усадка. В течение 10-12 часов нить переходила в равновесное состояние, а затем медленно (со скоростью $\leq 0,1$ от скорости укладки нити в контейнер) подавалась на основной этап ориентационного вытягивания. Снижение скорости компенсировали увеличением числа одновременно вытягиваемых нитей.

При наличии усадки следует различать два значения кратности вытягивания: номинальное ($\lambda_{\text{ном.}}$) и фактическое (λ). Первое задается отношением линейных скоростей нити на поверхности питающих и тянущих семивальцев; второе учитывает усадку нити в контейнере

$$\lambda = \lambda_{\text{ном.}} \cdot (1 - \Delta\varepsilon), \quad (2.41)$$

где $\Delta\varepsilon = (l - l_s)/l$ – величина усадки; l и l_s – длина нити в контейнере до и после усадки, соответственно.

Величина усадки зависит от многих переменных и может изменяться в широких пределах, поэтому для различных режимов получения нити соотношения между номинальной и фактической кратностями вытягивания не только не совпадают, но и не связаны сколь-нибудь определенной зависимостью. Поскольку фактическая кратность вытягивания является одним из основных параметров ориентационного упрочнения нити, экспериментальное определение величины усадки приобретает важное практическое значение.

Сведения о способах определения усадки гель-нити практически отсутствуют. Единственная попытка решить этот вопрос сводится к измерению длины нити до выдержки в контейнере и после [95]. К сожалению, этот внешне простой метод мало пригоден для практического использования. Де-

ло в том, что после усадки нить приобретает извитость, в силу чего измерение ее длины превращается в продолжительную трудоемкую операцию.

Способ определения усадки, предложенный в настоящей работе, основан на использовании наиболее точно измеряемого в текстильном материаловедении показателя - линейной плотности нити (m). Согласно определению [376]

$$m = 10^3 \cdot M / l, \quad (2.42)$$

где M – масса волокна, г; l – длина образца, м.

Правомерность использования этого показателя вытекает из материального баланса процесса. Достаточно проследить как меняется величина линейной плотности на различных этапах получения нити.

Исходя из объемной подачи прядильного раствора массовый расход СВМПЭ (Q) через отверстия фильеры можно представить в виде

$$Q = S_{\phi} \cdot v \cdot C \cdot \rho_r, \quad (2.43)$$

где $S_{\phi} = (\pi d^2/4) \cdot n$ – суммарная площадь фильерных отверстий; d – диаметр отверстия, м; n – число отверстий в фильере; v – скорость истечения прядильных струй, м/с; C – массовая концентрация полимера в растворе (доля); ρ_r – плотность геля, кг/м³.

Струи, истекающие из отверстий фильеры, подвергались вначале фильерному, а затем (после охлаждения и перехода в гель-состояние) предварительному вытягиванию. По мере увеличения кратности предварительного вытягивания линейная плотность полимерного каркаса гель-нити снижалась

$$m_{\text{пр}} = (10^6 \cdot Q) / (v \cdot \lambda_{\phi} \cdot \lambda_{\text{пр}}), \quad (2.44)$$

здесь $m_{\text{пр}}$ – линейная плотность полимерного каркаса гель-нити, вытянутой до $\lambda_{\text{пр}}$; λ_{ϕ} и $\lambda_{\text{пр}}$ – номинальные кратности фильерного и предварительного вытягивания. Предварительно вытянутая нить укладывалась в контейнер, где происходила ее усадка ($\Delta \epsilon$). Длина нити при этом уменьшалась

$$l_s = l_{\text{пр}} (1 - \Delta \epsilon), \quad (2.45)$$

где $l_{\text{пр}}$ и l_s – длина нити до и после усадки в контейнере.

Поскольку масса (M) полимера в контейнере сохраняется неизменной, то исходя из (2.42) можно записать

$$M = l_{\text{пр}} \cdot m_{\text{пр}} = l_s \cdot m_s, \quad (2.46)$$

здесь m_s – линейная плотность нити после усадки. Выражая l_s через $l_{\text{пр}}$ и $\Delta\varepsilon$ (2.45) получали с помощью выражений (2.43) и (2.44) зависимость m_s от $\Delta\varepsilon$ и других показателей процесса

$$m_s = \frac{m_{\text{пр}}}{(1 - \Delta\varepsilon)} = \frac{10^6 \cdot S_{\text{ф}} \cdot C \cdot \rho_{\text{г}}}{\lambda_{\text{ф}} \cdot \lambda_{\text{пр}} \cdot (1 - \Delta\varepsilon)}. \quad (2.47)$$

Линейная плотность нити (m) при последующем ориентационном вытягивании была определена с помощью зависимости, аналогичной (2.47). Различие состояло лишь в том, что вместо $\lambda_{\text{пр}}$ применяли $\lambda_{\text{ном}}$ (где $\lambda_{\text{ном}}$ – номинальная кратность растяжения нити после прохождения того или иного этапа ориентационного вытягивания). Решая полученное уравнение относительно $\Delta\varepsilon$ находили промежуточное выражение для определения величины усадки нити

$$\Delta\varepsilon = 1 - \frac{10^6 \cdot S_{\text{ф}} \cdot C \cdot \rho_{\text{г}}}{\lambda_{\text{ф}} \cdot \lambda_{\text{ном}} \cdot m}, \quad (2.48)$$

где m – экспериментально определенная линейная плотность нити после вытягивания.

Установлено, впрочем, что выражение (2.48) не вполне адекватно отражает зависимость $\Delta\varepsilon$ от m и других показателей процесса, так как не учитывает дополнительный компонент усадки – тепловое сжатие формирующейся гель-нити. Действительно в результате охлаждения до комнатной температуры (20-25 °С) поперечные размеры истекающих из отверстий фильеры струй прядильного раствора уменьшаются в $(1 + K_{\text{т.с.}} \cdot \Delta t)^{2/3}$, а продольные в $(1 + K_{\text{т.с.}} \cdot \Delta t)^{1/3}$ раз. Здесь $K_{\text{т.с.}}$ – средний объемный коэффициент теплового сжатия прядильного раствора, Δt – разность между температурами формования и

охлажденной гель-нити. Схема теплового сжатия отрезка струи представлена на рисунке 2.8.

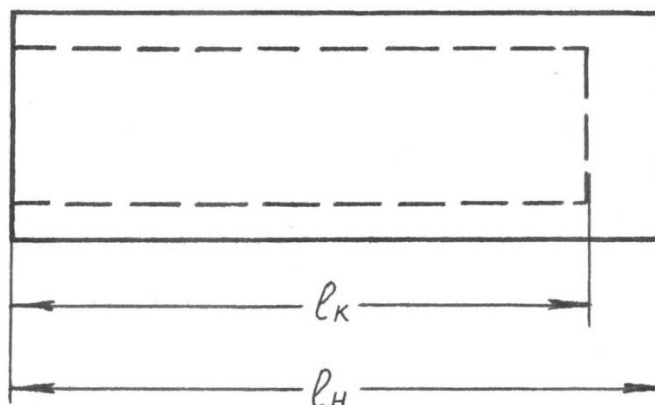


Рисунок 2.8. Схема теплового сжатия отрезка струи прядильного раствора (l_n и l_k – продольные размеры участка струи до и после охлаждения)

Поскольку масса отрезка (M) при охлаждении не изменяется, а длина, как видно из рисунка 2.8 сокращается ($l_k < l_n$), то его линейная плотность будет увеличиваться ($M / l_k > M / l_n$). При этом снижение поперечных размеров на величине линейной плотности не отражается. Следовательно при корректировке зависимости (2.48) необходимо учитывать лишь продольную составляющую теплового сжатия струй. Так как векторы продольных составляющих теплового сжатия и фильерного вытягивания струй взаимно противоположны, номинальное значение λ_ϕ , входящее в выражение (2.48), должно быть увеличено в $(1 + K_{т.с.} \cdot \Delta t)^{1/3}$ раз. С учетом внесенной поправки окончательная формула для определения усадки гель-нити приобретает следующий вид

$$\Delta \varepsilon = 1 - \frac{10^6 \cdot S_\phi \cdot C \cdot \rho_r}{\lambda_\phi \cdot \lambda_{ном.} \cdot m \cdot (1 + K_{т.с.} \cdot \Delta t)^{1/3}}. \quad (2.49)$$

Внесение в выражение (2.48) поправки, учитывающей тепловую составляющую продольного сжатия струй, обеспечивало соответствие между экспериментальными и определенными с помощью формулы (2.49) значениями усадки.

Следует отметить, что при неизменных параметрах формования и конкретном растворителе отношение $S_\phi \cdot C \cdot \rho_r / (1 + K_{т.с.} \cdot \Delta t)^{1/3}$, входящее в

формулу (2.49), практически постоянно. Так, например, для раствора СВМПЭ в вазелиновом масле коэффициент $K_{т.с.}$ в диапазоне C от 0,025 до 0,05 и температур от 20 до 180 °С равен $(12,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$; величина Δt обычно составляет 155 ± 5 °С; значение $(1 + K_{т.с.} \cdot \Delta t)^{1/3}$ близко к 1,06, а плотность геля (ρ_r) к 860 кг/м³. В этих условиях формулу (2.49) можно представить в упрощенном виде

$$\Delta \varepsilon = 1 - \frac{K}{\lambda_{\text{ф}} \cdot \lambda_{\text{ном.}} \cdot m}, \quad (2.50)$$

где K – постоянная для конкретных условий формования величина.

В заключение необходимо указать на два практически важных обстоятельства:

- определение усадки по предложенному в настоящей работе способу не требует дополнительных затрат, так как основано на использовании показателей, измерение которых в условиях получения высокопрочной полиэтиленовой нити является обязательным и предусмотрено регламентом технологического процесса;
- по значениям усадки и номинальной кратности растяжения рассчитывается один из основных технологических параметров - фактическая кратность ориентационного вытягивания геля-нити (λ), значение которой в значительной мере предопределяет механические показатели готовой продукции.

ГЛАВА 3. СВОЙСТВА И СПОСОБНОСТЬ К ВОЛОКНООБРАЗОВАНИЮ СВМПЭ, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И РЕЖИМОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

СВМПЭ может быть получен методом суспензионной полимеризации этилена в углеводородном растворителе с использованием стереоспецифических катализаторов различного типа. Наиболее эффективными современными катализаторами для синтеза СВМПЭ являются нанесенные титанмагние-вые катализаторы Циглера-Натта, содержащие в своем составе активирован-ные рентгеноаморфные хлориды магния с контролируемой морфологией (но-ситель) и хлориды титана (активный компонент). Эти катализаторы в про-цессе суспензионной полимеризации этилена позволяют получать в присут-ствии алюминийорганического сокатализатора порошкообразный СВМПЭ с различными свойствами, регулируемые как составом каталитической сис-темы, так и режимом полимеризации этилена. К сожалению подбор состава для каталитических систем Циглера-Натта носит, во многом, эмпирический характер. Условия полимеризации этилена на катализаторах различной мо-дификации также отличаются друг от друга. Единственным способом выбора СВМПЭ с приемлемым для переработки в нить комплексом свойств стано-вится в этом случае испытание волокнообразующих способностей большого числа партий полимера, синтез которых осуществлялся с использованием различных титанмагние-вых катализаторов и режимов полимеризации.

В настоящей работе опытные партии СВМПЭ получали с использова-нием титанмагние-вых катализаторов ИКТ-8-20 НШ и ИКТ-8-20 ТС (сокра-щенно НШ и ТС), которые отличались друг от друга размером частиц ката-лизатора (Кт) и содержанием активного компонента – титана. Для каждой партии определяли выход СВМПЭ (кг/гКт), активность катализатора

(кг ПЭ/гКт•час), размер частиц полимерного порошка (мкм), а также молекулярную массу (г/моль), рассчитанную по значению характеристической вязкости СВМПЭ в декалине при 135 °С (дл/г).

Испытание волокнообразующих свойств СВМПЭ проводили в условиях экспериментальной линии. Гель-нить формовали из 3%-ых прядильных растворов полимера, применяя фильеры с диаметром отверстий 0,5 мм. Двухстадийное ориентационное термовытягивание сформованной гель-нити, состоящей из 280 отдельных филаментов, осуществляли в среде растворителя СВМПЭ (вазелинового масла), используя близкий к оптимальному температурно-скоростной режим растяжения. Способность СВМПЭ к волокнообразованию оценивали по однородности (гомогенности) прядильного раствора¹, стабильности процессов формования и вытягивания, максимально допустимой (предразрывной) фактической кратности (λ) ориентационного термовытягивания гель-нити и прочности (σ_p) конечного продукта.

Волокнообразующие способности различных партий СВМПЭ сопоставляли с их физико-химическими свойствами, которые определяли с помощью методов ДСК, низкочастотной спектроскопии КР и сканирующей электронной микроскопии.

3.1. Влияние катализатора и условий синтеза на способность СВМПЭ к волокнообразованию

Тип, состав и размер частиц катализатора оказывают значительное влияние на режим полимеризации этилена и свойства синтезированного продукта. Это обстоятельство предопределяет необходимость оценки волокнообразующих свойств СВМПЭ, полученного с использованием различных катализаторов.

¹ Гомогенность раствора оценивали по количеству недорастворенных полимерных включений (геликов), которые отчетливо проявляются на истекающих из отверстий фильеры прядильных струях.

СВМПЭ на основе НШ катализаторов с низким содержанием титана

Условия синтеза и свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализаторов типа НШ с низким ($\leq 0,7$ %, масс.) содержанием титана, представлены в таблице 3.1. Данные таблицы свидетельствуют, что практическое применение такого рода катализаторов выглядит проблематичным. Главный их недостаток – малая активность, которая снижается как при увеличении размера частиц катализатора, так и при уменьшении температуры полимеризации и концентрации сокатализатора (триэтилалюминия) в реакционной смеси. С целью поддержания активности каталитической системы на приемлемом для технологического процесса уровне (≥ 1 кг ПЭ/гКт•час) температура синтеза должна быть не менее 65 °С, давление этилена в реакторе полимеризации максимально возможным (4 атм), отношение Al/Ti не ниже 2900 моль/моль, а средний размер частиц катализатора не более 3,8 мкм. Ограничение по снижению температуры синтеза не позволяет в этом случае увеличить средневязкостную молекулярную массу производимого полимера до значений $M_v > 2,9 \cdot 10^6$ г/моль, что отрицательно сказывается на ассортименте выпускаемой продукции.

В то же время волокнообразующие способности партий СВМПЭ, полученных с использованием малоактивных НШ катализаторов с низким содержанием титана, следует признать удовлетворительными. Результаты испытания, приведенные в таблице 3.2, показывают, что содержание в прядильном растворе СВМПЭ не полностью растворенных полимерных частиц, так называемых геликов, незначительное, а стабильность формования и термовытягивания гель-нити достаточно высокие.

СВМПЭ на основе НШ катализаторов с повышенным содержанием титана

Параметры синтеза и свойства опытных партий СВМПЭ на основе НШ катализаторов с повышенным содержанием титана (3,8-4,0 %) представлены в таблице 3.3. Видно, что активность указанных катализаторов может быть

Таблица 3.1 Условия синтеза и свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализаторов типа НШ с низким содержанием титана

Номер партии СВМПЭ	342	343	339
Номер катализатора (Кт)	НШ-453	НШ-449	НШ-449
Размер частиц Кт, мкм	3,8	6,8	6,8
Содержание титана в Кт, %	0,4	0,7	0,7
Концентрация Кт, г/л	0,023	0,017	0,017
Концентрация ТЭА, г/л	0,64	0,61	0,60
Al/Ti (моль/моль)	2930	2140	2100
Давление этилена, атм	4,0	4,0	4,0
Температура синтеза, °С	65	65	60
Время реакции, час	3,0	10,0	11,0
Выход СВМПЭ, кг/гКт	3,6	7,5	7,5
Активность Кт, кгПЭ/гКт·час	1,2	0,75	0,7
Размер частиц СВМПЭ, мкм	60	130	140
Насыпной вес порошка, г/см ³	0,41	0,51	0,48
Хар. вязкость СВМПЭ, дл/г	14,4	14,2	15,3
Мол. масса ПЭ, г/моль	$2,9 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$

Таблица 3.2 Волокнообразующие свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализаторов типа НШ с низким содержанием титана

№ парт.	№ Кт	[η] СВМПЭ, дл/г	Число геликов в 1 метре струи прядильного раствора*	Качество формирования и термовытягивания	λ	σ _р , сН/текс
342	НШ-453	14,4	Очень мало	Стабильное	33,2	248
343	НШ-449	14,2	Очень мало	Стабильное	33,1	254
339	НШ-	15,3	Очень мало	Стабильное	32,4	259

	449					
--	-----	--	--	--	--	--

* «Очень мало» < 0,1 шт./м; «Мало» < 1 шт./м; «Много» > 1 шт./м;
«Очень много» > 15 шт./м.

Таблица 3.3 Условия синтеза и свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализаторов типа НШ с повышенным содержанием титана

Номер партии СВМПЭ	341	338	9	336
Номер катализатора (Кт)	НШ-415	НШ-415	НШ-435	НШ-415
Размер частиц Кт, мкм	6,2	6,2	5,0	6,2
Содержание титана в Кт, %	4,0	4,0	3,8	4,0
Концентрация Кт, г/л	0,017	0,017	0,03	0,017
Концентрация ТЭА, г/л	0,54	0,54	1,3	0,76
Al/Ti (моль/моль)	330	330	480	470
Давление этилена, атм	2,0	2,0	2,4	4,0
Температура синтеза, °С	70	65	58	55
Время реакции, час	3,0	3,3	3,5	3,1
Выход СВМПЭ, кг/гКт	10,0	10,0	3,5	6,9
Активность Кт, кгПЭ/гКт·час	3,3	3,0	1,0	2,2
Размер частиц СВМПЭ, мкм	170-300	110	75	120
Насыпной вес порошка, г/см ³	0,40	0,39	0,33	0,33
Хар. вязкость СВМПЭ, дл/г	16,3	16,6	19,6	21,0
Мол. масса ПЭ, г/моль	$3,4 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^6$

Таблица 3.4 Волокнообразующие свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализаторов типа НШ с повышенным содержанием титана

№ парт.	№ Кт	[η] СВМПЭ, дл/г	Число геликов в 1 метре струи прядильного раствора*	Качество формирования и термовытягивания	λ	σ _р , сН/текс
341	НШ-415	16,3	Много	Не формуется		

338	НШ-415	16,6	Мало	Не стабильное	26	250
9	НШ-435	19,6	Очень много	Не формуется		
336	НШ-415	21,0	Очень много	Не формуется		

* «Очень мало» < 0,1 шт./м; «Мало» < 1 шт./м; «Много» > 1 шт./м;
«Очень много» > 15 шт./м.

сравнительно высокой. Если температуру синтеза поддерживать в интервале 65-70 °С, а давление этилена в реакторе полимеризации на уровне 2 атм (партии № 341, № 338), то величина активности катализатора достигает (3,0-3,3) кгПЭ/гКт•час. Молекулярная масса полимера, полученного в этих условиях, составляет (3,4-3,5) • 10⁶, что выше, чем при использовании НШ катализаторов с пониженным содержанием титана. К дополнительному росту молекулярной массы до (4,5-5,0) • 10⁶ приводит уменьшение температуры полимеризации этилена с 65-70 до 55-58 °С (партии № 9, № 336), но активность каталитической системы снижается в этом случае до (1-2,2) кгПЭ/гКт•час.

Способность к волокнообразованию партий СВМПЭ, полученных на основе сравнительно активных НШ катализаторов с повышенным содержанием титана, признана неудовлетворительной. Об этом свидетельствуют данные таблицы 3.4. Прядильные растворы, приготовленные из партий СВМПЭ №№ 341, 9, 336, являются негомогенными – содержат много недо-растворенных полимерных включений (геликов). Большое количество геликов в растворе вызывает частичное или даже полное закупоривание отверстий фильеры, то есть грубое нарушение процесса формования. В растворе, полученном из партии СВМПЭ № 338 концентрация и размеры геликов менее высокие. Процесс формования гель-нити может быть реализован. В то же время на истекающих из отверстий фильеры струях прядильного раствора присутствуют в этом случае сопутствующие друг другу утолщения и утоне-

ния, которые инициируют обрыв отдельных филаментов комплексной гели-нити как на этапе формования, так и на промежуточных стадиях ориентационного вытягивания. Стабильное получение ориентированной нити с высоким уровнем прочностных показателей становится невозможным.

Природу геликов, которые были препарированы под оптическим микроскопом МБС-1 из отдельных, частично вытянутых филаментов гели-нити (партия СВМПЭ № 336), изучали методами низкочастотной спектроскопии КР и ДСК. Из представленных на рисунке 3.1 функций распределения вытянутых сегментов цепей по длинам видно, что в отличие от однородных (бездефектных) участков нити гелики, вырезанные из филаментов нити, вытянутой при 120 °С до кратности $\lambda = 6$, не обнаруживают склонности к распаду исходной ламелярной структуры и формированию кристаллитов на вытянутых цепях. Об этом же свидетельствуют данные ДСК-измерений (рисунок 3.2). Температура основного пика плавления гелика существенно ниже, чем у бездефектного участка вытянутой нити. Такое обнаруживаемое геликами поведение характерно, как известно [382], для закристаллизованных из расплава СВМПЭ пленок, которые отличаются от гели-нитей значительно более сильной перепутанностью полимерных цепей в аморфной фазе и не обладают, вследствие этого способностью к многократному ориентационному вытягиванию.

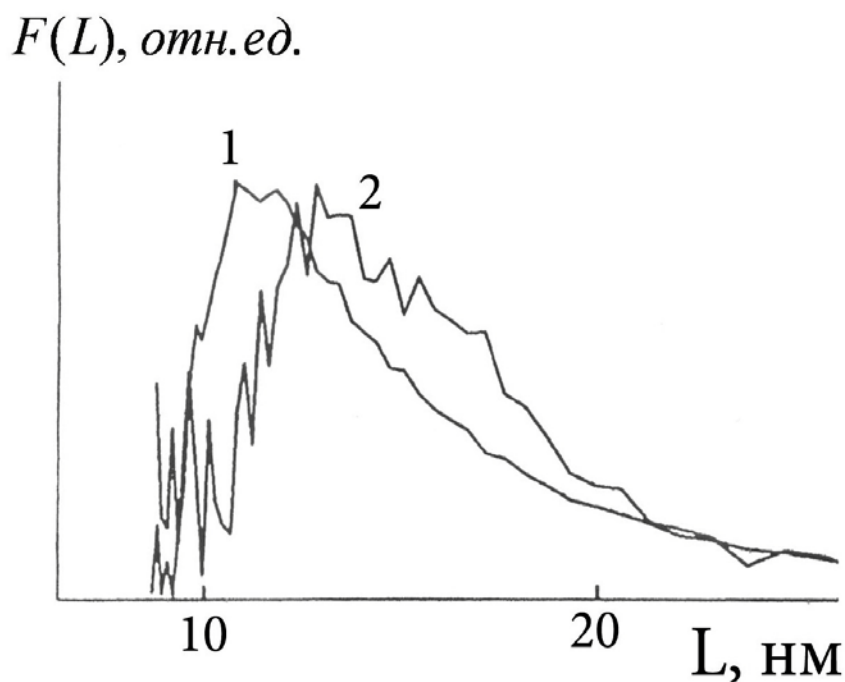


Рисунок. 3.1. Функции распределения выпрямленных сегментов цепей по длинам для гелика (1), препарированного из ПЭ нити, вытянутой до кратности $\lambda=6$, и бездефектного участка нити (2).

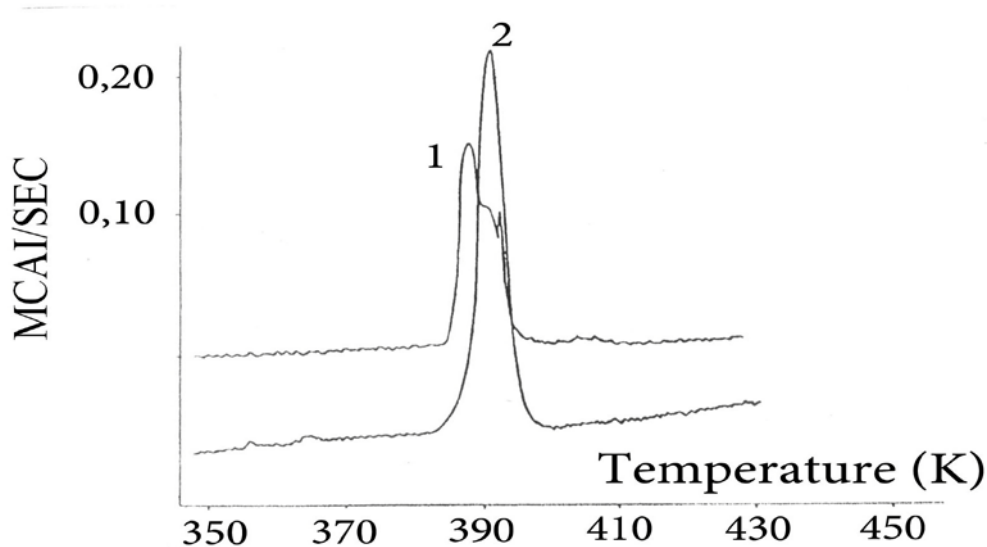


Рисунок. 3.2. ДСК-термограммы гелика (1), препарированного из ПЭ нити, вытянутой до кратности $\lambda=6$, и бездефектного участка нити (2).

Попытки снизить содержание и размеры геликов за счет совершенствования (интенсификации) условий растворения полимера, уменьшения концентрации СВМПЭ в прядильном растворе и более тонкой фильтрации раствора к положительным результатам не приводят. Остается предположить, что присутствие геликов в растворе обусловлено природой СВМПЭ, которая

зависит как от типа (модификации) катализатора, так и от условий полимеризации этилена. В случае использования НШ катализаторов на концентрацию геликов в прядильном растворе влияет, например, не только содержание титана в катализаторе, но и температура синтеза полимера, величина которой не должна превышать 65°C . Последнее утверждение вытекает из сопоставления полученных на катализаторе НШ-415 партий СВМПЭ № 338, № 341 с одинаковой величиной молекулярной массы, концентрация геликов в растворах которых существенно различается (таблица 3.4), а условия синтеза почти идентичны (таблица 3.3) и отличаются друг от друга только значениями температуры полимеризации (65 и 70°C). Примечательно, что частицы полимерного порошка, полученного при 70°C (партия № 341) оказываются склеенными между собой в более крупные образования неправильной формы размером 170-300 мкм, в то время как в порошке СВМПЭ, синтезированном при 65°C (партия № 338) средний размер частиц составляет 110 мкм.

СВМПЭ на основе ТС катализаторов малого размера

Свойства и склонность к волокнообразованию СВМПЭ, полученного с использованием катализаторов типа ТС, зависит от многих факторов, в том числе и от размера частиц катализатора, на котором происходит полимеризация этилена. По этому признаку все ТС катализаторы можно разделить на две группы: с малым размером частиц (3,0-3,5 мкм) и большим (9,6-11,2 мкм).

Условия получения и свойства опытных партий СВМПЭ на основе ТС катализаторов малого размера приведены в таблице 3.5. Сразу же отметим, что указанные катализаторы, содержащие в своем составе 2,9-3,2 % титана, обладают высокой активностью (от 5,7 до 3,0 кгПЭ/гКт•час) даже при низком давлении этилена (0,7-1,2 атм) в реакторе полимеризации. По мере снижения температуры полимеризации от 60 до 45°C величина каталитической активности несколько уменьшается, оставаясь, впрочем на высоком, вполне приемлемом для промышленного производства уровне (3,0 кгПЭ/гКт•час).

Снижение температуры приводит к росту молекулярной массы ПЭ. Это позволяет направленно изменять величину M_v в достаточно широком диапазоне значений: от $2,2 \cdot 10^6$ до $4,3 \cdot 10^6$.

Результаты испытания волокнообразующих свойств, представленные в таблице 3.6, показывают, что в прядильных растворах партий СВМПЭ, полученных с использованием ТС катализаторов малого размера, геликов не наблюдается. Даже при значительной молекулярной массе ПЭ ($3,3 \cdot 10^6 - 4,3 \cdot 10^6$) растворы полимеров остаются гомогенными, а стабильность формования и термовытягивания гель-нити высокими.

Таблица 3.5 Режимы полимеризации и свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе ТС катализаторов с малым размером частиц

Номер партии СВМПЭ	396	400	398	399
Номер катализатора (Кт)	ТС-66	ТС-71	ТС-71	ТС-71
Размер частиц Кт, мкм	3,0	3,5	3,5	3,5
Содержание титана в Кт, %	2,9	3,2	3,2	3,2
Концентрация Кт, г/л	0,017	0,017	0,015	0,016
Концентрация ТЭА, г/л	0,51	0,82	0,51	0,52
Al/Ti (моль/моль)	440	640	450	430
Давление этилена, атм	0,7	1,1	0,7	1,2
Температура синтеза, °С	60	55	50	45
Время реакции, час	3,5	5,0	5,5	6,0
Выход СВМПЭ, кг/гКт	20,0	21,6	16,7	18,4
Активность Кт, кгПЭ/гКт·час	5,7	4,3	3,0	3,1
Размер частиц СВМПЭ, мкм	80	95	90	90

Насыпной вес порошка, г/см ³	0,42	0,36	0,33	0,34
Хар. вязкость СВМПЭ, дл/г	12	14	16	19
Мол. масса ПЭ, г/моль	$2,2 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$

Таблица 3.6 Волокнообразующие свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализаторов типа ТС с малым (3,0-3,5 мкм) размером частиц

№ парт.	№ Кт	[η] СВМПЭ, дл/г	Число геликов в 1 метре струи прядильного раствора*	Качество формирования и термовытягивания	λ	σ _p , сН/текс
396	ТС-66	12	Отсутствие	Стабильное	40,7	251
400	ТС-71	14	Отсутствие	Стабильное	37,0	268
398	ТС-71	16	Отсутствие	Стабильное	39,2	284
399	ТС-71	19	Отсутствие	Стабильное	30,5	292

* «Очень мало» < 0,1 шт./м; «Мало» < 1 шт./м; «Много» > 1 шт./м; «Очень много» > 15 шт./м.

СВМПЭ на основе ТС катализаторов большого размера

Параметры синтеза и свойства опытных партий СВМПЭ, полученных с использованием ТС катализаторов большого размера (9,6-11,2 мкм), указаны в таблице 3.7. Примечательно, что активность такого рода катализаторов с содержанием титана 3,1-3,6 % примерно такая же как у малоактивных НШ катализаторов, имеющих в своем составе 0,4-0,7 % титана. С ростом давления этилена в реакторе (от 2,0 до 4,0 атм) и температуры полимеризации (от 55 до 67 °С) величина каталитической активности повышается с 0,8 до 1,3 кгПЭ/гКт·час, оставаясь, впрочем, на сравнительно низком, непривлекательном для промышленного производства уровне. Молекулярная масса (M_v) полимеров на основе ТС катализаторов большого размера способна изменяться в широком диапазоне значений от $3,2 \cdot 10^6$ до $9,0 \cdot 10^6$. При этом гомогенность прядильных растворов с ростом M_v ПЭ не снижается, а наоборот увеличивается. Из данных таблицы 3.8, в которой приведены результаты испытаний волокнообразующих свойств партий СВМПЭ, видно, что в растворах

полимеров с высокой M_v (партии № 373, № 378) содержание геликов незначительное, а у ПЭ с меньшим значением M_v (партия № 344) большое. Такое же явление, но в менее отчетливой форме, наблюдалось ранее у СВМПЭ на основе НШ катализаторов с высоким содержанием титана (таблица 3.3, партии № 338, № 341). В обоих случаях полимеры, не склонные к образованию гомогенного раствора (партии № 341, № 344), были получены при температуре полимеризации этилена, превышающей 65 °С.

Испытание волокнообразующих свойств опытных партий СВМПЭ, полученных с использованием различных типов и модификаций титанмагнетитовых катализаторов показывает, что полимеры различной молекулярной массы, синтезированные при температуре не более 65 °С на основе ТС катализаторов малого размера (таблицы 3.5; 3.6), ТС катализаторов большого размера (таблицы 3.7; 3.8) и НШ катализаторов с низким содержанием титана (таблицы 3.1; 3.2) способны переходить в состояние полностью гомогенного прядильного раствора или же раствора с незначительным содержанием недорас-

Таблица 3.7 Режимы полимеризации и свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе ТС катализаторов с большим размером частиц

Номер партии СВМПЭ	344	373	378
Номер катализатора (Кт)	ТС-25	ТС-25	ТС-42
Размер частиц Кт, мкм	9,6	9,6	11,2
Содержание титана в Кт, %	3,6	3,6	3,1
Концентрация Кт, г/л	0,035	0,017	0,037
Концентрация ТЭА, г/л	0,51	1,40	0,80
Al/Ti (моль/моль)	170	960	290
Давление этилена, атм	4,0	2,0	2,0
Температура синтеза, °С	67	55	60
Время реакции, час	2,5	3,5	18,0
Выход СВМПЭ, кг/гКт	3,3	2,8	14,5
Активность Кт, кгПЭ/гКт•час	1,3	0,8	0,8

Размер частиц СВМПЭ, мкм	140-280	130	260
Насыпной вес порошка, г/см ³	0,41	0,43	0,40
Хар. вязкость СВМПЭ, дл/г	15,7	21	31
Мол. масса ПЭ, г/моль	$3,2 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^6$	$9,0 \cdot 10^6$

Таблица 3.8 Волокнообразующие свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализаторов типа ТС с большим (9,6-11,2 мкм) размером частиц

№ парт.	№ Кт	[η] СВМПЭ, дл/г	Число геликов в 1 метре струи прядильного раствора*	Качество формования и термовытягивания	λ	σ _p , сН/текс
344	ТС-25	15,7	Много	Не формируется		
373	ТС-25	21	Очень мало	Стабильное	24,8	274
378	ТС-42	31	Очень мало	Стабильное	8,3	151

* «Очень мало» < 0,1 шт./м; «Мало» < 1 шт./м; «Много» > 1 шт./м;
«Очень много» > 15 шт./м.

творенных полимерных частиц (геликов). Партии СВМПЭ на основе НШ катализаторов с повышенным содержанием титана (таблицы 3.3; 3.4) характеризуются высокой концентрацией геликов в растворе и способностью к волокнообразованию не обладают.

Гомогенность раствора СВМПЭ, обеспечивающая стабильность формирования гель-нити, важное, но не единственное из условий, гарантирующих наличие у полимера волокнообразующих свойств. Сформованная гель-нить должна обладать также способностью к многократному ориентационному вытягиванию и достигать при этом по возможности высокого уровня удельной разрывной нагрузки (прочности). Значительное влияние на кратность вытягивания и прочность ориентированной нити оказывают характеристическая вязкость и молекулярная масса ПЭ, которые связаны друг с другом соотношением: $M_v = 5,37 \cdot 10^4 \cdot [\eta]^{1,49}$. Зависимость прочности (σ_p) образцов

гель-нити, вытянутых до предельно допустимых значений кратности, от характеристической вязкости СВМПЭ, полученного с использованием катализаторов типа ТС и НШ показана на рисунке 3.3. Видно, что у нитей из полимеров на основе НШ катализаторов с низким содержанием титана влияние $[\eta]$ на σ_p прослеживается лишь ориентировочно, а у нитей из полимеров на основе ТС катализаторов с малым и большим размером частиц достаточно отчетливо. По мере роста $[\eta]$ прочностные показатели вытянутых образцов вначале, как и следовало ожидать, повышаются, а затем довольно резко снижаются. Основной причиной снижения σ_p следует признать уменьшение предельно допустимой кратности вытягивания (λ), значения которой проставлены у каждой точки изображенных на рисунке 3.3 кривых. В явном виде зависимость λ от $[\eta]$ показана на рисунке 3.4. Обнаружено, что у нитей, сформованных из прядильных растворов полимеров на основе ТС катализаторов, рост $[\eta]$ от 12 до 31 дл/г сопровождается пропорциональным сокращением λ от 40,7 до 8,3. У нитей из полимеров на основе НШ катализаторов уменьшение λ по мере увеличения $[\eta]$ происходит еще более интенсивно. Снижение кратности вытягивания образцов гель-нити, сформованных из прядильных

$\sigma_p, \text{сН/текс}$

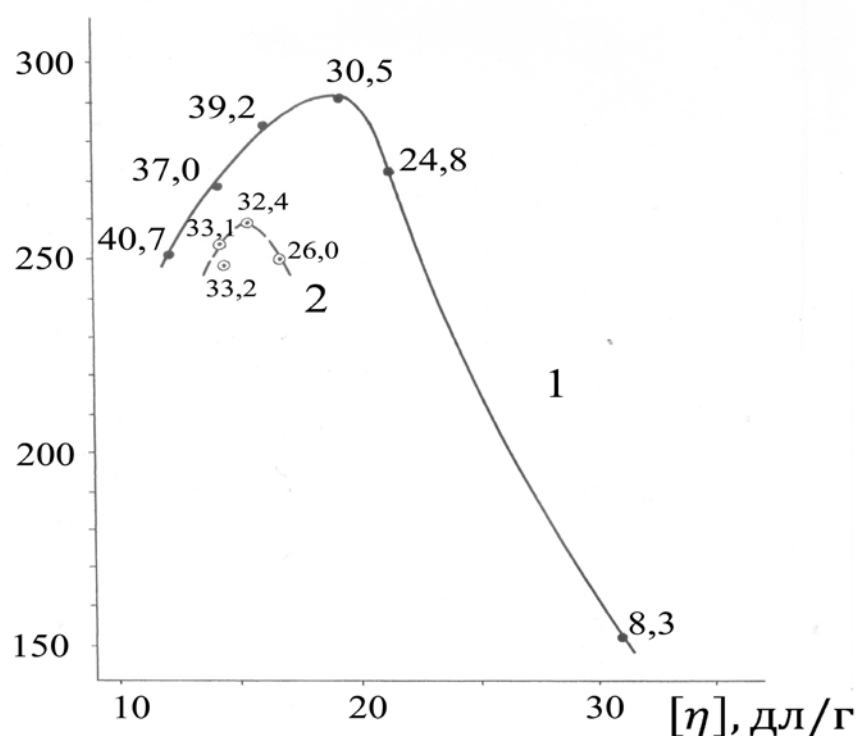


Рисунок. 3.3. Зависимость прочности гель-нити с предельно допустимой кратностью вытягивания от характеристической вязкости СВМПЭ, полученного с использованием катализаторов типа ТС (1) и НШ (2). (Цифры у точек соответствуют значениям предельной кратности вытягивания).

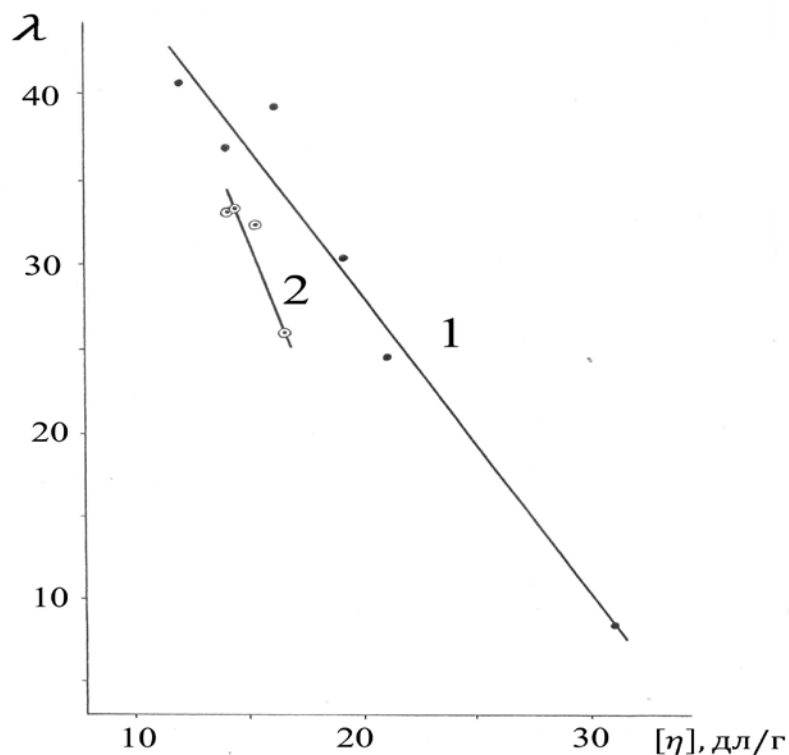


Рисунок. 3.4. Зависимость предельно допустимой кратности вытягивания гель-нити от характеристической вязкости СВМПЭ, полученного с использованием катализаторов типа ТС (1) и НШ (2).

растворов с постоянной 3%-ой концентрацией полимера, можно объяснить тем, что рост величины характеристической вязкости (молекулярной массы) СВМПЭ сопровождается увеличением числа пойманных зацеплений (переплетений цепей), приходящихся на одну макромолекулу растворенного полимера [122; 128; 170]. Существенное влияние на кратность вытягивания оказывает также концентрация геликов в растворе. Даже незначительное их количество в растворе, полученном из полимера на основе НШ катализатора с низким содержанием титана, приводит к тому, что λ гель-нити становится ниже, чем у нити, сформованной из гомогенного раствора, приготовленного из СВМПЭ на основе ТС катализаторов с малым размером частиц (рисунок 3.4).

СВМПЭ на основе ТС катализатора с низким содержанием титана

Результаты испытания волокнообразующих свойств различных партий СВМПЭ указывают на то, что наиболее высокой склонностью к переработке в высокопрочную нить обладают полимеры с величиной характеристической вязкости около 19 дл/г, полученные с использованием ТС катализаторов малого размера при относительно низких значениях температуры и давления этилена в реакторе синтеза. Содержание титана в ТС катализаторах малого размера составляет 2,9-3,2 %. В то же время на примере НШ катализаторов показано, что снижение концентрации титана в катализаторе приводит к повышению волокнообразующих способностей СВМПЭ. В этой связи проверка возможности дополнительного улучшения свойств СВМПЭ за счет использования ТС катализатора с низким содержанием титана выглядит вполне целесообразной. Следует к тому же учитывать, что для ТС катализаторов с различным содержанием титана условия синтеза СВМПЭ с близкими значениями молекулярной массы будут существенно отличаться друг от друга. Это позволит выяснить, что в большей мере влияет на волокнообразующие способности полимера: содержание титана в катализаторе или же такие параметры процесса полимеризации, как температура и давление этилена в реакторе. Ответ на этот вопрос позволит определиться с выбором состава ТС катализатора и условиями синтеза СВМ волокнообразующего ПЭ.

Параметры синтеза и свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе ТС катализаторов с размером частиц 6,5-7,4 мкм и низким (0,3-1,4 %) содержанием титана, указаны в таблице 3.9. Из данных таблицы следует, что активность катализаторов с низким содержанием титана значительно меньше, чем у ТС катализаторов малого размера. Повышение выхода полимера требует поэтому существенного увеличения температуры и давления этилена в реакторе синтеза, а также роста концентрации катализатора в реакционной смеси. Но даже в этом случае активность катализаторов ТС-110 и ТС-43 остается низкой (0,8-1,4 кгПЭ/гКт•час). Следует признать, что применение такого рода катализаторов может быть оправдано только при значительном улучшении волокнообразующих свойств СВМПЭ.

Сведения о волокнообразующих свойствах партий СВМПЭ, полученных на основе ТС катализаторов с низким содержанием титана приведены в таблице 3.10. Видно, что все партии полимера обладают способностью переходить в состояние однородного (полностью гомогенного) прядильного раствора или же раствора с очень незначительным содержанием геликов (партия № 376). На истекающих из отверстий фильеры прядильных струях недорасформированных полимерных включений практически не наблюдается. Формование стабильное. В то же время предельно допустимая кратность вытягивания сформованных гель-нитей значительно более низкая, чем у гель-нитей из партий СВМПЭ, синтезированных с использованием ТС катализаторов малого размера. Уменьшение кратности растяжения приводит к тому, что прочность вытянутых нитей также оказывается низкой. По этой причине волокнообразующие способности СВМПЭ на основе катализаторов с низким содержанием титана нельзя признать удовлетворительными.

Таблица 3.9 Режимы полимеризации и свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе ТС катализаторов с низким содержанием титана

Номер партии СВМПЭ	685	682	694	376
Номер катализатора (Кт)	ТС-110	ТС-110	ТС-110	ТС-43
Размер частиц Кт, мкм	6,5	6,5	6,5	7,4
Содержание титана в Кт, %	0,3	0,3	0,3	1,4
Концентрация Кт, г/л	0,036	0,036	0,036	0,030
Концентрация ТЭА, г/л	0,48	0,52	0,53	0,61
Давление этилена, атм	3,0	3,0	3,8	2,0
Температура синтеза, °С	65	62	60	60
Время реакции, час	10,0	5,2	7,5	4,5

Выход СВМПЭ, кг/гКт	14,0	4,7	7,0	5,0
Активность Кт, кгПЭ/гКт•час	1,4	0,90	0,93	1,1
Размер частиц СВМПЭ, мкм	150	110	120	125
Хар. вязкость СВМПЭ, дл/г	18,5	20,0	21,0	28,0
Мол. масса ПЭ, г/моль	$4,2 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^6$

Таблица 3.10 Волокнообразующие свойства опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализатора типа ТС с низким содержанием титана

№ парт.	№ Кт	$[\eta]$ СВМПЭ, дл/г	Число геликов в 1 метре струи прядильного раствора*	Качество формирования и термовытягивания	λ	σ_p , сН/текс
685	ТС-110	18,5	Отсутствие	Стабильное	14,7	215
682	ТС-110	20,0	Отсутствие	Стабильное	13,9	200
694	ТС-110	21,0	Отсутствие	Стабильное	11,2	165
376	ТС-43	28,0	Очень мало	Стабильное	5,5	39

* «Очень мало» < 0,1 шт./м; «Мало» < 1 шт./м; «Много» > 1 шт./м; «Очень много» > 15 шт./м.

Полученные результаты позволяют по-видимому утверждать, что определяющее влияние на способность гель-нити к многократному ориентационному вытягиванию оказывает не состав ТС катализатора (не содержание титана в катализаторе), а давление этилена в реакторе полимеризации и характеристическая вязкость (молекулярная масса) полимера, величина которой зависит, в основном, от температуры реакционной смеси (таблица 3.5). График зависимости предельно допустимой кратности вытягивания гель-нити от давления этилена в реакторе синтеза, построенный для партий

СВМПЭ с величиной характеристической вязкости близкой к оптимальной (18,5-21,0 дл/г), показан на рисунке 3.5.

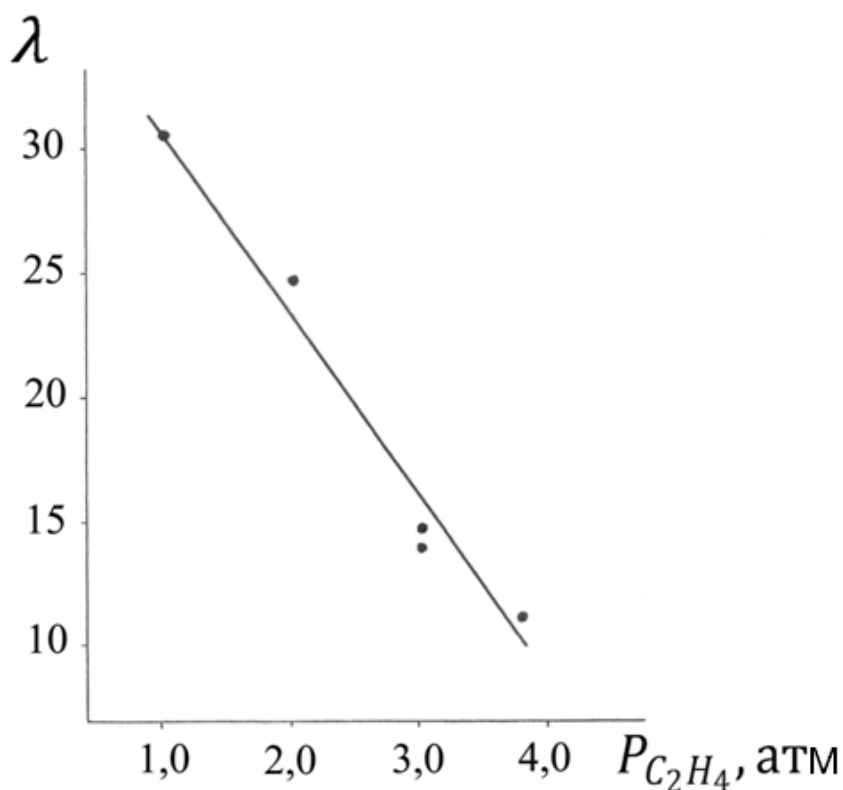


Рисунок. 3.5. Зависимость предельно допустимой кратности вытягивания гель-нити, сформованной из 3%-ного раствора СВМПЭ на основе катализатора типа ТС, от давления этилена в реакторе синтеза. (Характеристическая вязкость СВМПЭ находится в оптимальном интервале значений: от 18,5 до 21,0 дл/г).

Видно, что по мере уменьшения давления этилена от 3,8 до 1,2 атм предельная кратность вытягивания гель-нитей, сформованных из 3%-ых растворов СВМПЭ с близкими значениями характеристической вязкости, значительно увеличивается (от 11,2 до 30,5). Использование низких давлений этилена при синтезе СВМ волокнообразующего ПЭ представляется в этой связи не только привлекательным, но и принципиально необходимым. Особо отметим, что снижение давления в реакторе полимеризации этилена стало воз-

возможным благодаря применению активных ТС катализаторов малого размера, процесс получения которых был разработан Институтом катализа СО РАН.

3.2. Влияние на волокнообразующие способности СВМПЭ зольности и среднего размера частиц порошка

Кроме типа используемого катализатора, а также режима синтеза и характеристической вязкости полимера на способность к волокнообразованию может влиять средний размер частиц и зольность порошка СВМПЭ. Изменение этих показателей для нескольких партий СВМ волокнообразующего ПЭ, полученных с использованием ТС катализаторов малого размера при низком давлении этилена в реакторе синтеза, демонстрируют таблицы 3.5 и 3.11.

Таблица 3.11 Влияние условий синтеза на зольность и размер частиц порошка СВМПЭ, полученного с использованием ТС катализатора малого размера (номер катализатора, Кт: ТС-95; размер частиц Кт: 3,4 мкм; содержание титана в Кт: 3,4 %; концентрация Кт: 0,017 г/л)

Номер партии СВМПЭ	681	684	550	696
Концентрация ТЭА, г/л	0,84	0,55	0,54	0,48
Давление этилена, атм	0,9	0,85	0,6	0,7
Температура синтеза, °С	45	49	50	52
Выход СВМПЭ, кг/гКт	21,1	12,5	16,4	20,8
Хар. вязкость СВМПЭ, дл/г	18,5	19,6	19,4	18,9
Размер частиц СВМПЭ, мкм	90	79	86	93
Зольность, %масс.	0,022	0,011	0,009	0,023

Известно, что присутствие в порошках СВМПЭ больших по размеру частиц (> 150 мкм) затрудняет образование однородного прядильного раствора [95]. Наличие мелких пылеобразных частиц (< 60 мкм) работу с полимерным порошком также осложняет. Происходит унос порошка в процессе сушки, пыление при перегрузках и так далее. Размер основной фракции порошка необходимо поддерживать в оптимальном диапазоне значений (желательно от 60 до 120 мкм). Это может быть достигнуто за счет изменения ус-

ловий получения катализатора (на стадии синтеза магнийсодержащего носителя) и регулирования выхода полимера. В целом при полимеризации этилена допустимо руководствоваться следующим эмпирическим соотношением

$$D = d \cdot G^{1/3}, \quad (3.1)$$

где D – средний размер частиц порошка СВМПЭ, мкм; d – размер частиц катализатора, мкм; G – выход полимера, грамм ПЭ/грамм Кт.

Из данных таблиц 3.5 и 3.11 следует, что при синтезе СВМПЭ на ТС катализаторах с размером частиц 2,9-3,5 мкм и выходе полимера 15-20 кгПЭ/гКт средний размер частиц реакторного порошка изменяется для различных партий от 80 до 95 мкм. При этом установлено, что на операции грохочения, которая проводится перед подачей СВМПЭ на стадию растворения, практически все частицы порошка способны проходить через сетку с размером ячеек в свету 0,106 мм. Масса отсева составляет 0-3 %.

Важным для СВМПЭ показателем является его зольность. После полимеризации этилена часть твердого титанмагниевого катализатора остается в сильно диспергированном состоянии внутри реакторного порошка полимера и является одной из основных составляющих неорганических примесей (зола). Другая часть золы приходится на алюминийорганический сокатализатор (в нашем случае – триэтилалюминий). Высокая зольность для волокнообразующего полимера не допустима, так как приводит к быстрому закупориванию фильтров установки формования гель-нити, что сокращает продолжительность непрерывной эксплуатации технологического оборудования. Содержание золы в порошке должно быть сведено, согласно проведенным оценкам, к уровню, не превышающему 0,03 % от массы полимера. Снижению в СВМПЭ доли твердого титанмагниевого катализатора способствует уменьшение его концентрации в реакционной смеси (что не всегда возможно) и повышение выхода полимера на единицу массы катализатора. Зольность полимера 0,01 % (по твердому катализатору) обычно достигается выходом 10-12 кг ПЭ с одного грамма катализатора. Снижение вклада сокатализатора в зольность обеспечивается уменьшением его содержания в поли-

меризационной среде и интенсивным отжимом маточного раствора на стадии центрифугирования суспензии. Из данных таблицы 3.11 видно, что принятые в настоящей работе условия синтеза СВМПЭ на ТС катализаторах малого размера обеспечивают получение реакторного порошка, суммарная зольность которого по твердому катализатору и триэтилалюминию не превышает 0,025 % от массы полимера.

3.3. Влияние строения СВМПЭ на его способность к волокнообразованию

Разнообразие волокнообразующих способностей партий СВМПЭ, условия получения и свойства которых указаны в таблицах 3.1-3.11, косвенно свидетельствует о различиях в их строении. До настоящего времени эти различия не установлены, что весьма осложняет выработку требований к полимеру, предназначенному для переработки в высокопрочную нить.

В данной работе строение и физико-химические характеристики порошков СВМПЭ изучали методами сканирующей электронной микроскопии, низкочастотной спектроскопии КР и ДСК.

3.3.1. Анализ реакторных порошков СВМПЭ методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Результаты ДСК-измерений нескольких опытных партий СВМПЭ, полученных с использованием катализаторов (Кт) типа НШ и ТС, приведены в таблице 3.12. Там же указаны режимы синтеза и значения характеристической вязкости исследованных полимеров.

Таблица 3.12 Средняя температура плавления (T_m) и степень кристалличности (α) опытных партий СВМПЭ, полученных на основе катализаторов типа НШ и ТС*

№ партии	Кт	[Ti], %	d, мкм	T_c , °C	$P_{C_2H_4}$, атм	$[\eta]$, дл/г	T_m , °C	α , %
342	НШ-453	0,4	3,8	65	4,0	14,4	140,3	64,0
343	НШ-449	0,7	6,8	65	4,0	14,2	140,3	63,0

339	НШ-449	0,7	6,8	60	4,0	15,3	140,6	66,0
341	НШ-415	4,0	6,2	70	2,0	16,3	140,9	60
338	НШ-415	4,0	6,2	65	2,0	16,6	140,8	60
9	НШ-435	3,8	5,0	58	2,4	19,6	142,1	61,5
336	НШ-415	4,0	4,0	55	4,0	21,0	144,6	61,5
400	ТС-71	3,2	3,5	55	1,1	14,0	141,1	60,5
398	ТС-71	3,2	3,5	50	0,7	16,0	141,3	60,5
399	ТС-71	3,2	3,5	45	1,2	19,0	141,6	60,4
373	ТС-25	3,6	9,6	55	2,0	21,0	141,7	68,0
378	ТС-42	3,1	11,2	60	2,0	31,0	142,3	69,0
376	ТС-43	1,4	7,4	60	2,0	28	142,1	66,5

* [Ti] – содержание титана в КТ; d – размер частиц КТ; T_c – температура синтеза; P_{C₂H₄} – давление этилена в реакторе полимеризации.

Из данных таблицы следует, что на величину средней температуры плавления (T_m) СВМПЭ, которая определяется по максимуму единственного эндотермического пика на термограмме ДСК, влияет природа (тип) используемого катализатора, а также характеристическая вязкость [η] полимера. Рост [η] сопровождается повышением T_m. Ход соответствующих зависимостей показан на рисунке 3.6.

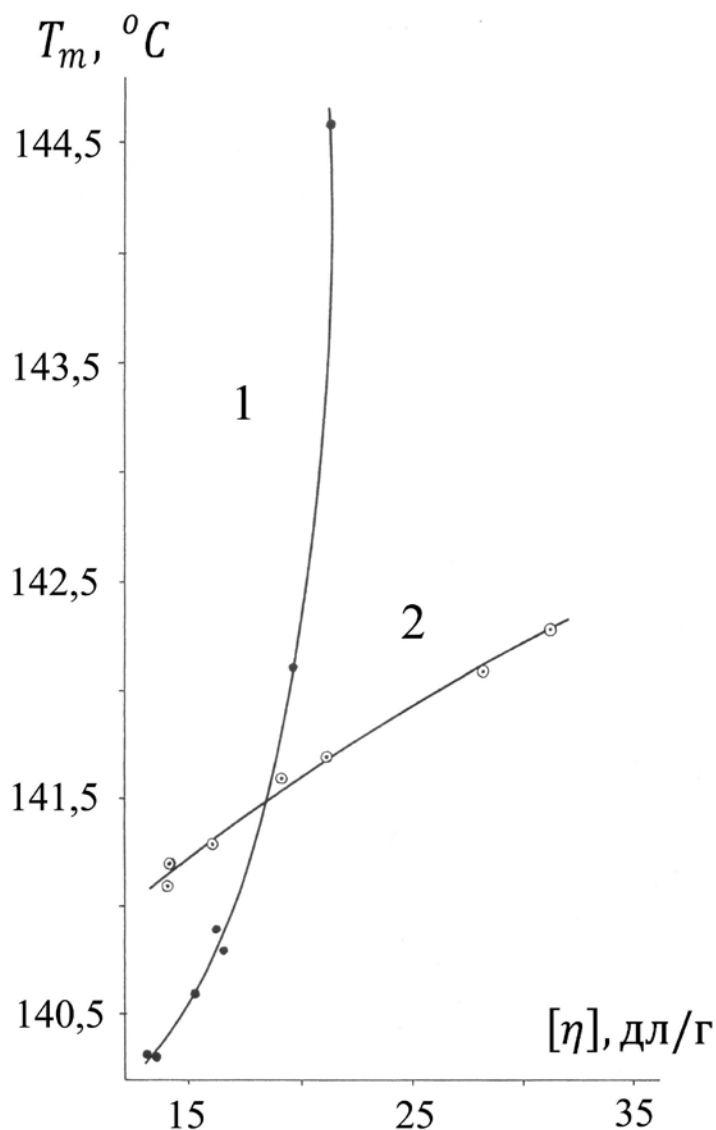


Рисунок. 3.6. Зависимость средней температуры плавления реакторных порошков СВМПЭ, полученных с использованием катализаторов типа НШ (1) и ТС (2), от характеристической вязкости полимера

Видно, что у СВМПЭ на основе НШ катализаторов рост T_m при увеличении $[\eta]$ происходит более интенсивно, чем у полимеров, полученных на катализаторах типа ТС. Одновременно с повышением T_m наблюдается ухудшение волокнообразующих свойств СВМПЭ. Полимеры с $T_m > 142^\circ\text{C}$, синтезированные с использованием НШ катализаторов (партии № 9, № 336), способностью к образованию гомогенного раствора не обладают. У других полимеров, растворы которых однородны или содержат незначительное количество геликов, предельно допустимая кратность вытягивания (λ) сформированной гель-нити по мере роста T_m быстро снижается (рисунок 3.7).

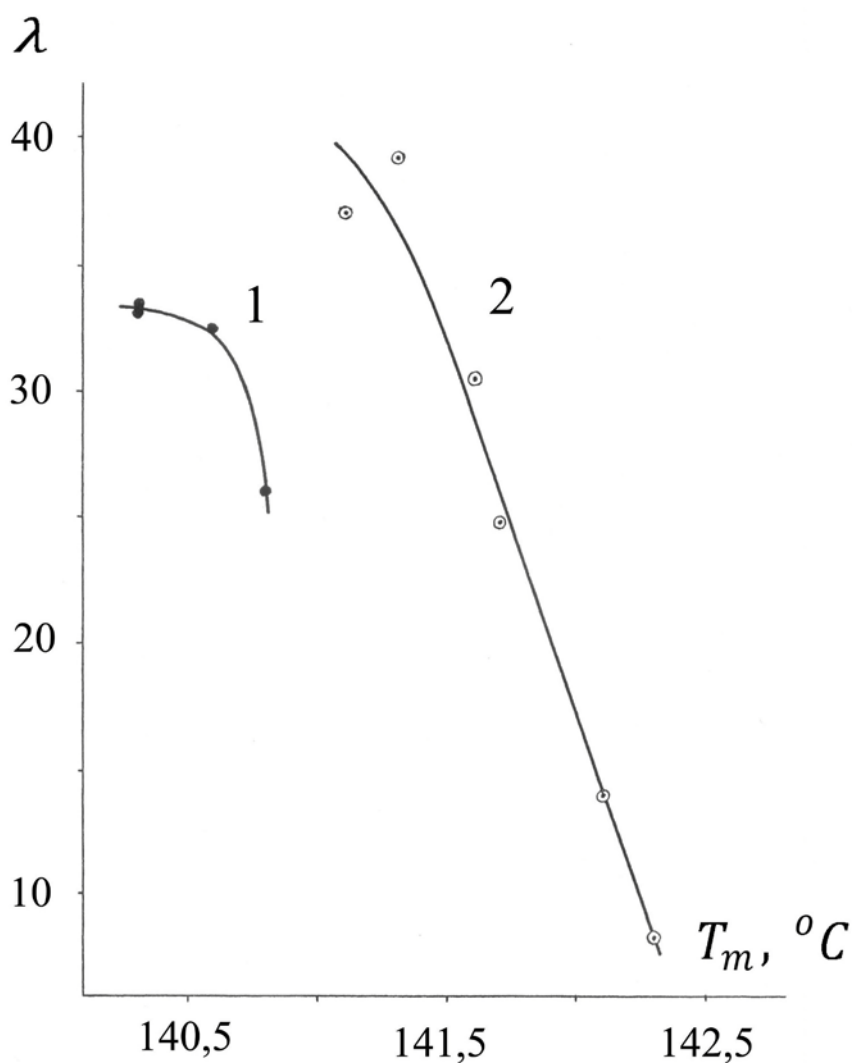


Рисунок. 3.7. Зависимость предельно допустимой кратности вытягивания гель-нити от температуры плавления реакторных порошков СВМПЭ, полученных с использованием катализаторов типа НШ (1) и ТС (2).

Как видно из рисунка 3.7 у нитей из СВМПЭ на основе НШ катализаторов интенсивное падение λ происходит в области более низких значений T_m , чем у нитей из полимеров, синтезированных на катализаторах типа ТС.

Представленные сведения указывают на то, что температура плавления реакторных порошков СВМПЭ, полученных с использованием одностипных катализаторов, может служить косвенной характеристикой их волокнообразующих свойств. Что же касается степени кристалличности полимерного порошка, которая рассчитывается из отношения измеренной энтальпии плавления к энтальпии плавления равновесного совершенного кристалла ПЭ, то ее влияние на волокнообразующие способности СВМПЭ в явном виде не про-

слеживается. Можно лишь отметить, что степень кристалличности (α) СВМПЭ, синтезированного на различных типах катализаторов, существенно отличается друг от друга. Наиболее низкую величину $\alpha = 60,4-60,5 \%$, имеют полимеры, полученные на ТС катализаторах с малым размером частиц.

3.3.2. Анализ реакторных порошков СВМПЭ методом низкочастотной спектроскопии комбинационного рассеяния

Высокие значения T_m косвенно свидетельствуют о наличии в структуре СВМПЭ выпрямленных сегментов цепей (ВСЦ) повышенной протяженности, а низкие о преобладании кристаллитов на складчатых цепях (КСЦ) малой толщины [62]. Количественную информацию по этому вопросу удается получить с помощью метода низкочастотной спектроскопии КР, который чувствителен к любым ВСЦ в полимере, независимо от того находятся они в кристаллической или аморфной фазе.

Рассчитанные из КР-спектров функции $F(L)$, характеризующие среднечисловое распределение ВСЦ по длинам в партиях СВМПЭ №№ 341, 343, 336, полученных на НШ катализаторах с низким и повышенным содержанием титана и отличающихся друг от друга значениями T_m (таблица 3.12), показаны на рисунке 3.8. Видно, что функция $F(L)$ порошка № 341 характеризуется единственным пиком, в то время как контуры $F(L)$ двух других порошков более сложные. Симметричный мономодальный профиль $F(L)$ СВМПЭ № 341, полученного на НШ катализаторе с повышенным содержанием титана, охватывает сравнительно узкий диапазон длин ВСЦ (от 10 до 25 нм) с максимумом при 17 нм, что свидетельствует о преобладании в полимере ординарной ламелярной структуры [382; 383]. Толщина КСЦ, равная наиболее вероятной длине ВСЦ $L_p = 17$ нм, определяется в этом случае термодинамическими условиями синтеза, в частности температурой полимеризации этилена. В отличие от партии № 341 контур $F(L)$ порошка № 343, синтезированного на основе НШ катализатора с низким содержанием титана, бимодален (рисунок 3.8в). Наряду с основным пиком, расположенным около 17 нм наблюдается второй дополнительный пик при 28 нм, имеющий массивное правое

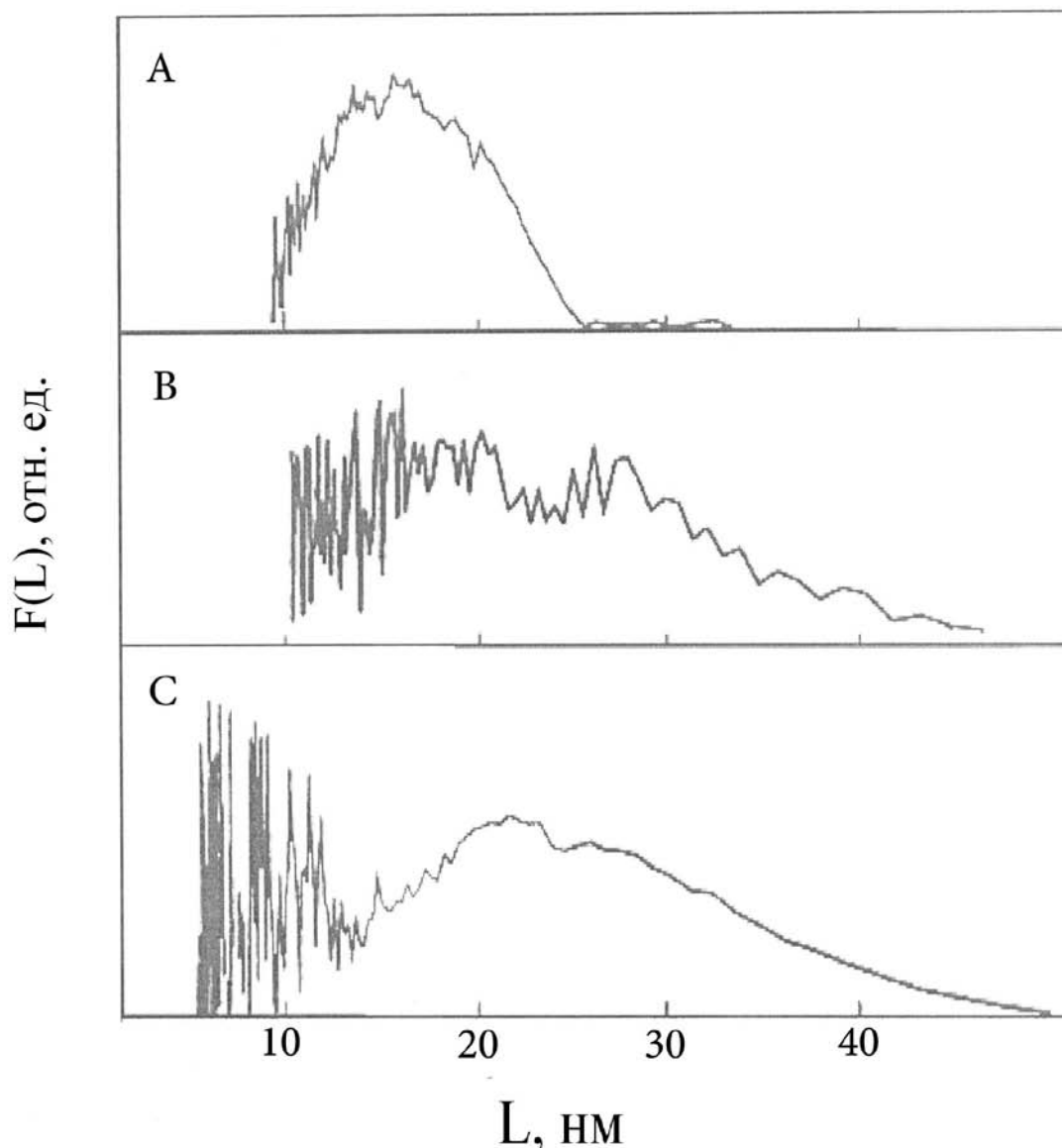


Рисунок. 3.8. Функции распределения ВСЦ по длинам для партий СВМПЭ №341 (А), №343 (В) и №336 (С), полученных на основе титан-магниевого катализатора типа НШ.

плечо, протяженность которого превышает 45 нм. Главный пик при 17 нм указывает на присутствие в структуре порошка № 343 КСЦ той же толщины, что и в СВМПЭ № 341. Вероятно по этой причине T_m партий СВМПЭ № 341 и № 343 оказываются достаточно близкими (140,9 и 140,3 °С). Что касается дополнительного асимметричного пика, то его появление обусловлено наличием в полимере № 343 упорядоченных ВСЦ, протяженность которых значительно превышает длину складки КСЦ. О бимодальной, хорошо разрешенной функции $F(L)$, схожей с функцией порошка № 343, ранее сообщали

Цобкалло и др. [384]. Пик высокой длины был приписан ВСЦ, которые входят в состав фибриллярных структурных образований СВМПЭ. В еще более отчетливой форме присутствие протяженных ВСЦ проявляется в партии СВМПЭ № 336, бимодальная функция $F(L)$ которой приведена на рисунке 3.8с. Видно, что распределение длин ВСЦ в порошке № 336 охватывает весьма широкий диапазон значений: от 5 до 50 нм. Такого распределения, противоречащего представлениям о складчатой структуре зародившихся на катализаторе кристаллитов следовало бы ожидать от намеренно вытянутых образцов. Можно предположить, что в процессе синтеза ПЭ № 336 испытывает сильное механическое влияние, а именно действие на растущую цепь, один из концов которой зафиксирован на катализаторе, внешних растягивающих напряжений. В результате появляется широкий набор разнодлинных ВСЦ с изображенной на рисунке 3.8с функцией распределения. При рассмотрении представленной функции обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, положение главного пика соответствует наиболее вероятной длине ВСЦ с $L_p \approx 23$ нм, что существенно больше, чем у основных пиков партий № 341 и № 343. Во-вторых, кроме главного пика присутствует интенсивный дополнительный пик при 8 нм, вызванный наличием в полимере коротких ВСЦ. Указанные ВСЦ в состав структурных образований СВМПЭ по-видимому не входят, а являются составной частью тех, находящихся в аморфной фазе отрезков цепей, которые связывают соседние кристаллиты друг с другом. Правомерность высказанного предположения подтверждает высокая ($144,6$ °С), не зависящая от присутствия коротких ВСЦ, температура плавления СВМПЭ, величина которой определяется повышенной протяженностью взаимоупорядоченных ВСЦ, отвечающих положению главного пика функции $F(L)$.

Функции распределения ВСЦ по длинам в реакторных порошках СВМПЭ №№ 373, 399, 376, полученных с использованием ТС катализаторов различного размера и состава, изображены на рисунке 3.9.

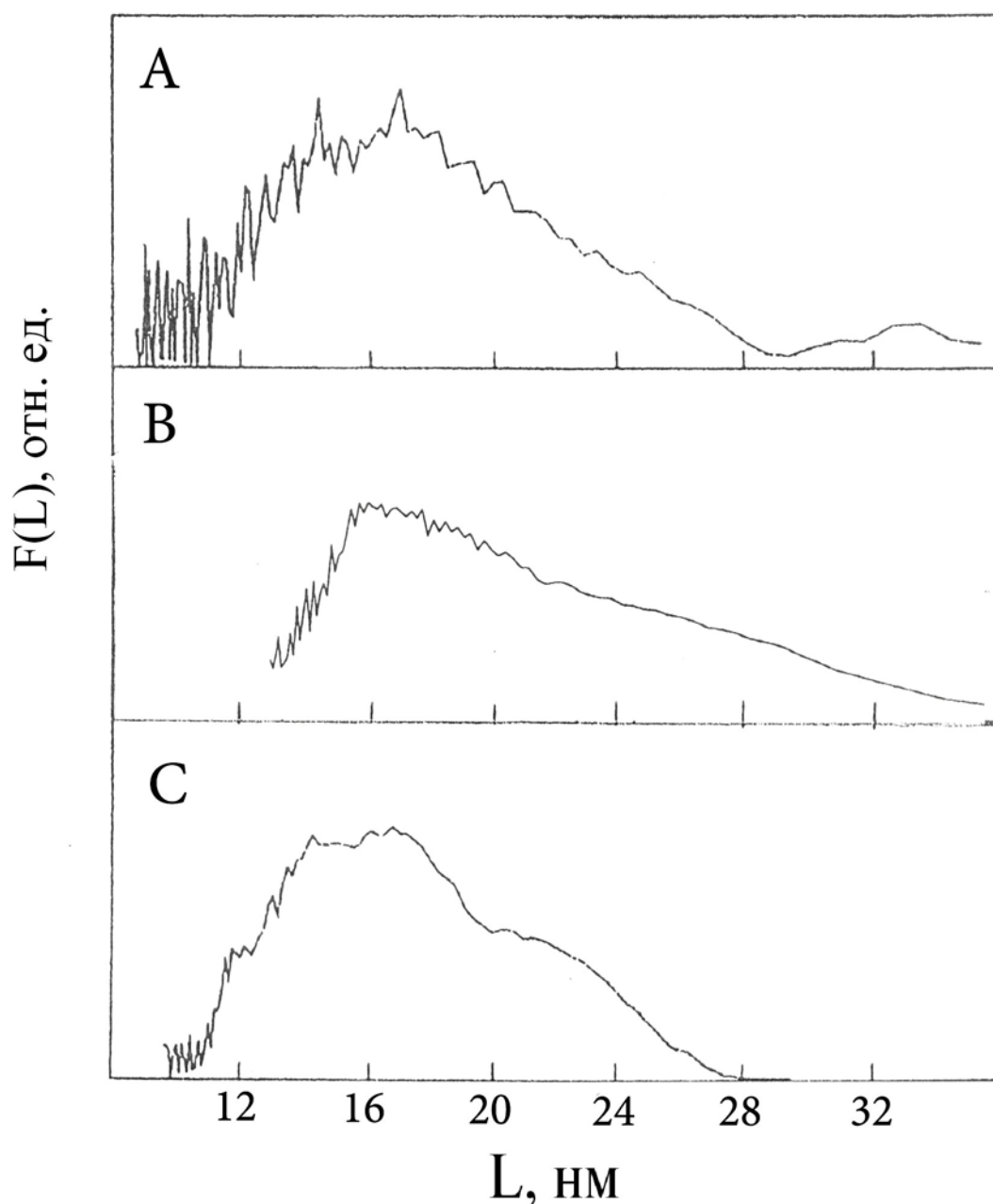


Рисунок. 3.9. Функции распределения ВСЦ по длинам партий СВМПЭ №373 (А), №399 (В), №376 (С), полученных на основе титан-магниевых катализаторов типа ТС.

Рассмотрение функций, изображенных на рисунке 3.9, свидетельствует об их бимодальности. Наиболее отчетливо бимодальность $F(L)$ проявляется у СВМПЭ № 373, синтезированного на основе ТС катализатора большого размера (рисунок 3.9а). Профиль $F(L)$ партии № 373 имеет кроме основного пика при 17 нм малоамплитудный, удаленный от основного пик при 34 нм, что указывает на наличие в структуре данного полимера как КСЦ, так и упорядоченных образований повышенной протяженности. Бимодальность $F(L)$ в

СВМПЭ № 399 на основе ТС катализатора малого размера выражена со значительно меньшей, чем у партии № 373, степенью разрешения (рисунок 3.9в). Контур этой функции складывается из двух взаимоперекрывающихся пиков, главный из которых, расположенный при 16 нм, соответствует наиболее вероятной длине складки КСЦ (то есть толщине кристаллита), а второй, смещенный в длинноцепную сторону, отражает по-видимому набор выпрямленных отрезков цепей тех макромолекул, которые жестко связывают соседние ламелярные кристаллиты друг с другом. Последнее предположение основывается на том, что в партиях СВМПЭ № 399 и № 373 длина наиболее растянутых ВСЦ превышает 35 нм, что более чем в два раза превосходит длину складки КСЦ. У СВМПЭ № 376, полученного на основе ТС катализатора с низким содержанием титана, главный и дополнительный пики функции $F(L)$, располагаются при 16 и 21 нм, соответственно и также перекрываются друг с другом, но разделены, в сравнении с партией № 399, более отчетливо (рисунок 3.9с). Примечательно то, что дополнительный пик данной функции охватывает сравнительно узкий диапазон длин ВСЦ. Протяженность наиболее растянутых ВСЦ ограничена 28 нм.

Функции распределения ВСЦ по длинам, представленные на рисунках 3.8-3.9, были сопоставлены с волокнообразующими способностями соответствующих полимеров. Оказывается, что к волокнообразующим могут быть отнесены только те партии СВМПЭ, $F(L)$ которых характеризуется наличием двух пиков: главного и дополнительного. Максимум главного симметричного пика должен находиться при этом в положении, отвечающем толщине КСЦ 16-17 нм, а дополнительный пик, смещенный в сторону длинных ВСЦ, иметь асимметричное плечо, протяженность которого более чем в два раза превосходит толщину КСЦ. Указанным требованиям полностью соответствуют партии СВМПЭ №№ 343, 373, 399. Полимеры не относятся к волокнообразующим в том случае, когда:

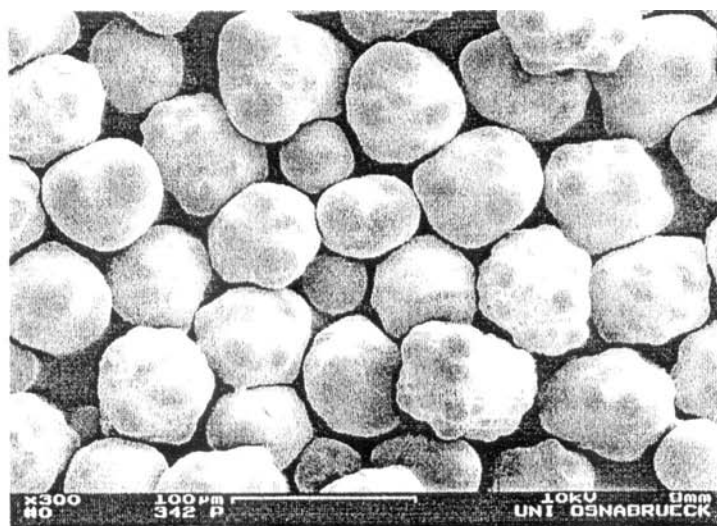
- 1) функция $F(L)$ мономодальная (партия № 341);

- 2) функция $F(L)$ бимодальная, но протяженность наиболее растянутых ВСЦ дополнительного пика ниже удвоенной толщины КСЦ (партия № 376);
- 3) положение главного пика функции $F(L)$ существенно превышает стандартную толщину КСЦ, а длина ВСЦ дополнительного пика значительно меньше, чем длина складки кристаллита (партия № 336).

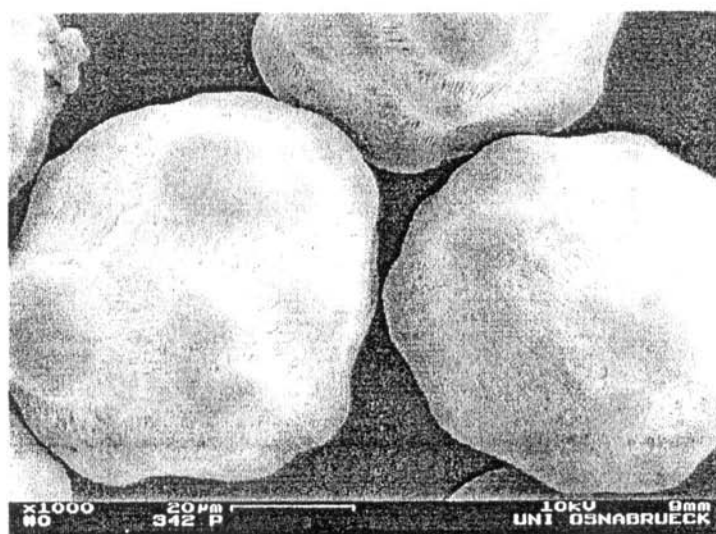
3.3.3. Анализ реакторных порошков СВМПЭ методом сканирующей электронной микроскопии

Полезную информацию о надмолекулярном строении (морфологии) реакторных порошков СВМПЭ удастся получить с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. Выясняется, что частицы порошка состоят из глобул различного размера, которым соответствует тонкая пластинчатая структура, сформированная из кристаллитов на складчатых цепях [385]. Элементы пластинчатой структуры и сами глобулы могут быть связаны между собой фибриллоподобными тяжами, протяженность которых существенно зависит от типа и размера частиц катализатора, условий полимеризации этилена, а также от размера частиц полимерного порошка. В некоторых случаях фибриллярная морфология становится доминирующей. Иногда происходит также слипание частиц порошка друг с другом.

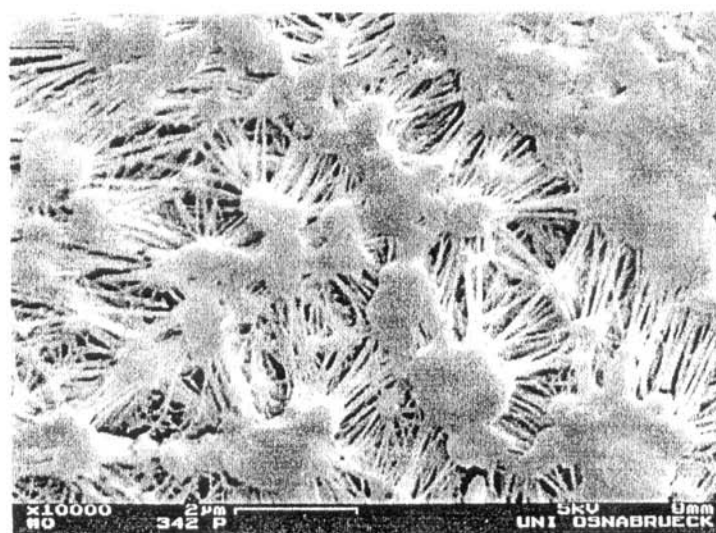
Электронные микрофотографии реакторных порошков партий СВМПЭ № 342, № 343, полученных на НШ катализаторах с низким содержанием титана (таблица 3.1), показаны на рисунках 3.10, 3.11. Видно, что порошки имеют смешанное фибриллярно-глобулярное строение. При этом в процессе синтеза на одной частице катализатора возникает множество агрегированных глобул, а фибриллы объединяют агрегаты, сформировавшиеся из глобул, в единое для каждой полимерной частицы сетчатое образование. Причина возникновения фибрилл при синтезе СВМПЭ связана, как установлено в работе [35], с действием растягивающих напряжений, которые появляются после образования сплошной полимерной пленки вокруг частицы катализатора. Полимеризация этилена, протекающая на активных центрах катализатора



a)

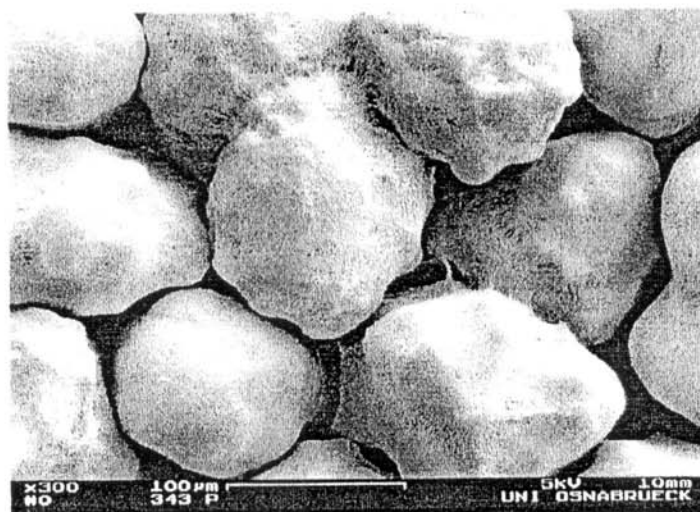


б)



в)

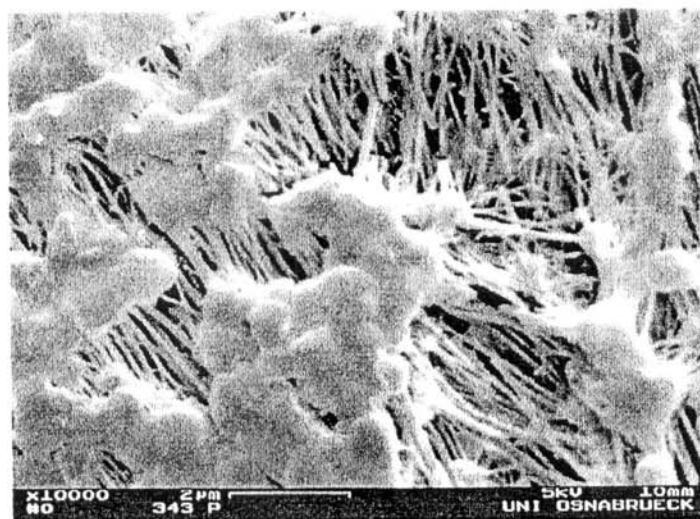
Рисунок 3.10. Электронные микрофотографии частиц порошка СВМПЭ №342 при увеличении 300 (а), 1000 (б), 10000 (в).



a)



б)



в)

Рисунок 3.11. Электронные микрофотографии частиц порошка партии СВМПЭ №343 при увеличении 300 (а), 1000 (б), 10000 (в).

внутри плотной полимерной оболочки, приводит к ее деформации, которая является специфической, характерной для двухосной вытяжки. Происходит так называемое «раздувание оболочки». Образованная система имеет вид сетки, узлами которой служат глобулярные образования, соединенные друг с другом вытянутыми фибриллами, ориентированными по радиусу к узлу (рисунки 3.10в; 3.11в). Такого рода деформация происходит на каждой частице катализатора. Более того во время синтеза ситуация многократно повторяется на одной и той же частице катализатора [35]. В свете изложенного допустимо ожидать, что при одинаковой концентрации катализатора в реакционной смеси деформация увеличивающейся в объеме полимерной оболочки, а следовательно и протяженность фибриллярных образований будет тем выше, чем больше размер частиц катализатора и порошка СВМПЭ. Ожидание оправдывается. При сопоставлении рисунков 3.10в и 3.11в обнаружено, что длина фибрилл у партии СВМПЭ № 343 со средним размером частиц катализатора и порошка 6,8 и 130 мкм примерно в два раза больше, чем у полимера № 342, катализатор и порошок которого имеют размеры 3,8 и 60 мкм, соответственно. Вполне очевидно, что раздуванию полимерной оболочки и формированию фибрилл способствует также увеличение выхода СВМПЭ.

Строение порошка СВМПЭ определяется не только размером частиц катализатора и выходом полимера, но и условиями кристаллизации в процессе синтеза. Начало кристаллизации соответствует, как известно [44], моменту, при котором длина растущей полимерной цепи достигает величины достаточной для образования зародыша складчатого кристаллита. При интенсификации синтеза (увеличении содержания титана в катализаторе, температуры полимеризации и т.д.) количество макромолекул, одновременно растущих из расположенных рядом друг с другом активных центров, должно повышаться [73]. В этих условиях вероятной становится сокристаллизация полимерных цепей, а также их взаимное переплетение (перепутывание) [57; 58; 61; 73]. Вполне очевидно, что перепутывание цепей ограничивает их тенденцию к складыванию. Не случайно, по-видимому, степень кристалличности

образцов, полученных на НШ катализаторах с повышенным и низким содержанием титана, заметно отличается (таблица 3.12). Следует ожидать, что в системах с НШ катализаторами высокой активности (где вероятность перепутывания макромолекул достаточно велика) дефектность ламелярных кристаллов и количество связывающих их отрезков цепей будет увеличиваться. СВМПЭ, получаемый в таких условиях, должен проявлять в процессе деформации (раздувания) полимерной оболочки повышенную склонность к фибриллообразованию. Электронномикроскопический снимок порошка СВМПЭ № 336, синтезированного на сравнительно активном НШ катализаторе с повышенным содержанием титана, высказанное предположение подтверждает (рисунок 3.12).

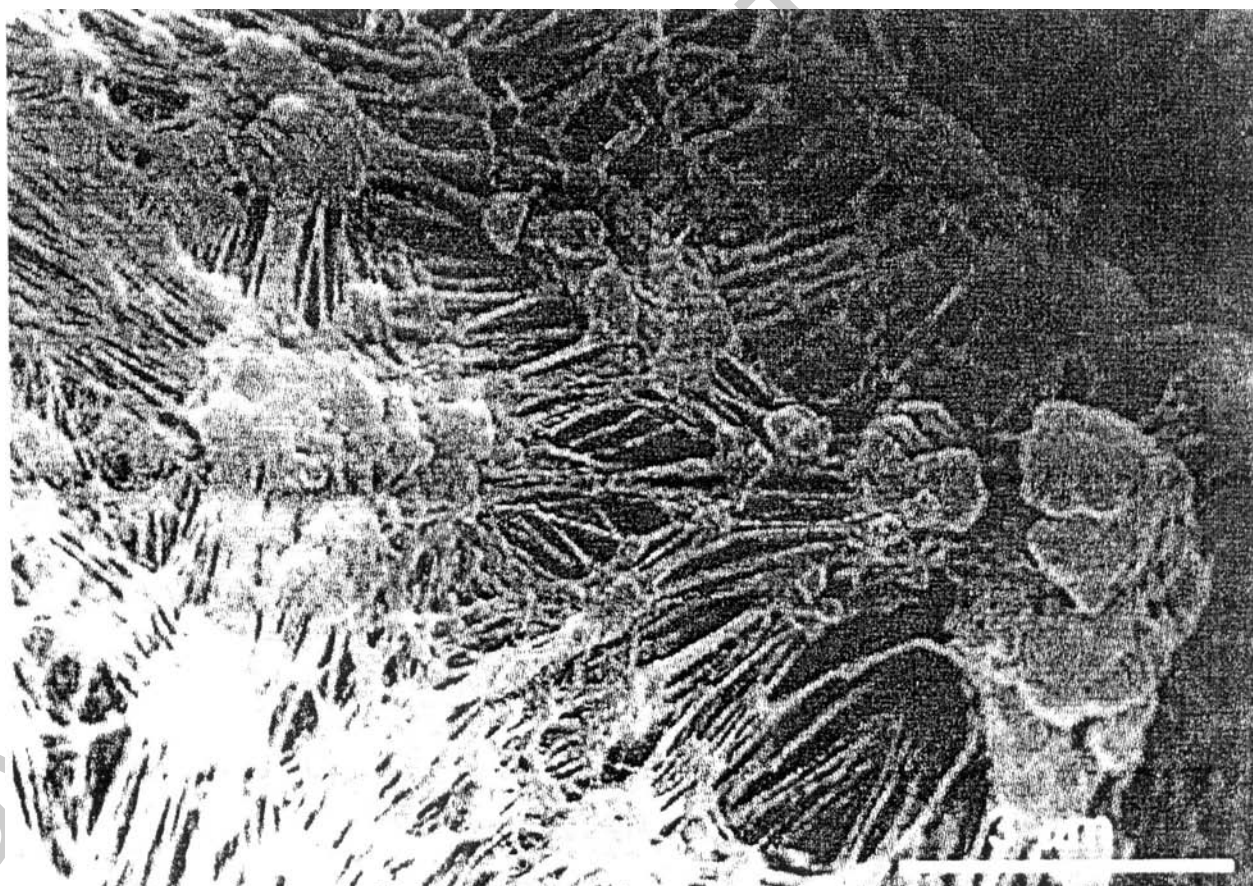
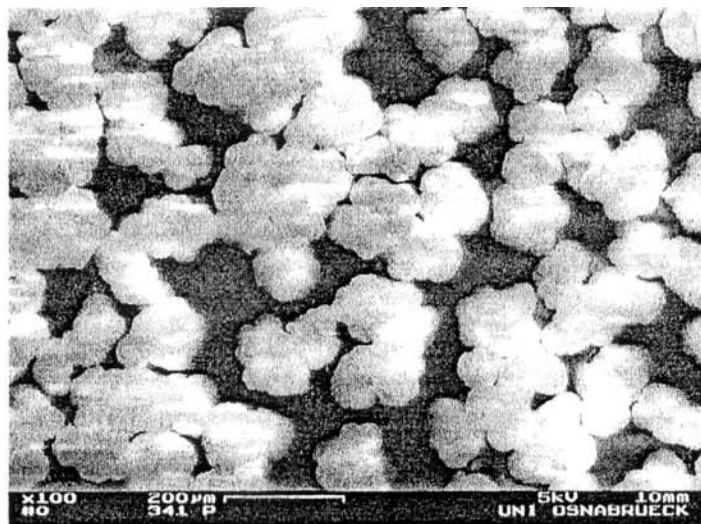


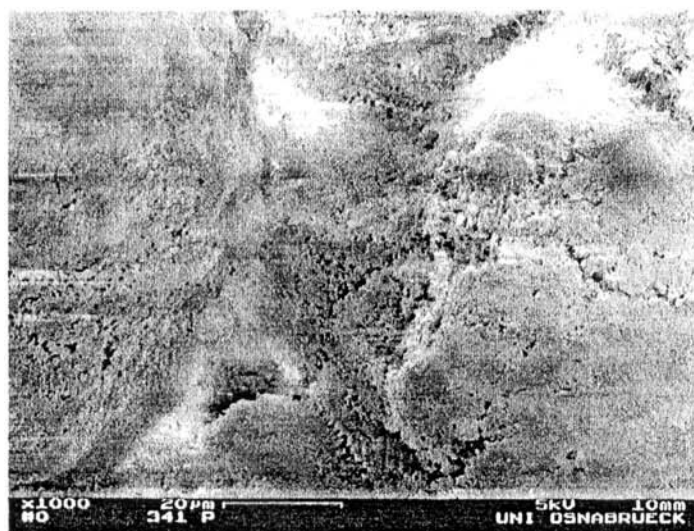
Рисунок. 3.12. Электронная микрофотография частицы порошка партии СВМПЭ №336

Видно, что фибриллярная морфология в строении порошка № 336 становится доминирующей. С учетом ранее полученных экспериментальных данных (таблицы 3.4; 3.12) правомерно предположить, что высокая температура плавления СВМПЭ (144,6 °С), более соответствующая не кристаллитам на складчатых цепях, а частично вытянутым образцам нити, а также очень большое количество недорастворенных полимерных включений (геликов) в прядильном растворе является прямым следствием перепутывания полимерных цепей и развитого фибриллярного строения порошка.

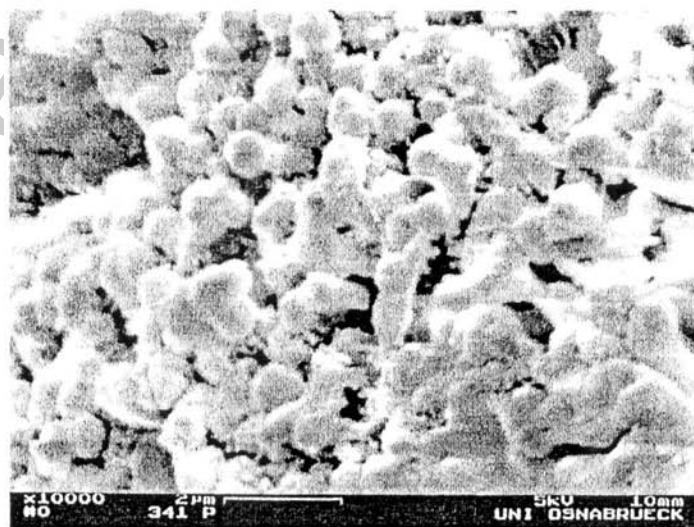
Особого рассмотрения заслуживает строение порошков СВМПЭ, синтез которых проводится при высокой (> 65 °С) температуре. Микрофотография порошка СВМПЭ № 341, полученного на НШ катализаторе с повышенным содержанием титана при температуре полимеризации этилена 70 °С показана на рисунке 3.13. Сразу же отметим два обстоятельства. Во-первых, фибриллярные образования, присущие порошкам, приготовленным на катализаторах типа НШ, в этом случае отсутствуют. Морфологию порошка можно охарактеризовать как уплотненную глобулярную (рисунок 3.13в). Во-вторых, частицы порошка оказываются склеенными между собой в агрегаты неправильной формы размером 170-300 мкм (рисунок 3.13а). Можно, по видимому, утверждать, что такое строение порошка обусловлено высокой температурой полимеризации этилена. Методом ядерного магнитного резонанса широких линий установлено, что в процессе нагревания сухого порошка СВМПЭ существенно увеличивается доля подвижной фракции (C_m), то есть отрезков макромолекул неупорядоченных областей, охваченных среднemasштабным сегментальным движением, характерным для высокоэластического состояния полимера. Из зависимости $C_m(T)$, представленной на рисунке 3.14 видно, что при температуре ниже температуры плавления СВМПЭ наиболее заметное увеличение доли подвижной фракции (от 11 до 26-29 %) происходит в интервале от 40 до 70-75 °С. Вполне вероятно, что при полимеризации в среде гептана (пластификатора ПЭ) доля подвижной фракции будет еще более высокой. На наш взгляд допустимо предположить, что за счет



a)



б)



в)

Рисунок. 3.13. Электронные микрофотографии частиц порошка партии СВМПЭ №341 при увеличении 100 (а), 1000 (б), 10000 (в).

высокого содержания подвижной фракции напряжения, возникающие при деформации (раздувании) полимерной оболочки, формирующейся в процессе синтеза СВМПЭ вокруг частицы катализатора, релаксируют, а выпрямленные пучки макромолекул принимают скрученную червеобразную форму.

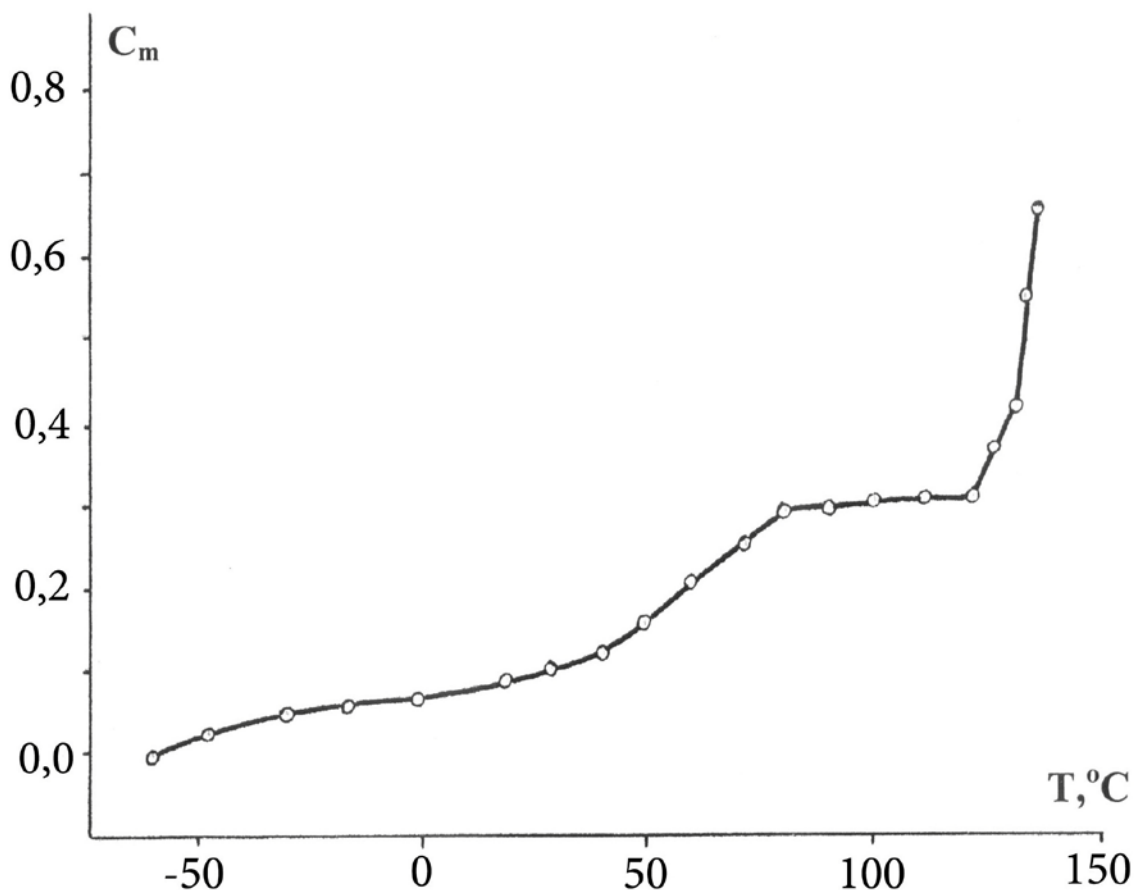
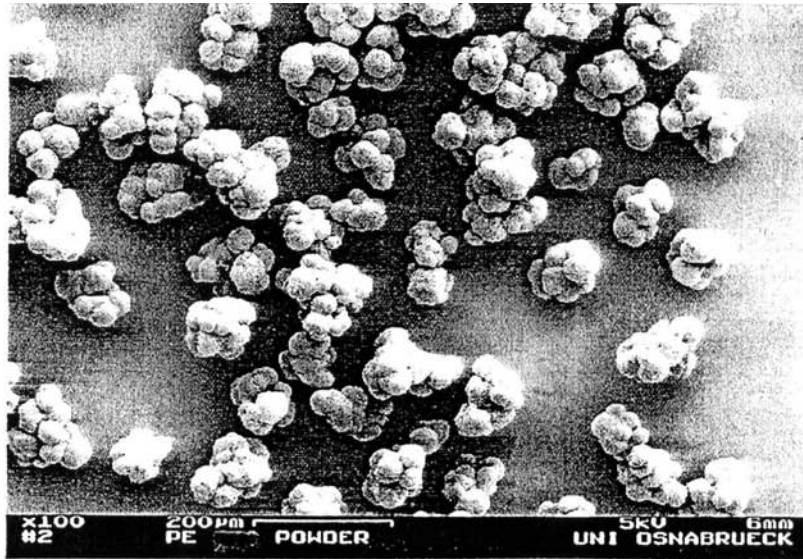
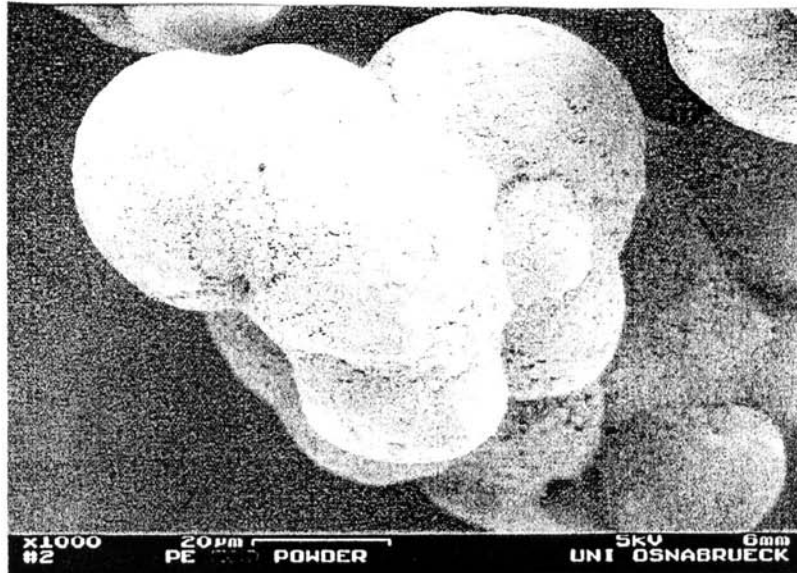


Рисунок. 3.14. Зависимость доли подвижной фракции в реакторном порошке партии СВМПЭ №341 от температуры.

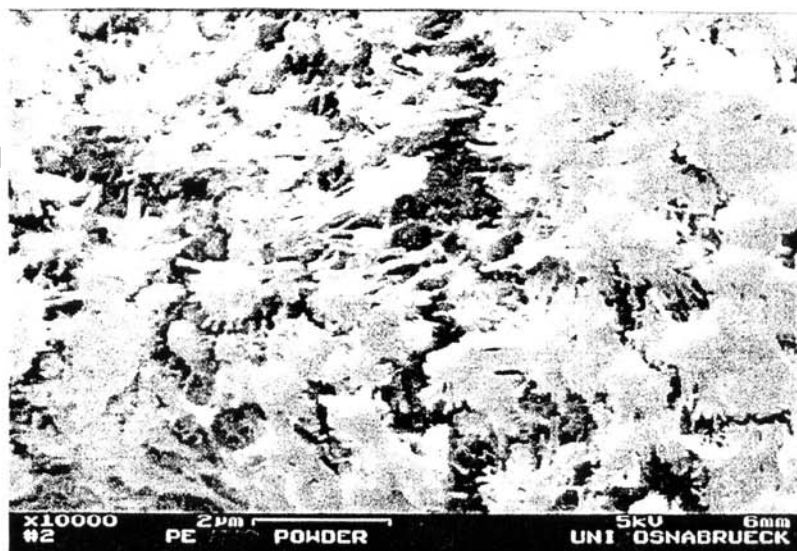
Несомненно, что морфология полимерной частицы зависит от состава и способа приготовления используемого катализатора. Это становится весьма заметным при сопоставлении порошков СВМПЭ, полученных на НШ катализаторах и катализаторах типа ТС, носитель которых модифицирован алкокси-группами. Электронные микрофотографии порошка СВМПЭ № 399, синтезированного на ТС катализаторе малого размера при температуре 45 °С и давлении этилена в реакторе полимеризации 1,2 атм (таблица 3.5), показаны на рисунке 3.15.



a)



б)



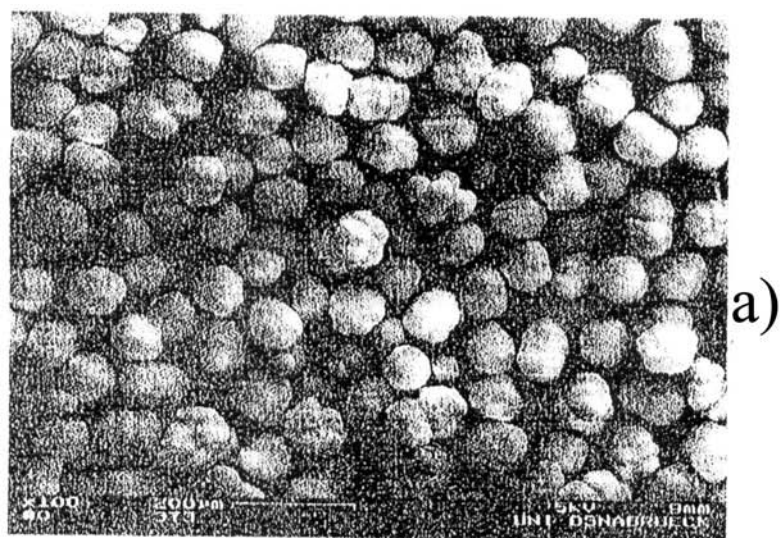
в)

Рисунок. 3.15. Электронные микрофотографии частиц порошка партии СВМПЭ № 399 при увеличении 100 (а), 1000 (б), 10000 (в).

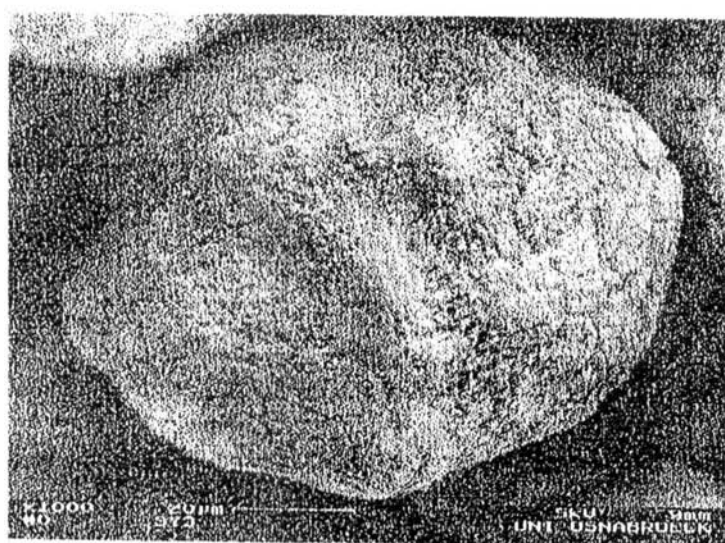
Видно, что специфика условий синтеза, характерная для указанного катализатора, приводит к тому, что в полученном на его основе порошке СВМПЭ фибриллярная сетка между глобулярными образованиями проявляется очень слабо даже при 10000-кратном увеличении (рисунок 3.15в). Отсутствие протяженных фибрилл обусловлено по-видимому малым размером частиц используемого катализатора, а также слабой сокристаллизацией и перепутанностью макромолекул, снижающих вероятность связывания элементов формирующейся полимерной оболочки в единое сетчатое образование. Влияние размера катализатора на морфологию полимерной частицы было продемонстрировано ранее при сопоставлении партий СВМПЭ № 342, № 343 (рисунки 3.10в и 3.11в). Причина слабой сокристаллизации и перепутанности цепей менее очевидна. Одно из возможных объяснений сводится к следующему. Атомы титана в ТС катализаторах малого размера легко доступны для мономера и сокатализатора. Поэтому активность указанных катализаторов настолько высока, что для предотвращения сильного экзотермического эффекта, осложняющего отвод тепла из зоны реакции, давление этилена в реакторе синтеза необходимо снижать до 0,7-1,2 атм. Скорость реакции полимеризации начинает лимитироваться в этом случае концентрацией мономера. Представляется, что при дефиците мономера синхронный рост цепей из расположенных рядом друг с другом активных центров маловероятен. Молекулы, достигшие длины, достаточной для образования зародыша кристаллита, перепутаны вследствие этого довольно слабо и складываются в основном на себя. Вследствие преимущественного роста пластинчатых кристаллитов, входящих в состав слабо связанных между собой глобулярных образований, равномерного распределения растягивающего усилия по всему объему растущей полимерной оболочки не происходит и развитая фибриллярная сетка не формируется. Преобладание в морфологии порошка № 399 слабо связанных между собой глобулярных образований, основу которых составляют кристаллиты на складчатых цепях, демонстрирует рисунок 3.15в. Необходимо, впрочем, отметить, что не смотря на отсутствие развитого микрофибрил-

лярного строения в составе порошка № 399 присутствует большое количество прямоцепных сегментов, протяженность которых значительно превышает длину складки кристаллитов. Об этом явно свидетельствует среднечисловая функция распределения ВСЦ по длинам, представленная на рисунке 3.9в. Вполне вероятно, что наиболее протяженные ВСЦ являются составной частью нанофибрилл или же индивидуальных отрезков проходных цепей, объединяющих элементы пластинчатой структуры глобул на уровне размера, тонкие детали которого можно различить только методом спектроскопии КР. Морфология порошка № 399 обозначена нами как полуоткрытая слабофибриллярная [385].

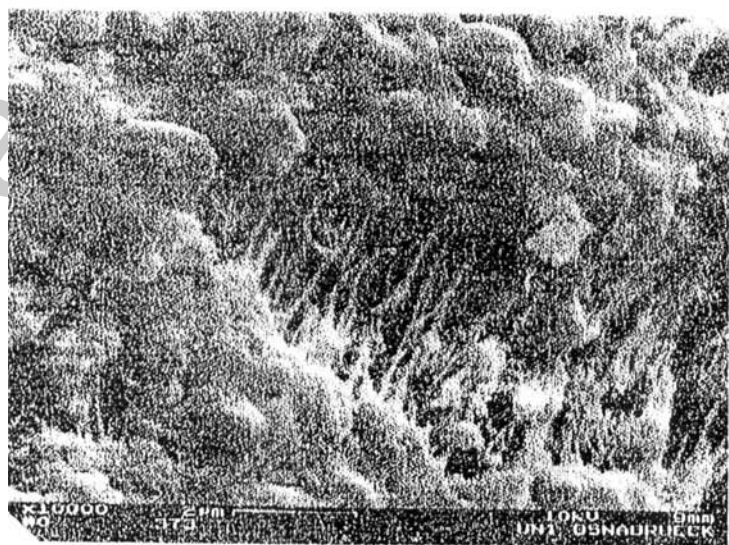
Микрофотографии порошка СВМПЭ № 373, полученного на основе ТС катализатора большого размера (9,6 мкм) при температуре 55 °С и давлении этилена в реакторе полимеризации 2,0 атм, показаны на рисунке 3.16. Видно, что глобулярные образования в строении этого порошка доминируют. Одновременно присутствуют фибриллярные образования, протяженность и толщина которых значительно выше, чем у партии СВМПЭ № 399. С учетом вышеизложенных экспериментальных данных допустимо по-видимому утверждать, что главной причиной возникновения фибрилл значительного размера является увеличение давления этилена и размера частиц используемого катализатора. Первый фактор способствует повышению связности полимерной оболочки, формирующейся вокруг частицы катализатора, а второй росту объема оболочки и величины действующего на нее растягивающего усилия. Примечательно, что возникновение фибрилл сопровождается появлением в прядильном растворе СВМПЭ № 373 незначительного количества недорастворенных полимерных включений (таблица 3.8), присутствие которых свидетельствует о наличии в системе перепутанных макромолекул. В растворе СВМПЭ № 399, полученном на ТС катализаторе малого размера при низком давлении этилена в реакторе синтеза, недорастворенные включения (гелики) отсутствуют (таблица 3.6).



a)



б)



в)

Рисунок. 3.16. Электронные микрофотографии частиц порошка партии СВМПЭ № 373 при увеличении 100 (а), 1000 (б), 10000 (в).

Строение порошка СВМПЭ № 376, полученного на ТС катализаторе с низким содержанием титана при температуре 60 °С и давлении этилена в реакторе 2,0 ат (таблица 3.9), характеризуется отсутствием фибрилл. Морфология этого порошка, микрофотография которого приведена на рисунке 3.17, примерно такая же как у СВМПЭ № 341, синтезированного при высокой температуре на НШ катализаторе с повышенным содержанием титана (таблица 3.3). Следует допустить, что макромолекулы, растущие из активных центров ТС катализатора с низким содержанием титана, друг с другом частично переплетаются. Об этом свидетельствует присутствие геликов в прядильном растворе полимера № 376, а также малая величина кратности вытягивания гель-нити (таблица 3.10). В то же время из-за сравнительно редкой плотности распределения активных центров катализатора на поверхности магнийсодержащего носителя объединения элементов растущей полимерной оболочки в единое сетчатое образование не происходит. Выпрямленные при увеличении объема оболочки пучки макромолекул имеют возможность релаксировать (принимать равновесные конформации) непосредственно в процессе синтеза СВМПЭ. Морфологию образовавшегося при этом порошка № 376 можно охарактеризовать как червеподобную (рисунок 3.17).

Морфология реакторных порошков СВМПЭ, показанная на рисунках 3.10-3.13 и 3.15-3.17, была сопоставлена с волокнообразующими свойствами соответствующих полимеров. Выясняется, что наиболее высокой склонностью к волокнообразованию обладают порошки СВМПЭ со слабофибриллярным строением (партия № 399). Рост количества и размеров фибрилл в порошке приводит к увеличению в прядильном растворе СВМПЭ недорастворенных полимерных включений (геликов) и снижению кратности вытягивания сформованной гель-нити (партии №№ 373; 342; 343). Те полимеры, в которых фибриллярная морфология подавляет глобулярную и становится доминирующей, склонности к волокнообразованию не проявляют (партия № 336). Низкие волокнообразующие способности или полное их отсутствие характерны также для порошков СВМПЭ с червеподобной морфологией, в ко-

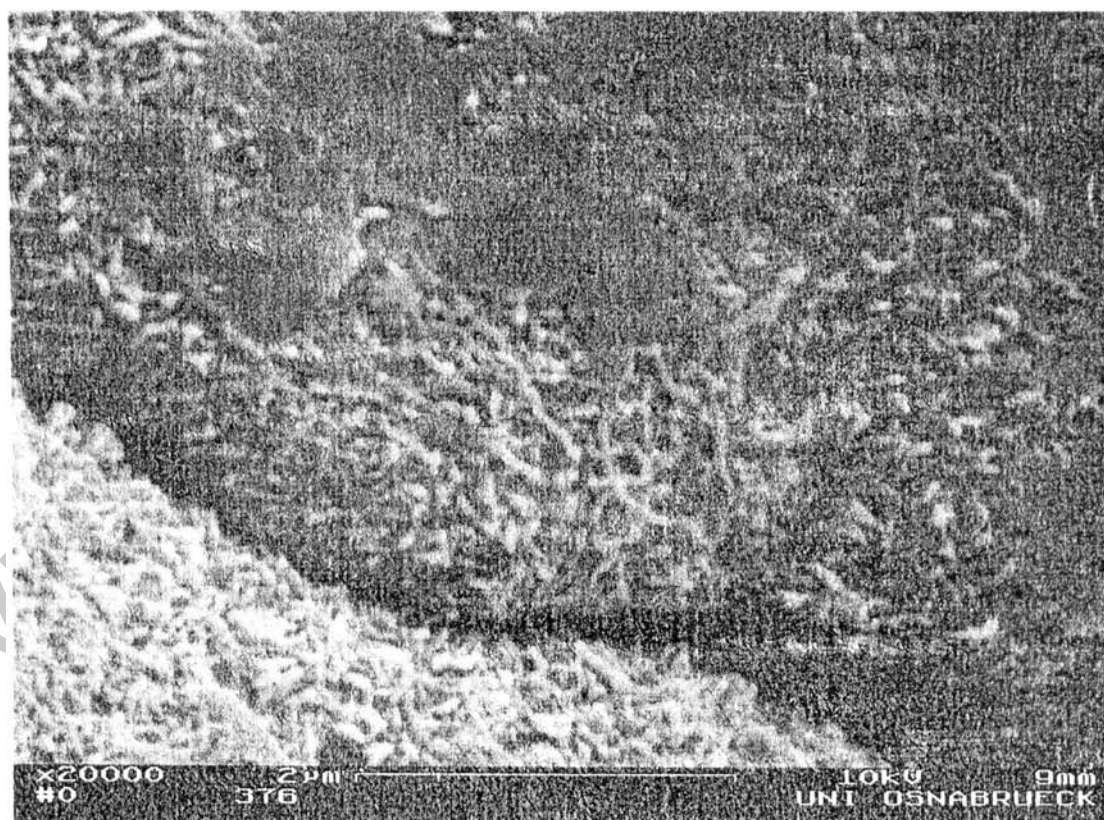
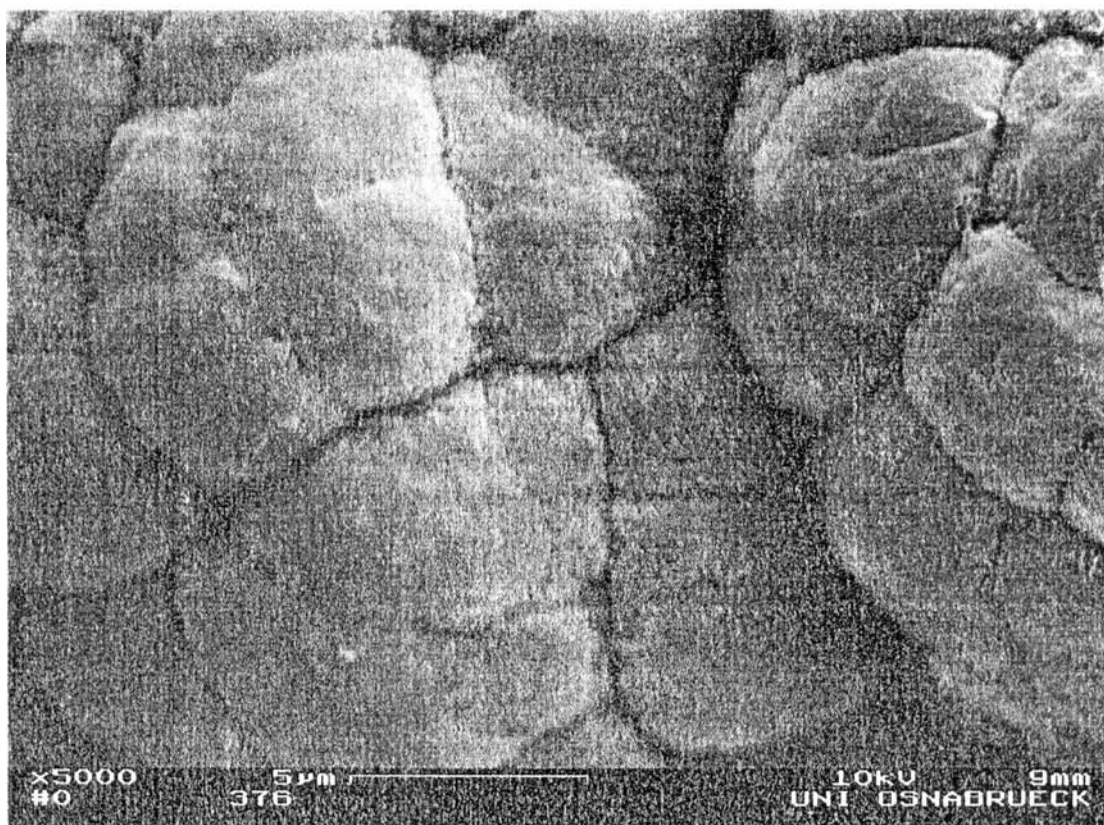


Рисунок 3.17. Электронные микрофотографии частиц порошка партии СВМПЭ №376 при увеличении 5000 (а), 20 000 (б)

торых микрофибриллярные образования при (10000-20000)-кратном увеличении не прослеживаются (партии № 341; № 376). Следует подчеркнуть, что микроскопическая идентификация всех изученных порошков СВМПЭ полностью соответствует данным низкочастотной спектроскопии КР. Порошки с элементами фибриллярной морфологии обнаруживают бимодальную функцию распределения ВСЦ по длинам, а с глобулярной морфологией – мономодальную. Чем больше протяженность фибрилл в порошке, тем значительнее сдвиг дополнительного пика и наиболее растянутых прямоцепных сегментов функции $F(L)$ в сторону длинных ВСЦ.

В свете изложенного правомерно утверждать, что строение реакторных порошков СВМПЭ, полученных с использованием различных модификаций титанмагниевого катализатора и режимов полимеризации этилена, оказывает определяющее влияние на их способность к волокнообразованию. Порошок СВМПЭ с наиболее высокими волокнообразующими способностями состоит из микроглобулярных образований, соединенных между собой небольшим количеством полуоткрытых фибрилл. Функция распределения ВСЦ по длинам, рассчитанная из низкочастотного спектра КР данного порошка, характеризуется наличием двух взаимоперекрывающихся пиков: главного и дополнительного. Максимум главного пика находится в положении, отвечающем наиболее вероятной толщине кристаллитов на складчатых цепях (~ 16 нм), формирующих тонкую пластинчатую структуру глобул, а дополнительный асимметричный пик, смещенный в сторону длинных ВСЦ, отражает набор выпрямленных отрезков цепей тех входящих в состав фибрилл макромолекул, которые подвергались в процессе синтеза полимера воздействию растягивающих напряжений. СВМПЭ, отвечающий указанному строению, может быть получен с использованием титанмагниевого катализатора высокой активности, носитель которого модифицирован алкокси-группами. Применение такого катализатора с содержанием титана 2,9-3,5 % и малым размером частиц (3,0-3,5 мкм) позволяет осуществлять процесс синтеза при сравнительно низких значениях температуры (45-52 °С) и давления этилена (0,6-

1,2 атм) в реакторе полимеризации, что является обязательным условием получения СВМПЭ с высокой склонностью к волокнообразованию. Оптимальная величина характеристической вязкости СВМПЭ, способного перерабатываться по методу гель-технологии в нити с высокой прочностью, должна быть ограничена интервалом значений 18-20 дл/г, а размер частиц и зольность реакторного порошка не превышать 100 мкм и 0,025 %, соответственно.

ГЛАВА 4. РАСТВОРЫ, ГЕЛИ И КСЕРОГЕЛИ СВМПЭ

Растворение реакторных порошков СВМПЭ приводит к снижению плотности перепутывания макромолекул, что обеспечивает формирование в геле, полученном при охлаждении полуразбавленного раствора, складчатой структуры кристаллитов и сравнительно редкой сетки межкристаллитных связей. В то же время строение гелей и ксерогелей, непосредственно влияющее на способность сформованных нитей к переработке в высокопрочный продукт, зависит не только от концентрации СВМПЭ в исходном растворе, но и от молекулярной массы используемого полимера, вида растворителя, реологической предыстории раствора, а также многих других факторов. Изучение растворов, гелей и ксерогелей СВМПЭ с помощью различных физико-химических методов исследования вызывает вследствие этого научный и практический интерес.

4.1. Прядильные растворы СВМПЭ

Исследование прядильных растворов СВМПЭ предполагает изучение их реологического поведения в условиях, отвечающих реальному процессу формования гель-нити, а также оценку влияния термоокислительной и термической деструкции на снижение молекулярной массы растворенного полимера, которое при продолжительном нагревании и перемешивании раствора может быть столь значительным, что получение высокопрочных нитей становится невозможным.

4.1.1. Реологическое поведение растворов СВМПЭ

Процесс производства нити из СВМ ПЭ по методу гель-технологии основан на использовании полуразбавленных растворов [84-86]. При этом свойства сформованной гель-нити существенно зависят от реологической предыстории раствора. Когда на вязкоупругий раствор, продавливаемый через каналы фильеры, действует напряжение сдвига, в нем происходит частичная ориентация полимерных цепей, влекущая за собой накопление упру-

гой энергии. Возникающие в этом случае нормальные напряжения приводят к расширению диаметра струи, выходящей из отверстия фильеры, что делает процесс струеобразования менее устойчивым и ухудшает качество (равномерность) филаментов нити [130]. При росте напряжения или скорости сдвига ориентация макромолекул в канале фильеры может увеличиться столь значительно, что вероятным становится образование устойчивых агрегатов из выпрямленных сегментов цепей, которые служат заготовками для анизотропных надмолекулярных образований, формирующихся при охлаждении струй прядильного раствора и обладающих смешанной фибриллярно-ламелярной морфологией [39; 44; 145]. Появление такого рода образований неблагоприятно влияет на ориентационное вытягивание сформованной гел-нити [94].

Из сказанного следует, что высокие сдвиговые напряжения, способствующие ориентации макромолекул СВМПЭ в каналах фильеры, должны быть, по возможности, минимизированы. К сожалению, способы решения данного вопроса в литературе практически не рассмотрены. В связи с этим необходимым становится исследование реологических свойств прядильных растворов СВМПЭ в диапазоне напряжений (скоростей) сдвига, характерных для реального процесса формования гел-нити, и выбор таких условий струеобразования, при которых ориентация макромолекул в той или иной мере подавляется.

Объектом исследования служили 3%-ные растворы СВМПЭ различной молекулярной массы ($M_v = 2,7 \cdot 10^6 - 4,9 \cdot 10^6$ г/моль) в вазелиновом масле, для исследования реологических свойств которых применяли два режима сдвигового течения: установившийся и динамический. Все измерения проводили с помощью реометра RheoStress-1 фирмы Haake (Германия).

Известно [124; 125], что в полуразбавленных растворах СВМПЭ полимерные цепи образуют флуктуационную сетку зацеплений, узлами которой являются контакты между частично перепутанными макромолекулами. Условно можно считать, что в состоянии покоя такого рода системы обладают

нерегулярным флуктуационным порядком и оказывают по этой причине значительное сопротивление течению. В диапазоне низких скоростей сдвига флуктуационный порядок (т.е. плотность узлов сетки) сохраняется, так как влияние сдвиговой ориентации мало, а перемещение участков цепей быстро компенсируется тепловым (броуновским) движением молекулярных сегментов. При этом растворы ведут себя подобно ньютоновским жидкостям с вязкостью η_0 , которая именуется наибольшей ньютоновской вязкостью и от скорости сдвига не зависит. С увеличением скорости сдвига полимерные цепи начинают распутываться, ориентироваться и распрямляться в направлении движущей силы. Упорядочение молекул позволяет им легче проскальзывать относительно друг друга. Когда скорость сдвига возрастает до такой степени, что вызванная ею ориентация макромолекул превосходит дезориентирующее влияние броуновского движения, система переходит в область быстрого снижения вязкости, которая может распространяться вплоть до достижения наименьшей ньютоновской вязкости.

Кривые вязкости растворов СВМПЭ с различной величиной молекулярной массы и одинаковой концентрацией полимера (3 % масс.), полученные при 170 °С в режиме установившегося течения, иллюстрирует рисунок 4.1.

Видно, что вязкость сохраняет наибольшие начальные значения в диапазоне скоростей сдвига от 0,001 до $\sim 0,01 \text{ с}^{-1}$. При этом на величину наибольшей ньютоновской вязкости растворов сильно влияет молекулярная масса (M_v) полимера. График соответствующей зависимости показан на рисунке 4.2. Допустимо предположить, что при одинаковой концентрации растворов рост M_v способствует увеличению числа флуктуационных контактов каждой макромолекулы с соседними, что обуславливает повышение η_0 .

В области выше температуры кристаллизации полимера ($T_c \simeq 104,6 \text{ }^\circ\text{C}$) величина вязкости растворов СВМПЭ обнаруживает зависимость от температуры. Кривые вязкости 3 % раствора СВМПЭ с M_v равной $3,4 \cdot 10^6 \text{ г/моль}$, полученные при различных температурах в режиме установившегося течения, представлены на рисунке 4.3.

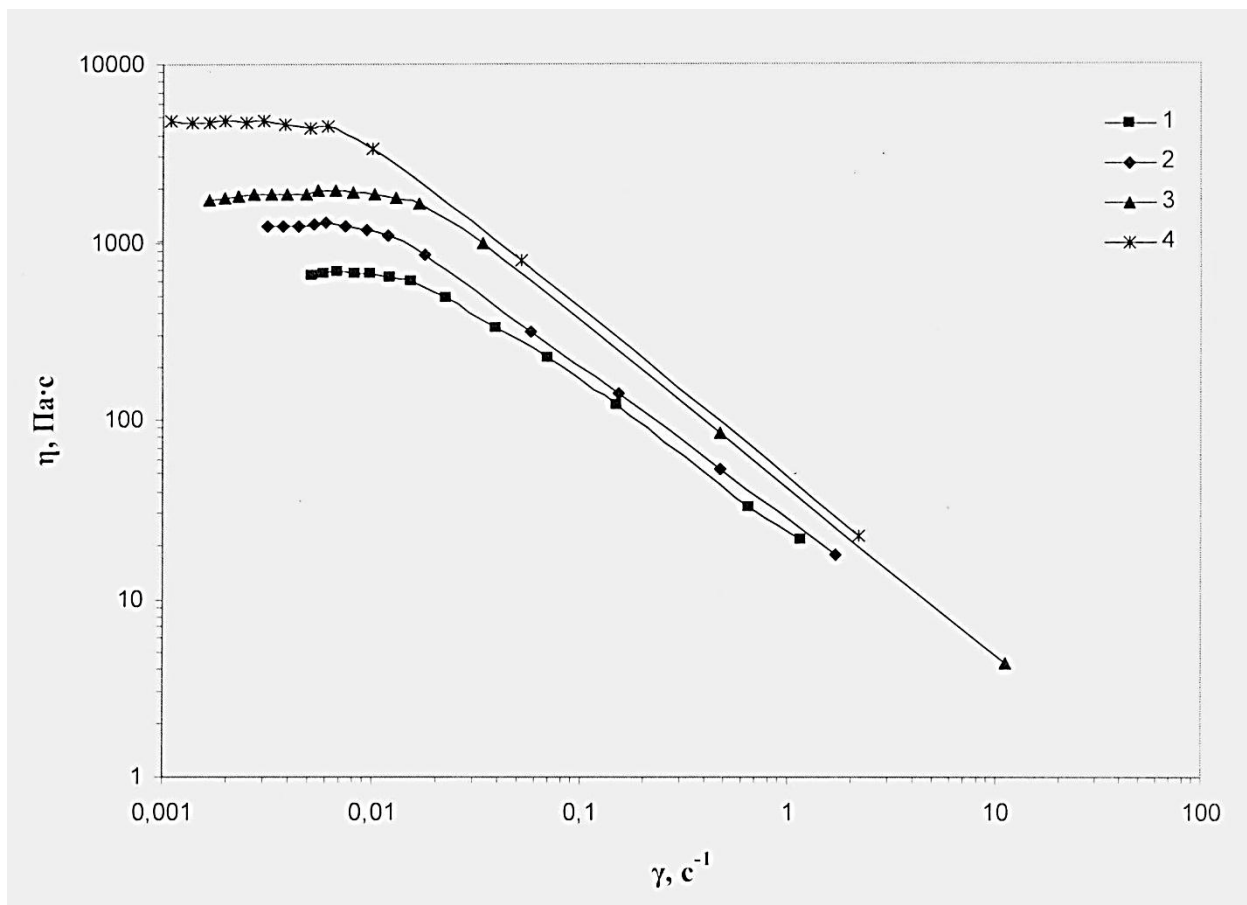


Рисунок 4.1. Кривые вязкости 3% растворов СВМПЭ с различной величиной M_v : 2,7 (1); 3,1 (2); 3,7 (3) и $4,9 \cdot 10^6$ г/моль (4).

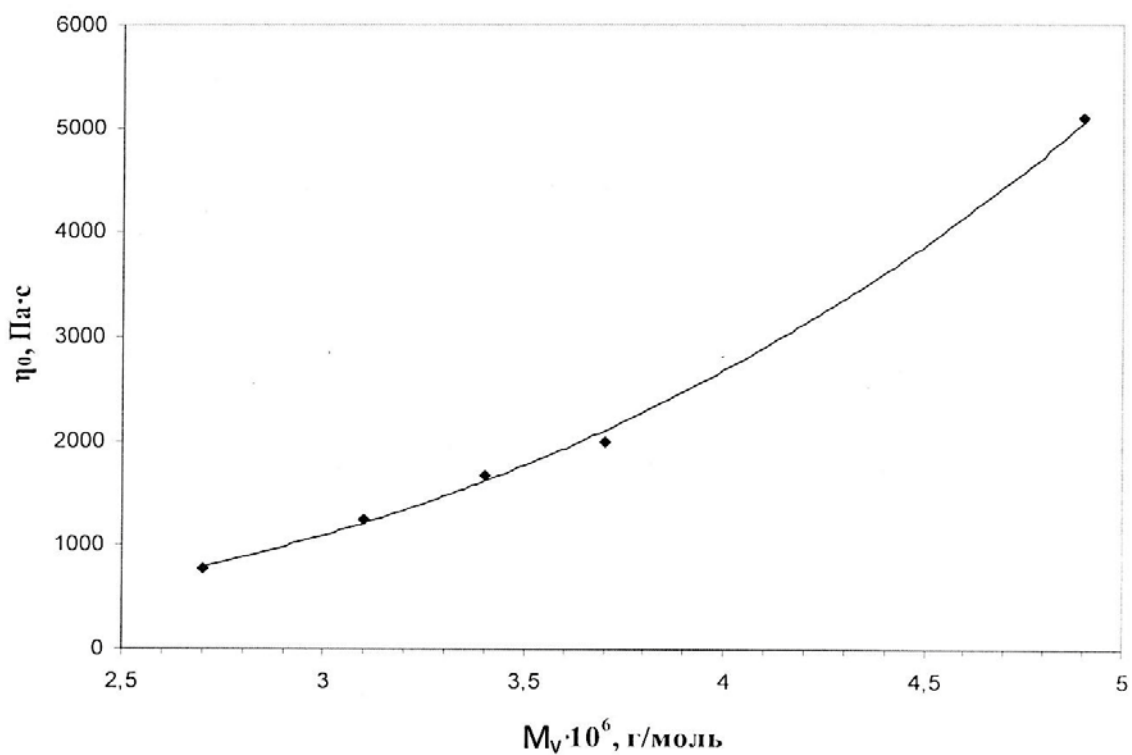


Рисунок 4.2. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов СВМПЭ с концентрацией 3% от величины молекулярной массы полимера.

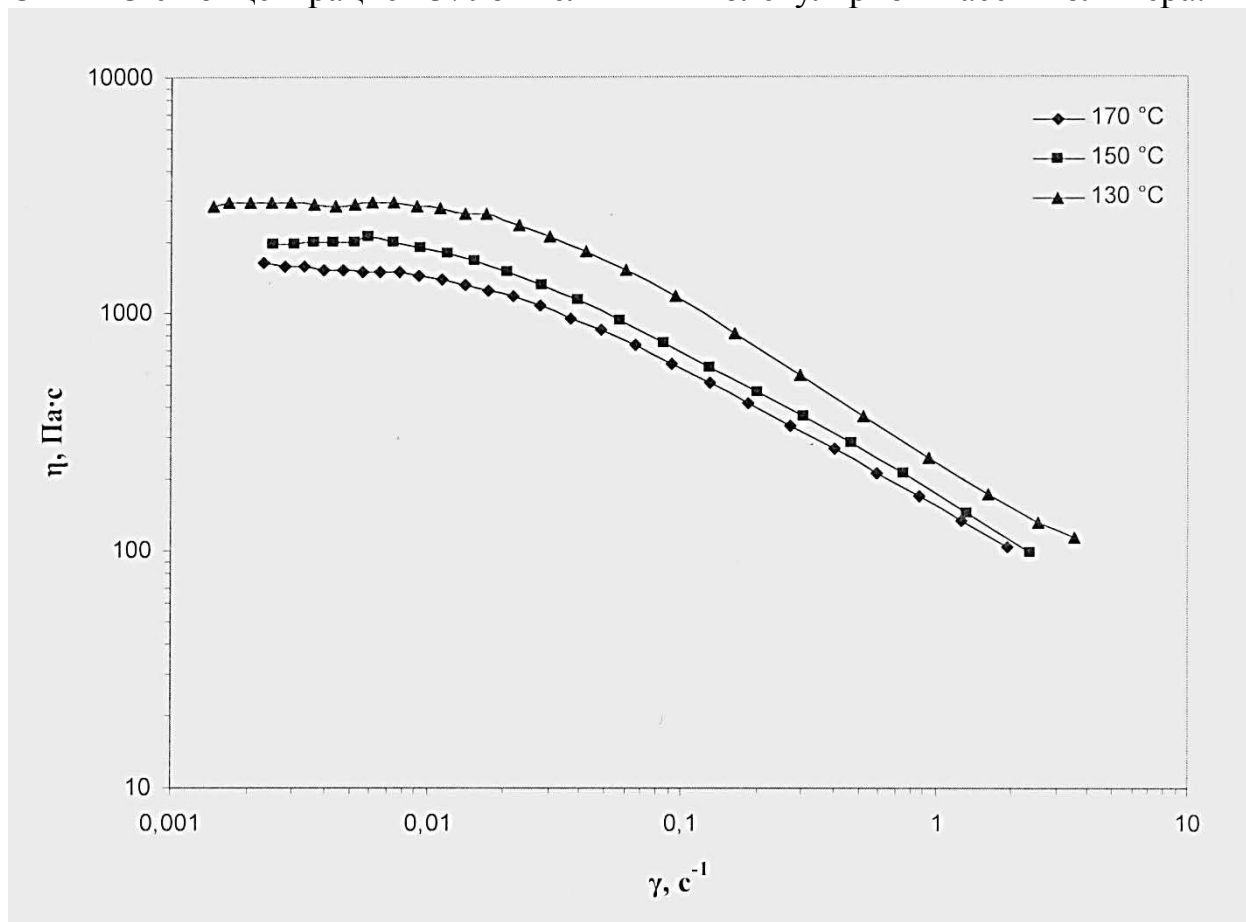


Рисунок 4.3. Кривые вязкости 3% раствора СВМПЭ ($M_V = 3,4 \cdot 10^6$ г/моль) при различных температурах.

Снижение вязкости по мере повышения температуры находит объяснение в рамках активационной теории Френкеля-Эйринга [386], согласно которой перемещение макромолекул в растворе под действием внешней силы и теплового движения определяется скоростью, с которой кинетические сегменты макроцепей преодолевают потенциальный барьер, отделяющий одно положение временного равновесия от другого. Высота барьера характеризуется теплотой (энергией) активации вязкого течения ΔH , которая рассчитывается с помощью уравнения

$$\lg \eta_0 = \lg A' + \frac{\Delta H}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (4.1)$$

где A' – константа; R – молярная (универсальная) газовая постоянная; T – температура в К.

Правомерность применения уравнения (4.1) для нахождения энергии активации вязкого течения полуразбавленного раствора СВМПЭ продемонстрирована на рисунке 4.4.

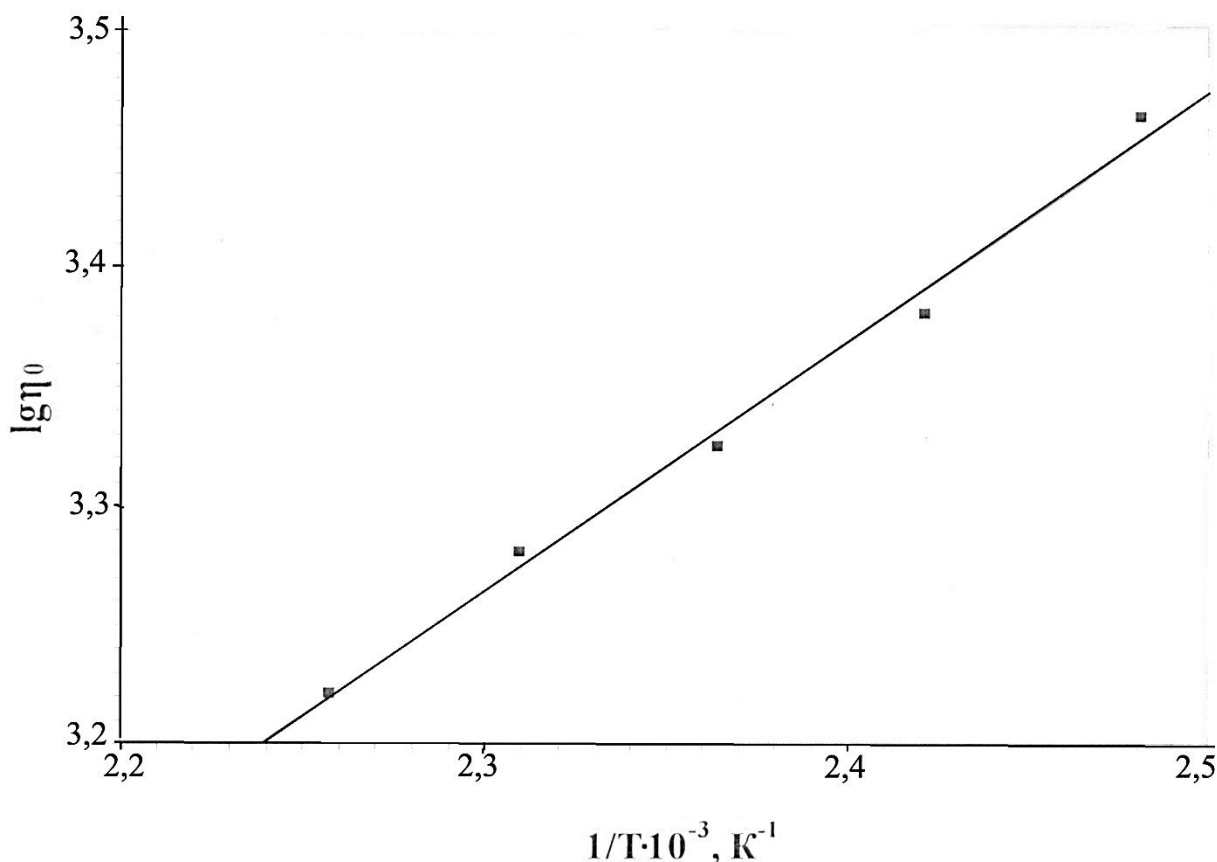


Рисунок 4.4. Зависимость логарифма наибольшей ньютоновской вязкости 3% раствора СВМПЭ ($M_v = 3,4 \cdot 10^6$ г/моль) от обратной температуры

Видно, что измеренные при различных температурах значения η_0 укладываются в координатах $lg \eta_0 - 1/T$ на прямую линию. Вычисленная по наклону этой прямой ΔH имеет низкое значение (~ 21 кДж/моль), что указывает, согласно [296], на практически полное отсутствие боковых ответвлений в макромолекулах СВМПЭ. При увеличении доли боковых ответвлений значение энергии активации быстро повышается. Так, например, у ПЭ высокого давления $\Delta H = 46-50$ кДж/моль [296].

Из сказанного следует, что наибольшая ньютоновская вязкость, определяющая начальный участок кривой течения, является параметром, характеризующим свойства не только раствора, но и строение молекул СВМПЭ, в частности их линейность. В то же время диапазон низких скоростей сдвига,

где вязкоупругие растворы обладают ньютоновским поведением, не характерен для реальных условий формования химических волокон, которым соответствует ниспадающий участок кривой течения, сдвинутый в сторону высоких скоростей сдвига. В этих условиях измерение вязкости в режиме установившегося течения становится затруднительным. При высоких скоростях сдвига макромолекулы не успевают перемещаться относительно друг друга, что подавляет процесс течения и нарушает сплошность деформируемого материала. Течение сменяется скольжением материала относительно поверхности рабочего узла реометра, с которой он соприкасается, что приводит к нарушению основных условий, необходимых для измерения вязкости [387]. Повысить скорость сдвиговой деформации удастся при переходе от установившегося режима течения к динамическому, который относится к неразрушающим сплошность исследуемого материала методам измерения.

Результаты динамических испытаний нагретого до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3%-го раствора СВМПЭ с M_v равной $3,4 \cdot 10^6$ г/моль, отражающие развертку комплексного модуля упругости раствора (G^*), динамического модуля упругости (G'), модуля потерь (G''), а также тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) по угловой скорости (ω) иллюстрируют зависимости, показанные на рисунке 4.5.

Видно, что при воздействии осциллирующего напряжения раствор СВМПЭ проявляет как упругую реакцию, так и способность к вязкому течению. В области сравнительно низких значений угловой скорости кривая модуля потерь $G''(\omega)$ располагается несколько выше кривой $G'(\omega)$, характеризующей изменение динамического модуля упругости. В этом случае основная доля внешней энергии деформирования не аккумулируется системой, а успевает рассеяться за один период колебаний в виде тепла. Раствор является в большей степени вязким, чем упругим ($\text{tg}\delta > 1$). По мере последующего увеличения угловой скорости все более значительная доля внешней энергии расходуется на ориентацию полимерных цепей. Это ведет к снижению сегментальной подвижности макромолекул (уменьшению теплопотерь) и накоп-

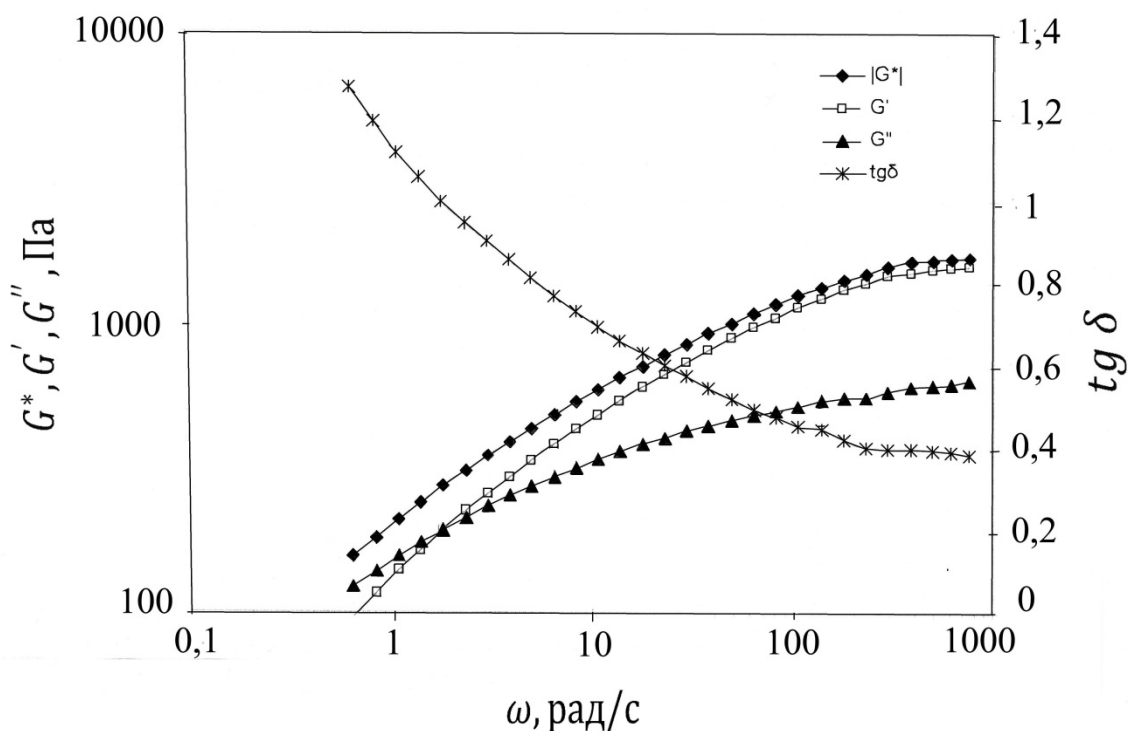


Рисунок 4.5. Результаты динамических испытаний нагретого до 170 °С 3%-го раствора СВМПЭ с $M_v = 3,4 \cdot 10^6$ г/моль, отражающие развертку комплексного модуля упругости раствора (G^*), динамического модуля упругости (G'), модуля потерь (G'') и тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) по угловой скорости (ω)

лению в системе высокоэластической составляющей деформации, что обуславливает преобладающий рост динамического модуля упругости, который становится в итоге больше модуля потерь. При этом точка пересечения частотных зависимостей G'' и G' , отвечающая значению $\text{tg}\delta = 1$, разделяет области, в которых раствор СВМПЭ обладает преимущественно вязкими или же преимущественно упругими свойствами. В ходе дальнейшего повышения частоты внешних механических колебаний рассеяние энергии в виде тепла еще более снижается, рост G'' затормаживается, а G' приближается к величине комплексного модуля упругости. Упругая реакция раствора на осциллирующее напряжение начинает существенно превышать вязкую ($\text{tg}\delta < 1$).

Графики зависимостей $G^*(\omega)$, $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ были преобразованы в соответствующие кривые вязкости, изменение хода которых, показанное на рисунке 4.6, происходит по тем же закономерностям, что и модулей. По мере

роста угловой скорости значение комплексной вязкости(η^*) и обеих ее составляющих уменьшаются. При этом запасенная (мнимая) вязкость $\eta'' = G''/\omega$, характеризующая упругое сопротивление раствора динамическому сдвигу, постепенно сближается с величиной комплексной вязкости, то есть становится доминирующей.

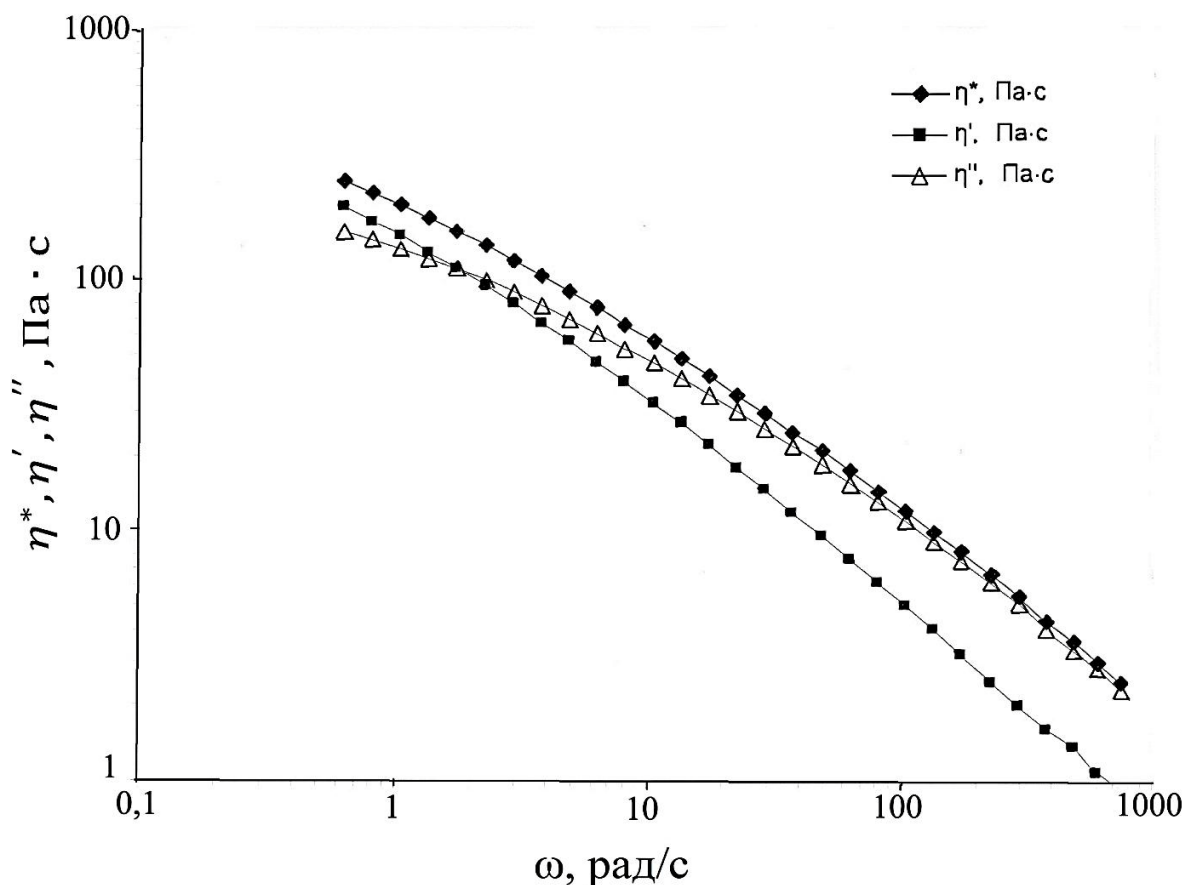


Рисунок 4.6. Кривые вязкости 3% раствора СВМПЭ с $M_v = 3,4 \cdot 10^6$ г/моль в условиях динамического испытания.

Полученные результаты показывают, что рост скорости сдвига (угловой скорости) способствует развитию в полуразбавленном растворе СВМПЭ высокоэластической составляющей деформации, релаксация которой неминуемо приводит к расширению диаметра струй, истекающих из отверстий фильеры, и ухудшению качества сформованной нити. Графики зависимости скорости сдвига раствора от внутреннего радиуса (R) капилляра фильеры при характерных для реальных условий формования величинах объемного расхода (Q) раствора через капилляр показаны на рисунке 4.7. Значения скорости

сдвига (γ'_R) были рассчитаны при этом с помощью известного [374] уравнения: $\gamma'_R = 4Q/\pi R^3$. Видно, что снижение скорости сдвига, обуславливающее частичное подавление ориентации и высокоэластической деформации макромолекул, происходит, при прочих равных условиях формования, тем полнее, чем больше радиус капилляра фильеры и меньше величина объемного расхода раствора. В случае высокой величины подачи раствора на фильеру (высокой производительности процесса формования) уменьшение расхода раствора через каждый из капилляров может быть обеспечено ростом числа отверстий в фильере.

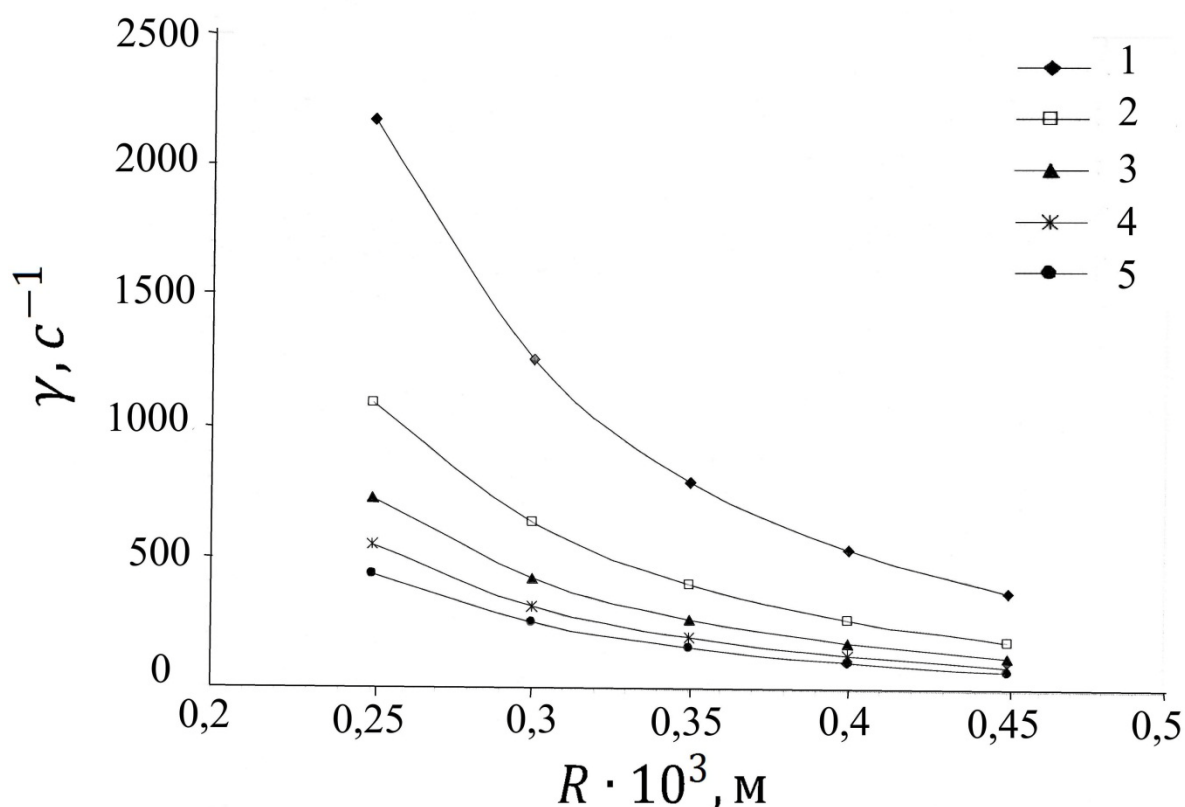


Рисунок 4.7. Зависимость скорости сдвига раствора СВМПЭ от внутреннего радиуса капилляра фильеры (R) при объемном расходе (Q): 26,66 (1); 13,33 (2); 8,89 (3); 6,67 (4) и $5,33 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$ (5).

Проведенные реологические испытания не дают информации о вероятности образования агрегатов из выпрямленных сегментов цепей при течении раствора СВМПЭ через капилляры фильеры. Для рассмотрения этого вопроса нами был реализован режим постоянного напряжения сдвига, обеспечивающий неньютоновское течение раствора. В ходе эксперимента фиксирова-

ли изменение вязкости системы во времени. Графики зависимостей вязкости от времени нагретого до 170°C 3%-го раствора СВМПЭ с $M_v = 3,4 \cdot 10^6$ г/моль, полученные при значениях напряжении сдвига 10 и 20 Па, представлены на рисунке 4.8.

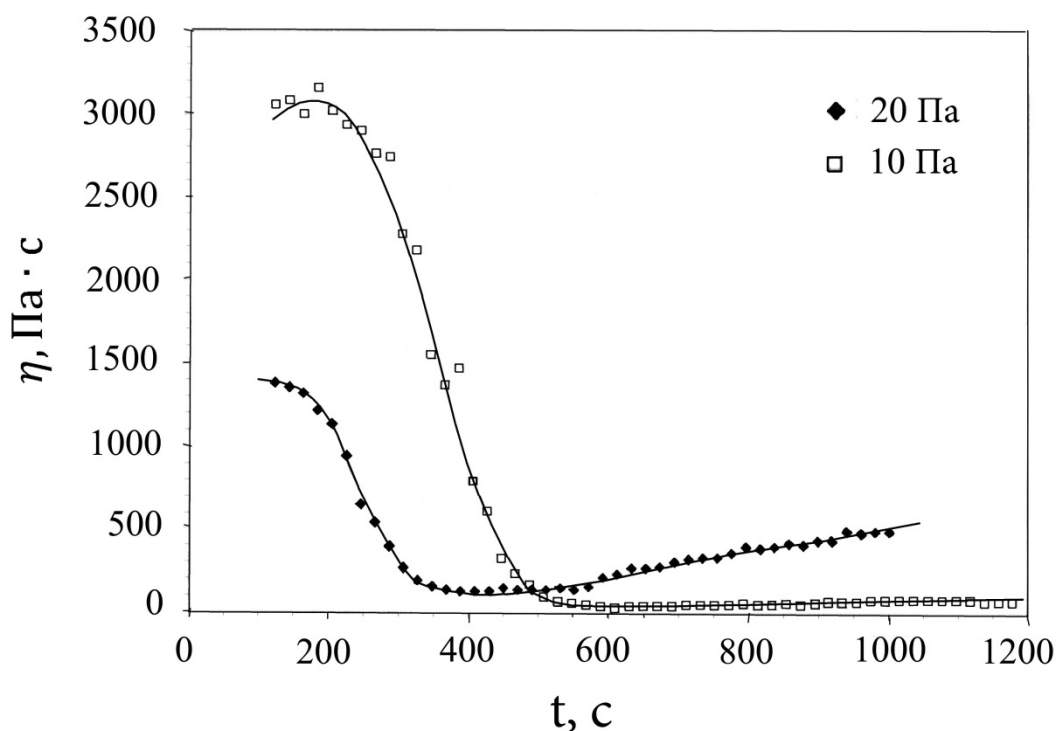


Рисунок 4.8. Зависимость вязкости 3% раствора СВМПЭ с $M_v = 3,4 \cdot 10^6$ г/моль от времени при напряжениях сдвига 10 Па и 20 Па (температура 170°C).

Оказывается, что закономерное снижение вязкости, вызванное ориентацией макромолекул в сдвиговом поле, сменяется с течением времени ее ростом, который тем значительнее, чем выше действующее на систему напряжение. Причиной наблюдаемого эффекта является, как показано в работе [134], адсорбция полимерных цепей, достигших определенной степени ориентации, на соприкасающихся с раствором рабочих поверхностях реометра. В процессе сорбции цепи переплетаются друг с другом, формируя сетчатый слой, который постепенно прорастает вглубь занимаемого раствором пространства. Рост объема сетчатого слоя сопровождается повышением вязкости

деформируемой системы. При этом за время эксперимента величина вязкости не достигает стационарного уровня, что свидетельствует о незавершенности происходящих в системе процессов. С целью получения более полной информации условия эксперимента были изменены: температура раствора снижена до $161\text{ }^{\circ}\text{C}$, а напряжение сдвига увеличено до 100 Па . Изменение вязкости раствора от времени в этих условиях демонстрирует рисунок 4.9, из которого видно, что со временем (по мере роста сетчатого слоя) вязкость увеличивается до максимальной величины, а затем резко падает. Причиной снижения вязкости следует признать нарушение сплошности сетчатого слоя, заполнившего в определенный момент все рабочее пространство реометра [134].

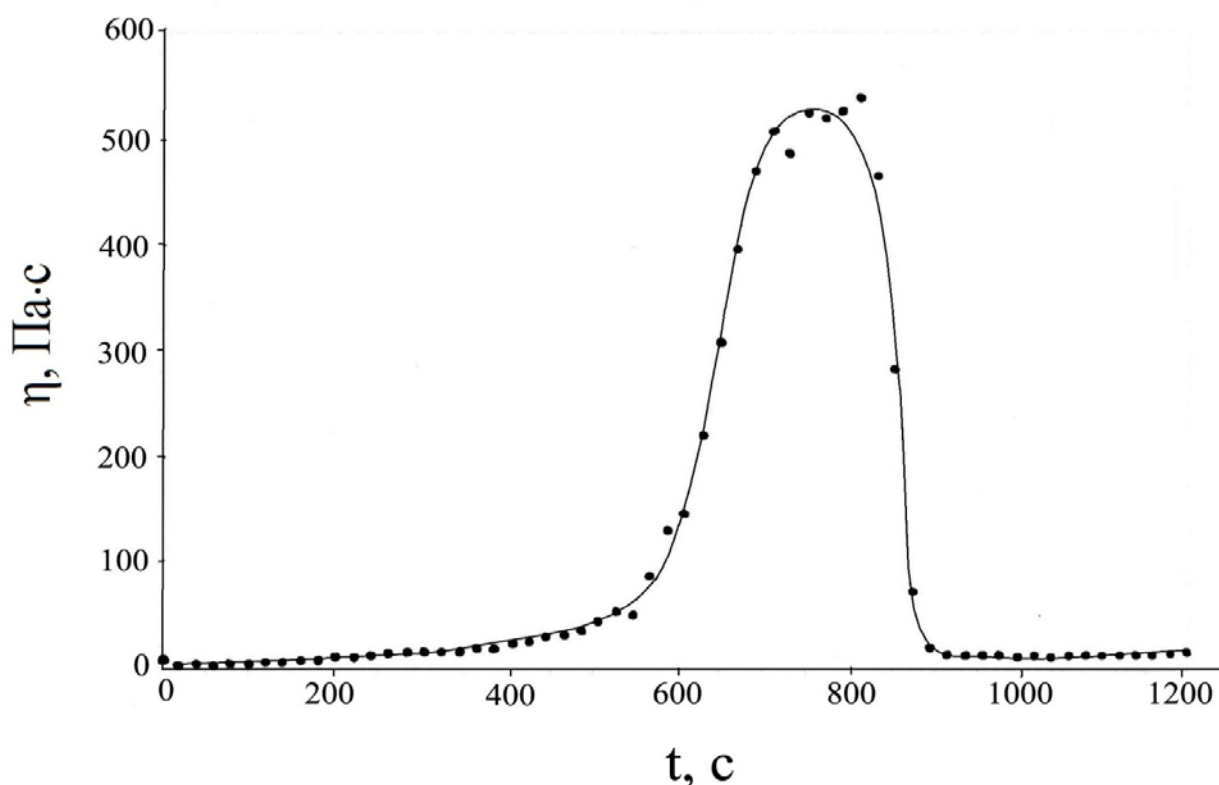


Рисунок 4.9. Зависимость вязкости 3% раствора СВМПЭ с $M_v = 3,4 \cdot 10^6$ г/моль от времени при напряжении сдвига 100 Па (температура $161\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Если эксперимент, проведенный при постоянном напряжении сдвига 100 Па , завершить размыканием рабочих плоскостей реометра, то на месте сетчатого слоя, примыкавшего ранее к вращающемуся диску реометра, сразу же появляется непрозрачная пленка полимера, образование которой можно объяснить присутствием в структурированном растворе ассоциатов из вы-

прямленных сегментов цепей, способствующих быстрому фазовому разделению системы. Для проверки высказанного предположения охлажденный раствор (гель) анализировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Из сопоставления термограмм, представленных на рисунке 4.10, следует, что температура плавления геля (T_m) на основе подвергнутого деформированию раствора выше, чем у геля, полученного охлаждением исходного недеформированного раствора СВМПЭ. Рост T_m геля, косвенно свидетельствующий об увеличении длины складки кристаллитов [388], является на наш взгляд подтверждением того, что постоянное напряжение сдвига стимулирует ориентацию макромолекул в полуразбавленном растворе СВМПЭ и приводит к образованию ассоциатов из выпрямленных сегментов цепей повышенной протяженности.

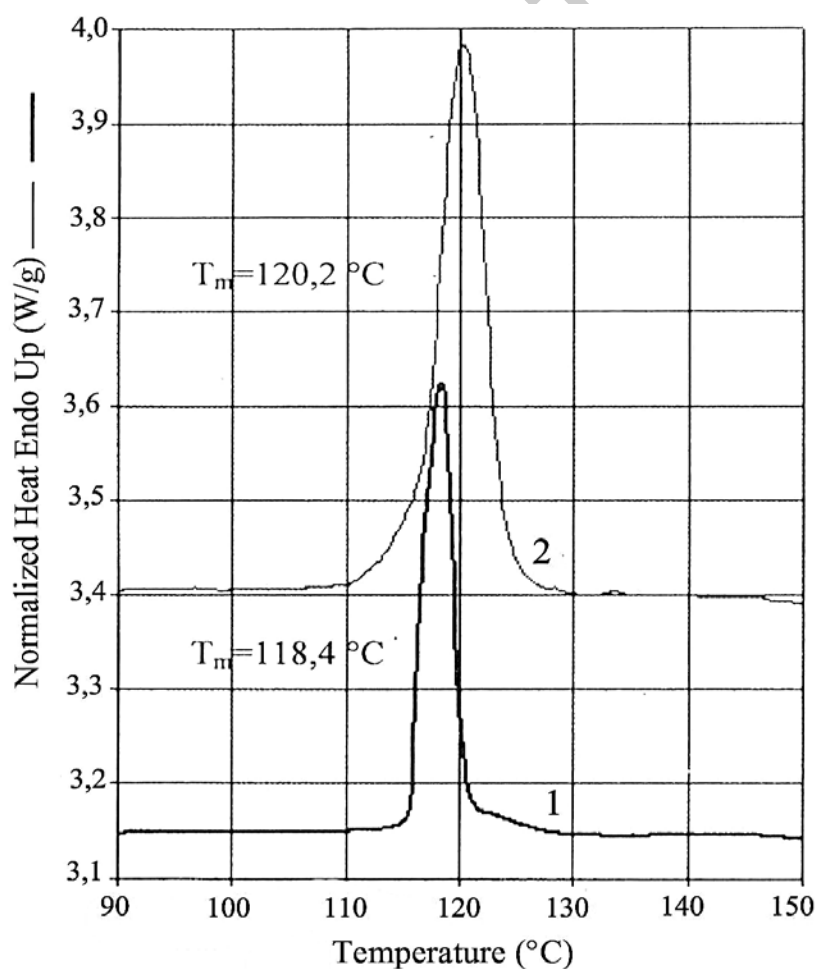


Рисунок 4.10. Термограммы плавления гелей на основе недеформированного 3% раствора СВМПЭ (1) и раствора той же концентрации, подвергнутого в течение 15 минут постоянному напряжению сдвига 100 Па при 16°C (пр ибор: DSK-Diamond «Perkin Elmer», скорость нагревания 10 °C/мин).

Следует, впрочем, отметить, что индукционный период, предшествующий началу формирования сетчатого слоя и устойчивых при температуре эксперимента ассоциатов, исчисляется сотнями секунд (рисунки 4.8; 4.9), тогда как время пребывания прядильного раствора в каналах фильеры не превышает 0,5 с. По этой причине в реальных условиях формирования вероятность структурирования полуразбавленного раствора СВМПЭ пренебрежимо мала.

4.1.2. Деструкция СВМПЭ в растворе

Растворение СВМПЭ и формирование гель-нити может сопровождаться деструкцией макромолекул и снижением молекулярной массы (M_v) полимера [121]. Степень деструкции увеличивается по мере роста температуры, длительности растворения и повышения M_v . Для оценки величины деструкции СВМПЭ нами была изучена динамика уменьшения характеристической вязкости раствора полимера в вазелиновом масле при температуре 200 °С, которая соответствует верхней температурной границе процессов растворения и формирования. Измерение характеристической вязкости осуществляли с помощью вискозиметра Убеллоде (параграф 2.2.2.1). Объектом исследования служил СВМПЭ с $M_v = 4,3 \cdot 10^6$ г/моль.

Навеску порошка СВМПЭ помещали в вискозиметр. Туда же заливали отмеренный объем вазелинового масла, требуемый для образования суспензии с концентрацией полимера, равной 0,05 % (масс.). Диспергированный в масле порошок перемешивали за счет барботирования через суспензию азота или воздуха. При этом перемешивание проводили либо с открытыми в атмосферу коленами вискозиметра, либо под азотной подушкой. Вискозиметр с приготовленной таким образом суспензией помещали в нагретый термостат, заполненный силиконовым маслом, и выдерживали не прекращая перемешивания в течение 300 минут при 200 °С. Измерение характеристической вязкости начинали после 30-минутной выдержки, достаточной для полного растворения СВМПЭ. Было проанализировано три варианта приготовления раствора, влияющих на степень деструкции полимера:

I – суспензия СВМПЭ в вазелиновом масле перед растворением дегазирована непосредственно в вискозиметре, подключенном к вакуумному насосу, при остаточном давлении ~ 400 Па; растворение (перемешивание) и высокотемпературная выдержка раствора ведутся в атмосфере азота;

II – суспензия не дегазирована; процесс растворения и все другие операции ведутся в атмосфере азота;

III – суспензия не дегазирована; для перемешивания системы используется сжатый воздух; все другие операции ведутся в обычной воздушной атмосфере.

О величине деструкции СВМПЭ судили по отношению

$$[\eta]_{\tau} / [\eta]_0, \quad (4.2)$$

где $[\eta]_{\tau}$ – характеристическая вязкость полимера, определенная после выдерживания горячего раствора в течение времени τ ; $[\eta]_0$ – характеристическая вязкость СВМПЭ после 30-минутной выдержки при 200 °С, необходимой для полного растворения полимера.

Зависимость, характеризующая уменьшение $[\eta]_{\tau}/[\eta]_0$ во времени при трех различных вариантах приготовления раствора, показана на рисунке 4.11. Видно, что собственно термическая деструкция СВМПЭ при 200 °С практически отсутствует. При использовании вакуумированной (дегазированной) суспензии и проведении процесса в инертной атмосфере (вариант I) даже длительная (5 часов) выдержка раствора при 200 °С приводит к снижению характеристической вязкости полимера всего лишь на 4 %. В то же время термоокислительная деструкция, обусловленная присутствием в горячем растворе кислорода воздуха, идет со значительной скоростью и тем интенсивнее, чем доступнее проникновение воздуха в раствор (варианты II, III).

Полученные результаты ставят под сомнение рекомендации некоторых исследователей [122; 389; 390], касающиеся обязательного использования при растворении СВМПЭ специальных антиоксидантов. Тщательная дегазация суспензии, создание инертной атмосферы, а также герметизация технологического оборудования позволяют исключить присутствие в прядильном

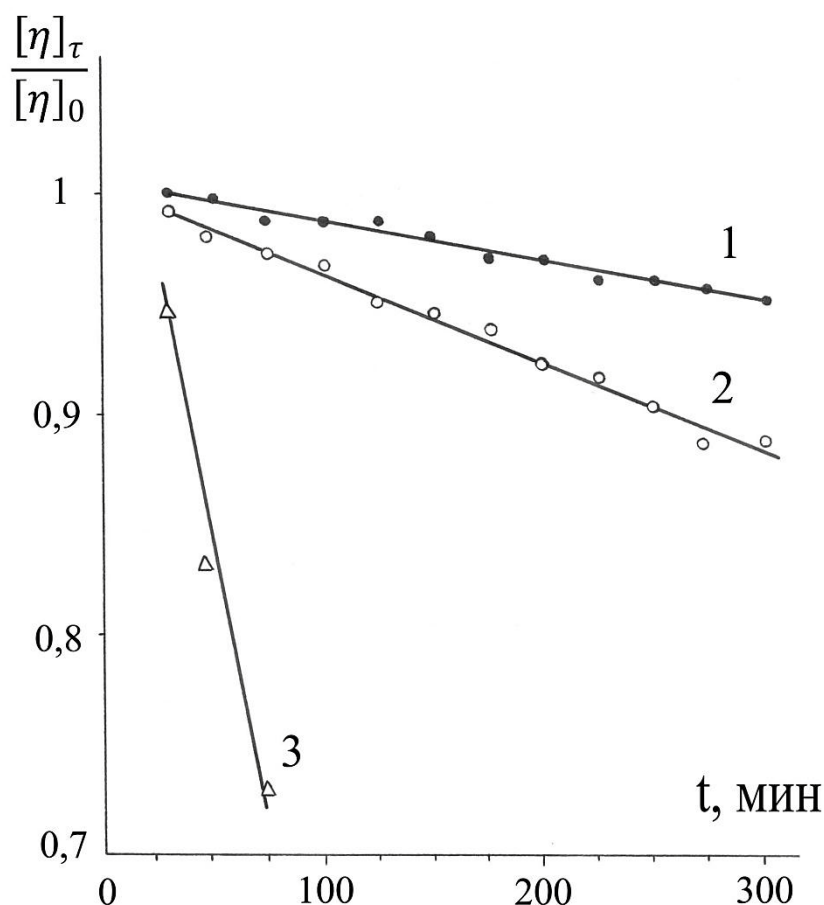


Рисунок 4.11. Деструкция СВМПЭ в растворе ($T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) при различных условиях: 1 – суспензия вакуумирована, инертная атмосфера; 2 – суспензия не вакуумирована, инертная атмосфера; 3 – суспензия не вакуумирована, воздушная атмосфера.

растворе кислорода воздуха и предотвратить термоокислительную деструкцию полимера. Применение антиоксидантов, стоимость которых достаточно высокая, становится в этом случае лишним. Следует к тому же отметить, что тщательная дегазация суспензии или раствора полимера является для всех видов растворных волокон стандартной, предусмотренной регламентом технологической операцией.

4.2. Гели и ксерогели СВМПЭ

Охлаждение горячего полуразбавленного раствора СВМПЭ приводит к появлению двух отдельных фаз, разделить которые механическими средствами оказывается невозможным. Указанный процесс, обычно именуемый ге-

леобразовани­ем, является для СВМПЭ следствием проявления кристаллизации [157]. При этом кристаллизация СВМПЭ из полуразбавленного раствора не может быть полной. Вследствие перепутанности цепей в растворе и кинетических причин, вызванных невозможностью достижения равновесия при конечной скорости кристаллизации, далеко не все звенья макромолекул СВМПЭ способны переходить в упорядоченное кристаллическое состояние. Часть звеньев остается в аморфной фазе (в растворе), выполняя функцию связующих элементов между кристаллическими образованиями. В результате формируется единая сетчатая система, которая занимает весь объем охлажденного раствора, придавая ему характерную для твердого тела устойчивость формы. Согласно модельным представлениям Де Женна и Келлера [163-165] роль узлов сетки могут играть кристаллические микроблоки полимерного каркаса геля. В этом случае строение кристаллических микроблоков, а также их размер и массовое содержание должны влиять на прочность и связность полученной при охлаждении раствора системы, определяя возможность и условия ее трансформации в фибриллярную структуру ориентированного волокна. Экспериментальной проверке предложенной модели уделяется вследствие этого пристальное внимание [391-395]. Однако до сих пор вопросы формирования и строения кристаллических узлов геля СВМПЭ остаются малоизученными, плохо поддающимися решению в рамках традиционных методов исследования полимеров. Не менее важным является вопрос о строении аморфных областей полимерного каркаса геля, которые служат местом сосредоточения различного рода молекулярных дефектов и оказывают вследствие этого значительное влияние на способность сформованного гелевого волокна к многократному вытягиванию.

В настоящей работе строение гелей СВМПЭ и ксерогелей на их основе изучали методами ИК спектроскопии, ДСК, низкочастотной спектроскопии КР, электронной сканирующей микроскопии и рентгеноструктурного анализа в больших углах дифракции. О механических и других свойствах простран-

ственной сетки гелей судили по результатам динамических реологических испытаний.

4.2.1. Изучение узлов пространственной сетки гелей методом ИК спектроскопии

В соответствии с представлениями Де Женна и Келлера [163-165] в ИК спектрах геля СВМПЭ должны присутствовать полосы поглощения кристаллических областей. Экспериментальное подтверждение данного предположения осложнено тем, что гели имеют, как правило, малую концентрацию полимера (< 5 %). В результате на ИК спектр полимера накладывается интенсивное поглощение от растворителя. Изучение спектров гелей, полученных из раствора в вазелиновом масле, становится по этой причине невозможным. Установлено, к тому же, что пространственная сетка геля формируется лишь в том случае, когда концентрация СВМПЭ в исходном растворе превышает определенный критический предел. Начиная с этой критической концентрации ($C_{кр}$), величина которой зависит от молекулярной массы (M_v) СВМПЭ (таблица 4.1), в охлажденной полимерной системе наблюдается резкое увеличение модуля сдвига (примерно с 10 до 10^3 - 10^4 Па).

Таблица 4.1 Минимальная концентрация раствора СВМПЭ, обеспечивающая образование пространственной сетки геля

№ партии СВМПЭ	M_v , г/моль	Растворитель	$C_{кр}$, % масс.
396	$2,2 \cdot 10^6$	n-ксилол	0,5
396	$2,2 \cdot 10^6$	декалин	0,5
399	$4,3 \cdot 10^6$	декалин	0,3
378	$9,0 \cdot 10^6$	декалин	0,15

Для обнаружения отклика системы на увеличение связности вещества были сняты ИК спектры охлажденных растворов СВМПЭ в декалине с концентрацией полимера как выше, так и ниже критической. В качестве наибо-

лее удобной области спектра был выбран диапазон частот $700-750\text{ см}^{-1}$, внутри которого ИК полоса декалина с максимумом на частоте $\sim 742\text{ см}^{-1}$ несколько отдалена от аморфно-кристаллического дублета ПЭ $720/731\text{ см}^{-1}$. Во всех остальных конформационно-чувствительных областях наблюдается существенное наложение растворителя на ИК спектр ПЭ [396]. Из представленных на рисунке 4.12 ИК спектров видно, что при концентрации полимера выше $C_{кр}$ дублет $720/731\text{ см}^{-1}$ проявляется весьма отчетливо, что служит прямым доказательством наличия в геле кристаллических образований. В том случае, когда концентрация ниже критической дублет отсутствует, но полоса 731 см^{-1} , которая характеризует только кристаллическую фазу ПЭ, прослеживается на плече полосы при 742 см^{-1} , относящейся к растворителю полимера (декалину). Следовательно кристаллиты в охлажденном растворе присутствуют даже в том случае, когда концентрация СВМПЭ ниже критической и связанной системы (то есть геля) не образуется.

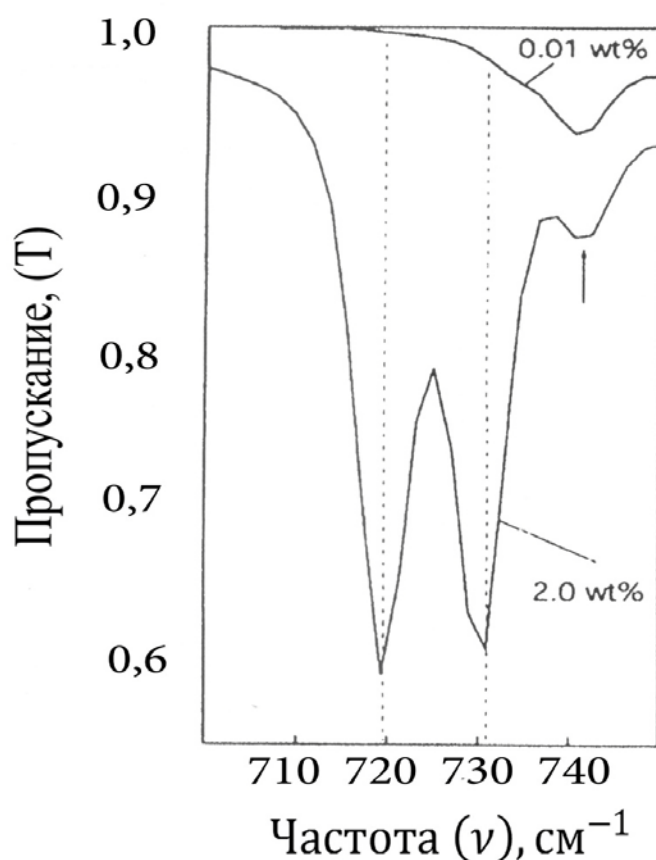


Рисунок 4.12. ИК спектры пропускания гелей СВМПЭ ($M_v = 2,2 \cdot 10^6$), полученных из растворов в декалине при массовой концентрации полимера 0,01 % и 2,0 %.

Необходимо отметить, что сетка геля способна сохраняться только в определенном интервале температур [397]. Из рисунка 4.13 видно, что по мере повышения температуры в ИК спектре геля, приготовленного из 2%-го раствора СВМПЭ в декалине, наблюдается постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения дублета 720/731 см^{-1} , что объясняется частичным плавлением кристаллических узлов пространственной сетки геля. При температуре 90 $^{\circ}\text{C}$ кристаллическая полоса на частоте 731 см^{-1} исчезает полностью, а сам гель переходит в состояние раствора. В ходе последующего охлаждения до комнатной температуры раствор вновь становится гелем. ИК спектр принимает исходный вид, что свидетельствует о восстановлении кристаллических узлов сетки. Следовательно гели СВМПЭ термообратимы.

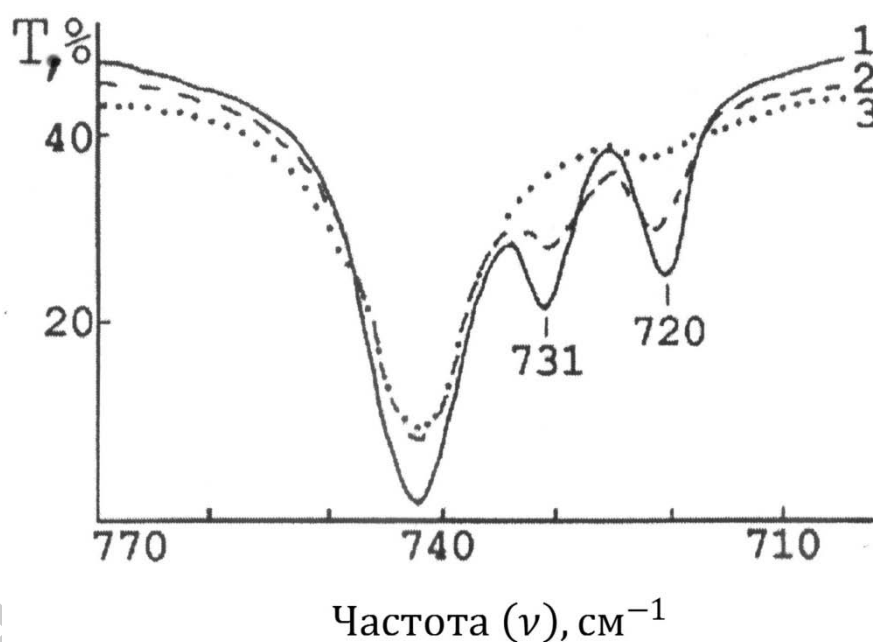


Рисунок 4.13. ИК спектры пропускания геля СВМПЭ ($M_v = 2,2 \cdot 10^6$), полученного из раствора в декалине при массовой концентрации полимера 2% в зависимости от температуры: 20 (1), 80 (2), 90 $^{\circ}\text{C}$ (3).

Полученные экспериментальные результаты полностью согласуются с модельными представлениями А. Келлера [165] о том, что в термообратимых гелях СВМПЭ узлами пространственной сетки являются кристаллические образования.

4.2.2. Изучение строения гелей и ксерогелей методами низкочастотной спектроскопии КР и сканирующей электронной микроскопии

Полезную информацию о молекулярном строении гелей СВМПЭ удастся получить с помощью метода низкочастотной спектроскопии КР в области продольных акустических колебаний. Объектом исследования служили гели, приготовленные охлаждением 3%-ых растворов партий СВМПЭ №№ 373, 399, 376, 341 в вазелиновом масле. Партии (реакторные порошки) СВМПЭ, использованные для приготовления гелей, были получены с применением различных модификаций титанмагниевого катализатора и режимов полимеризации этилена (таблицы №№ 3.3; 3.5; 3.7; 3.9). При этом морфология, молекулярное строение, а также склонность к волокнообразованию (таблицы №№ 3.4; 3.6; 3.8; 3.10) всех четырех партий существенно отличались друг от друга. Некоторые свойства реакторных порошков СВМПЭ и вытянутых гель-нитей на их основе приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Свойства реакторных порошков СВМПЭ и вытянутых гель-нитей на их основе

Образец № партии	$M_v \cdot 10^{-6}$, г/моль	Морфология порошка	Вид F(L) порошка	λ^*	σ_p^* , $\frac{сН}{текс}$	E^* , $\frac{сН}{текс}$
<u>А</u> 373	5,0	Сетчатая фибриллярная (рис. 3.16)	Бимодальная (рис. 3.9)	24,8	278	9700
<u>В</u> 399	4,3	Полуоткрытая слабофибрилярная (рис. 3.15)	Бимодальная (рис. 3.9)	30,5	292	10800
<u>С</u> 376	7,7	Червеподобная (рис. 3.17)	Бимодальная (рис. 3.9)	5,5	39	150
<u>Д</u> 341	3,4	Уплотненная глобулярная (рис. 3.13)	Мономодальная (рис. 3.8)	Не тянется		

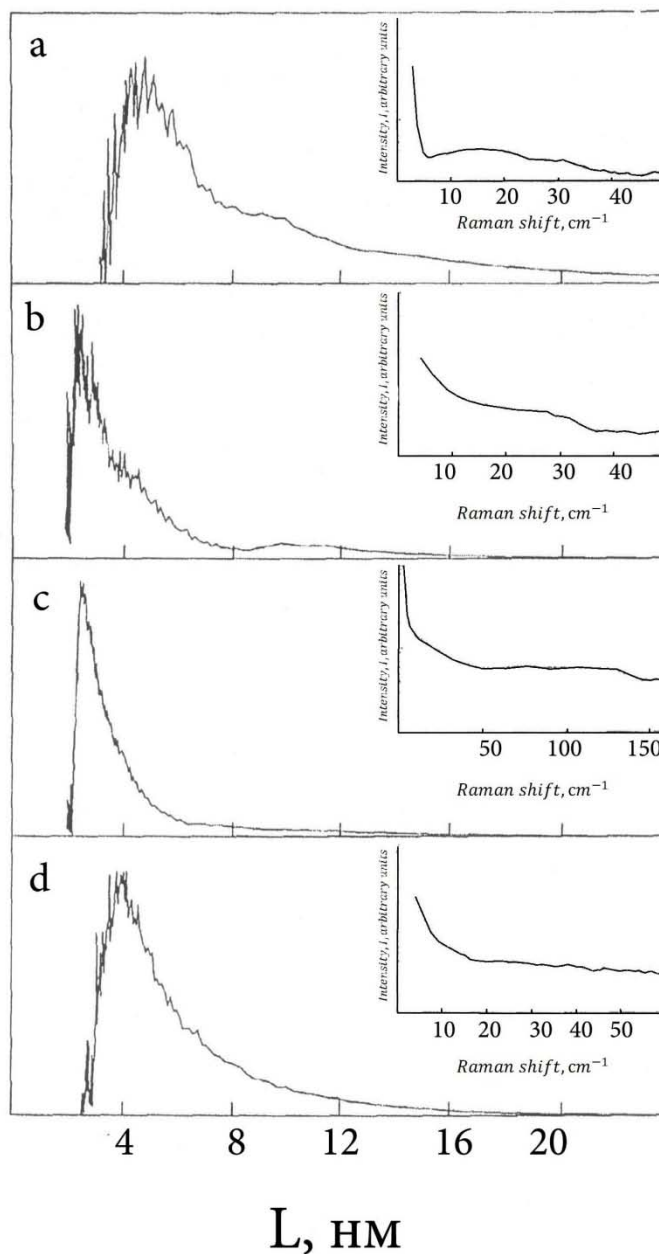
* λ – предельная кратность вытягивания сформованной гель-нити;

σ_p , E – прочность и модуль упругости вытянутой нити.

Среднечисловые функции распределения $F(L)$ выпрямленных сегментов цепей (ВСЦ) по длинам, рассчитанные из КР спектров гелей, приготовленных из порошков СВМПЭ с различной предысторией и волокнообразующими свойствами (таблица 4.2), показаны на рисунке 4.14. Очевидно различие между образцами А и В с одной стороны и образцами С и Д с другой стороны. Из порошков с сетчатой и полуоткрытой фибриллярной морфологией (А и В) получены гели с бимодальным распределением ВСЦ по длинам, в то время как гели, приготовленные из порошков с червеподобной и глобулярной морфологией (С и Д), обнаруживают мономодальные $F(L)$, единственные пики которых находятся при 3 и 4 нм, что близко к положению основных пиков в гелях А и В, расположенных при 5 и 3 нм, соответственно. Что касается дополнительных малоамплитудных пиков в бимодальных $F(L)$ гелей А и В, то наиболее вероятная длина формирующих их ВСЦ составляет около 10 нм.

Качественно, но не количественно, молекулярное строение гелей напоминает строение порошков СВМПЭ. Основные пики функций $F(L)$ гелей представляют собой несимметричный купол, положение вершины которого отвечает наиболее вероятной длине ВСЦ – L_p . Нами показано [398; 399], что при одинаковых термодинамических условиях образования гелей величина L_p от концентрации полуразбавленного раствора практически не зависит. Это обстоятельство указывает на то, что ВСЦ, относящиеся к основному пику $F(L)$ гелей, не являются изолированными транс-последовательностями, а входят в состав кристаллических микроблочных образований, размеры которых определяются термодинамическими условиями их формирования. Поскольку наиболее вероятная длина ВСЦ в гелях на основе вазелинового масла составляет 3-5 нм, а контурная длина молекулы ПЭ с $M_v > 10^6$ г/моль превышает 10000 нм можно по-видимому утверждать, что в гелях, имеющих степень кристалличности полимерного каркаса более 70 %, микрорекристаллические образования (узлы) сформированы из кристаллитов на складчатых

$F(L)$, отн. ед.



L , нм

Рисунок 4.14. Спектры КР и функции распределения ВСЦ по длинам в гелях, приготовленных из реакторных порошков СВМПЭ с различной предысторией.

цепях (КСЦ), то есть из пластинчатых кристаллитов (ламелей). При этом положение L_p почти совпадает со средней длиной складки кристаллитов (их толщиной). Естественно, что в зависимости от условий получения геля, например, степени переохлаждения раствора или вида используемого растворителя толщина КСЦ будет меняться. Возвращаясь к дополнительным пикам бимодальных $F(L)$, показанных на рисунке 4.14 (а; в), следует отметить, что их положение при 10 нм свидетельствует о наличии в геле определенного ко-

личества ВСЦ, длина которых превышает величину L_p основного пика в 2-3 раза. Представляется, что равнодлинные ВСЦ, относящиеся к дополнительному пику, находятся в неупорядоченной фазе геля и повышают жесткость сцепления соседних пластинчатых кристаллитов друг с другом.

Примечательно, что гели (изотропные гель-нити) с бимодальной функцией распределения ВСЦ по длинам обладают способностью к многократному ориентационному вытягиванию, а гели с мономодальной функцией $F(L)$ не обладают (таблица 4.2).

Получение высокопрочных нитей из СВМПЭ может быть основано на использовании не только гелей, но и ксерогелей [328; 331]. При этом переход гель→ксерогель, происходящий в нашем случае в состоянии свободной усадки, приводит к существенным изменениям в строении полимера. На рисунке 4.15 представлены бимодальная и мономодальная функции распределения ВСЦ по длинам двух ксерогелей, приготовленных из гелей на основе партий СВМПЭ № 373 и № 341 с би- и мономодальной $F(L)$, соответственно.

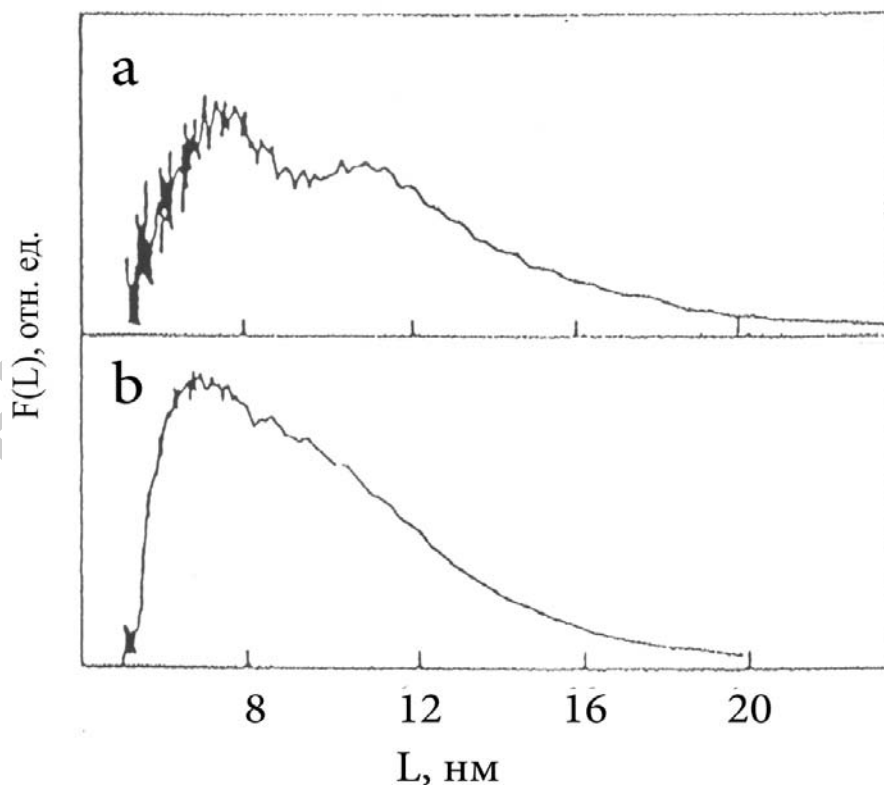


Рисунок 4.15. Бимодальная (а) и мономодальная (b) функции распределения ВСЦ по длинам в ксерогелях СВМПЭ: а – ксерогель получен из геля СВМПЭ, $F(L)$ которого показана на рис. 4.14,а; b – на рис. 4.14,д.

При сопоставлении $F(L)$ гелей и ксерогелей обращают на себя внимание следующие обстоятельства:

- 1) в процессе перехода гель→ксерогель, который осуществляется путем 5-кратной экстракции вазелинового масла с помощью гептана при 60°C и последующей сушки от экстрагента на воздухе, би- или мономодальность функции распределения ВСЦ по длинам качественно не нарушается и наследуется ксерогелем;
- 2) очевидна тенденция увеличения толщины складчатых кристаллитов в ксерогелях в сравнении с соответствующими гелями. Главные пики функций $F(L)$ расположены в ксерогелях при 6-7 нм, а в гелях при 3-5 нм;
- 3) полуширина основных пиков функций $F(L)$ в ксерогелях больше, чем в гелях. Следовательно в ксерогелях дефектность пластинчатых кристаллитов выше, чем в гелях;
- 4) в бимодальной $F(L)$ ксерогеля на основе СВМПЭ № 373 дополнительный пик, расположенный при 11 нм, имеет в сравнении с гелем более массивное правое плечо, протяженность которого превышает 20 нм.

Интересно отметить, что би- или мономодальность $F(L)$ ксерогелей отражается на их надмолекулярном строении. Электронные микрофотографии ксерогельных пленок, полученных из партий СВМПЭ № 373 и № 341, показаны на рисунках 4.16 и 4.17. Видно, что морфология пленок существенно различается. Ксерогель на основе партии СВМПЭ № 373 (рисунок 4.16) выглядит как сотовая конструкция с размером ячейки 3-4 мкм. Каждую ячейку образуют тонкие лепестки с толщиной стенки около 100 нм, сформированные, как указано в работе [172], из стопок уложенных друг на друга пластинчатых (ламелярных) кристаллитов. Методом низкочастотной спектроскопии КР установлено, что в ксерогеле, показанном на рисунке 4.16, функция распределения ВСЦ по длинам бимодальная, а количество ВСЦ с $L > 2L_p$ значительное (рисунок 4.15). В этой связи правомерным представляется мнение авторов работ [400; 401] о том, что наиболее протяженные ВСЦ жёстко связыва-

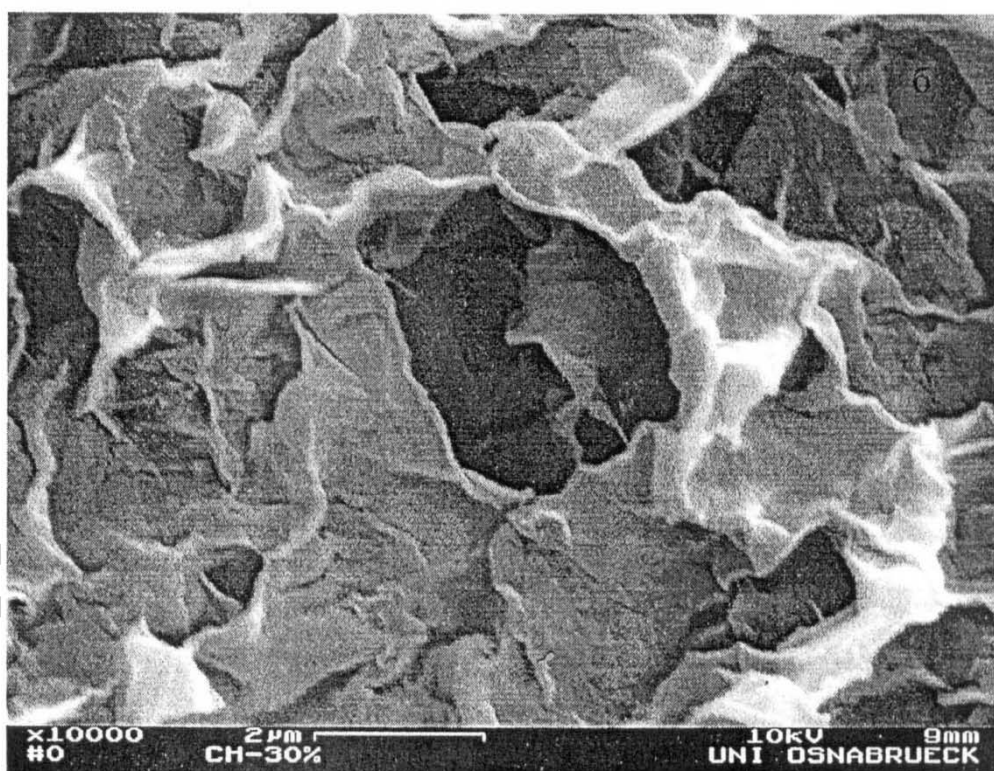
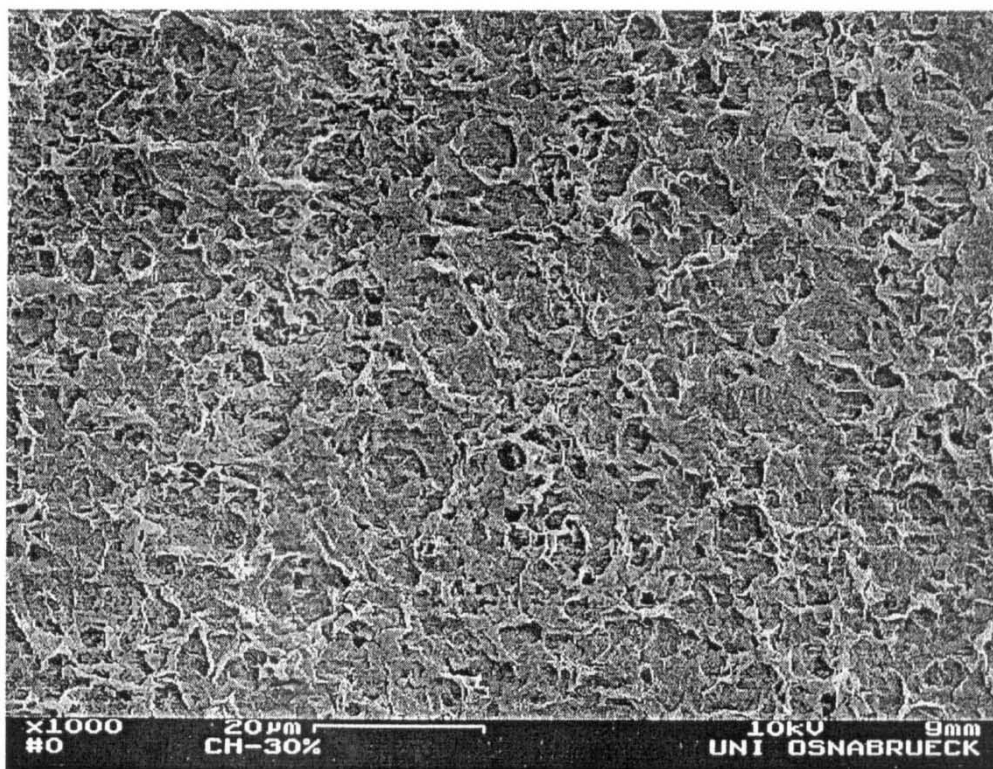


Рисунок 4.16. Электронные микрофотографии ксерогельной пленки на основе партии СВМПЭ № 373.



Рисунок 4.17. Электронные микрофотографии ксерогельной пленки на основе партии СВМПЭ № 341.

ют уложенные в стопки пластинчатые кристаллиты, формируя при этом устойчивые кластеры (структуры типа «сэндвича»), состоящие из большого числа компланарных кристаллитов.

Ксерогель из партии СВМПЭ № 341 (рисунок 4.17) состоит из тонких и сравнительно мелких лепестковых образований, имеющих скрученную форму. Примечательно, что функция $F(L)$ этого ксерогеля мономодальная, а количество ВСЦ с $L > 2L_p$ значительно меньше в сравнении с ксерогелем на основе партии СВМПЭ № 373. Вполне вероятно, что в этом случае значительная часть кристаллитов, формирующих стенки лепестковых образований ксерогеля, связана между собой не выпрямленными, а свернутыми участками макромолекул. Доля устойчивых (жестких) кластеров, армированных проходными ВСЦ при этом снижается, вследствие чего пластинчатые кристаллиты приобретают некоторую подвижность и становятся способными перемещаться (скользить) относительно друг друга под действием напряжений, возникающих в процессе перехода гель→ксерогель. Форма лепестков становится в итоге искаженной (скрученной).

Сопоставление морфологии и молекулярного строения реакторных порошков СВМПЭ с различной предысторией со строением гелей и ксерогелей на их основе позволяет сделать несколько обобщений:

- 1) гели, приготовленные из порошков СВМПЭ с фибриллярной морфологией (сетчатой или полуоткрытой) имеют бимодальную функцию распределения ВСЦ по длинам, в то время как для гелей на основе порошков с червеподобным или глобулярным строением характерна мономодальная $F(L)$;
- 2) при переходе гель→ксерогель общий вид функции распределения ВСЦ по длинам сохраняет бимодальный или мономодальный характер;
- 3) только гели (изотропные гель-нити) с бимодальной функцией $F(L)$ обладают способностью к многократному ориентационному вытягиванию.

Влияние бимодального распределения ВСЦ по длинам на склонность гель-нити к многократному ориентационному вытягиванию находит приемлемое, на наш взгляд, объяснение в рамках общего подхода к строению пространственной сетки геля, разработанного Де Женном и Келлером [163-165]. Согласно этому подходу высокую кратность вытягивания гель-нити обеспечивает низкая степень перепутанности макромолекул в исходном полуразбавленном растворе, позволяющая им складываться на себя и формировать при охлаждении плоские ленты, входящие в ламелярные пластины кристаллических узлов. Основной вклад в накопление одноосной деформации нити вносит при этом распрямление (распад) складок КСЦ под действием внешней растягивающей нагрузки. Возможность передачи растягивающего усилия на КСЦ через все элементы пространственной сетки геля приобретает в этом случае определяющее (ключевое) значение. Допустимо предположить, что присутствие в неупорядоченной фазе неориентированной гель-нити протяженных равнодлинных ВСЦ, отвечающих положению дополнительного пика функции $F(L)$, должно существенно повышать жесткость сцепления кристаллических узлов геля друг с другом, способствуя равномерной передаче на них внешней растягивающей нагрузки и обеспечивая впоследствии синхронизацию их распада в области шейки. В гелях с мономодальной функцией $F(L)$ жесткие связи между пластинчатыми кристаллитами отсутствуют или же весьма редкие. Ламелярные узлы соединены между собой свернутыми отрезками макромолекул различной длины. Это приводит к тому, что прилагаемая к исходной гель-нити растягивающая нагрузка концентрируется на малом количестве наиболее коротких проходных цепей, способствуя их быстрому последовательному разрыву. Сколь-нибудь эффективное ориентационное вытягивание, обеспечивающее получение прочных нитей, в этом случае реализовать невозможно.

4.2.3. Изучение структуры гелей и ксерогелей методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей

Дифрактограммы геля и ксерогеля СВМПЭ (партия № 373) в области экваториальных дифракционных пиков от кристаллографических плоскостей (110) и (200) представлены на рисунке 4.18.

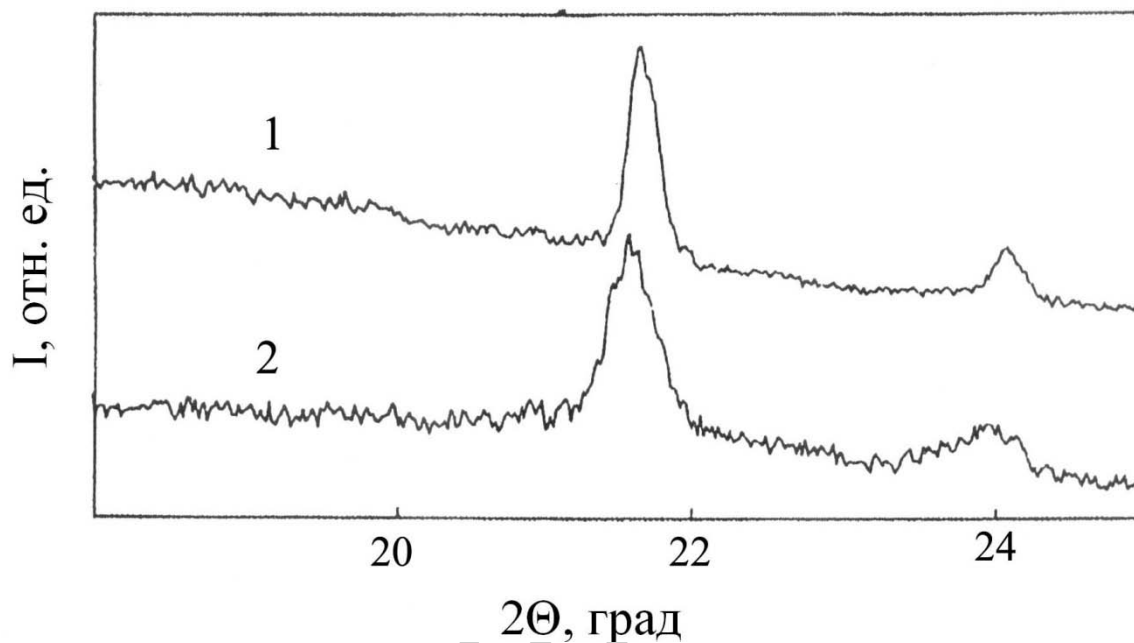


Рисунок 4.18. Дифрактограммы геля (1) и ксерогеля (2) СВМПЭ в области экваториальных дифракционных пиков от кристаллографических плоскостей (110) и (200).

Заметна асимметрия пиков, которая более отчетливо выражена в твердом, освобожденном от вазелинового масла образце – ксерогеле. Наличие асимметрии может быть обусловлено присутствием дефектных ячеек в кристаллитах или несовершенством некоторых кристаллитов в целом. При этом пики рассеяния от дефектной и более совершенной частей кристаллитов проявляются при различных углах дифракции и накладываются друг на друга. Для оценки вклада неразрешенных пиков в асимметричные кривые рентгеновского рассеяния нами была использована обыкновенная, продемонстрированная на рисунке 4.19, восстановительная процедура. Экспериментальные пики дифракции от плоскости (200) в дифрактограммах геля и ксерогеля были вначале откорректированы с учетом базового рассеяния. Затем профили каждого пика аппроксимировались двумя симметричными гауссовыми кри-

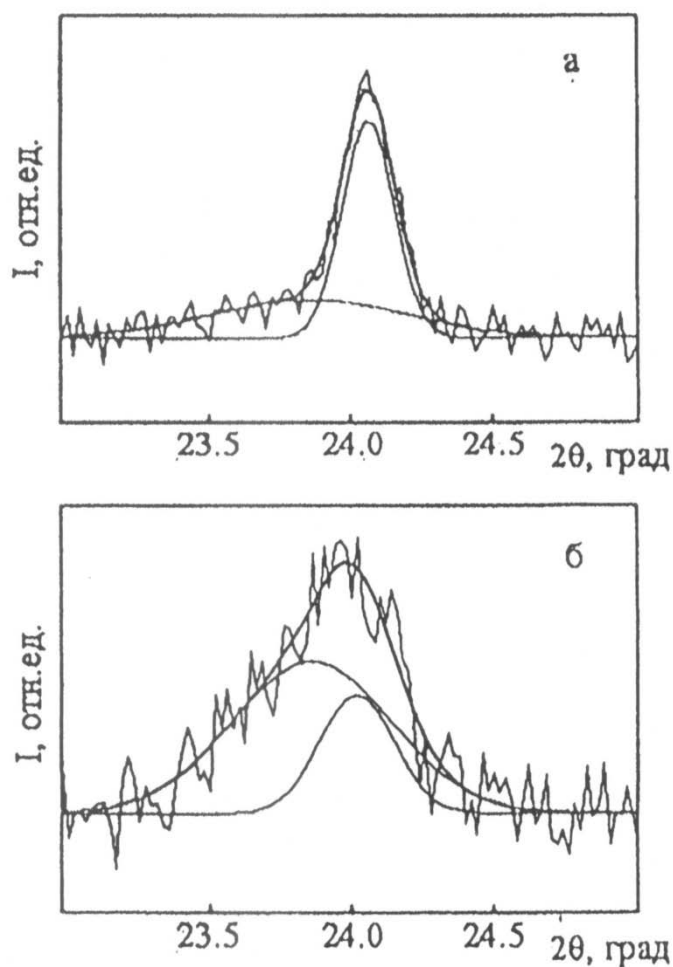


Рисунок 4.19. Аппроксимация экваториального дифракционного пика от кристаллографической плоскости (200) двумя симметричными гауссовскими кривыми в геле (а) и ксерогеле (б) СВМПЭ.

выми. Суммарная интенсивность симметричных кривых совпадала с экспериментальной. Угловое положение ($2\Theta_1$; $2\Theta_2$) и полуширина (β_1 ; β_2) полученных таким образом симметричных пиков приведены в таблице 4.3. Видно, что в отличие от β_1 и β_2 значения $2\Theta_1$ и $2\Theta_2$ при переходе гель→ксерогель практически не изменяются.

Таблица 4.3 Угловое положение (2Θ) и полуширина (β) дифракционных пиков от плоскости (200) в геле и ксерогеле СВМПЭ (в градусах)

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

Представленные в таблице 4.3 результаты были использованы для расчета межплоскостного расстояния и поперечных размеров соответствующих кристаллитов. Размерам от пика с большим углом дифракции присвоен индекс «1», а с меньшими «2».

Величина межплоскостного расстояния определяется, в соответствии с законом Вульфа-Брегга, угловым положением дифракционного пика на дифрактограмме

$$2d_i = n\lambda / \sin \Theta, \quad (4.3)$$

здесь i – число индивидуальных составляющих в пике; d – расстояние между последовательными идентичными атомными плоскостями; n – целое число, равное порядковому номеру плоскости (в нашем случае $n = 2$); λ – длина волны монохроматического излучения (0,154 нм).

Рассчитанные по формуле (4.3) межплоскостные расстояния (d_1 ; d_2), соответствующие угловому положению симметричных дифракционных пиков в геле и ксерогеле СВМПЭ, указаны в таблице 4.4. В этой же таблице приведены значения поперечных размеров (L_1 ; L_2) кристаллитов и их толщина (L_p), определенная с помощью метода низкочастотной спектроскопии КР.

Таблица 4.4 Некоторые параметры кристаллической фазы в геле и ксерогеле СВМПЭ

Образец	d_1 , нм	d_2 , нм	L_1 , нм	L_2 , нм	L_p , нм
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	$0,740 \pm 0,001$	$0,744 \pm 0,001$	$31 \pm 3,0$	$16,0 \pm 2,0$	$7,2 \pm 0,1$

Выясняется, что в восстановленных симметричных пиках геля и ксерогеля главному дифракционному пику (200) при $2\Theta_1 \simeq 24$ град. и $n = 2$ соответствует межплоскостное расстояние d_1 , размер которого (0,739-0,740 нм) практически совпадает с величиной 0,740 нм, характерной для параметра «а» неискаженной орторомбической ячейки линейного полиэтилена [402]. В то же время значение d_2 , рассчитанное для пика $2\Theta_2 = 23,84$ -23,85 град., состав-

ляет 0,743-0,744 нм. Часть элементарных ячеек кристаллической фазы геля и ксерогеля следует поэтому отнести к дефектным. Среди причин, способных влиять на искажение параметров ячейки отмечается возможность образования неправильных складок [44], различия во взаимодействии складчатых поверхностей [156; 403], разветвленность молекул полимера [44; 403] и другие. Необходимо, впрочем, подчеркнуть, что не зависимо от причин возникновения массовая доля неискаженных и дефектных ячеек пропорциональна площадям под соответствующими гауссовыми кривыми. Из сопоставления рисунков 4.19а и 4.19б видно, что доля дефектных ячеек в ксерогеле значительно выше, чем в геле.

Симметричные пики (рисунок 4.19), полученные разделением экспериментальных дифрактограмм геля и ксерогеля, отличаются не только угловым положением, но и шириной (размытостью), которая зависит, как известно [368; 404], от поперечного размера кристаллитов и дефектов кристаллической решетки. Полуширина дифракционного пика и поперечный размер кристаллита связаны между собой формулой Дебая-Шеррера (2.21). Рассчитанные по этой формуле поперечные размеры (L_1 , L_2) соответствующих кристаллитов в геле и ксерогеле СВМПЭ представлены в таблице 4.4. Видно, что поперечные размеры кристаллитов с неискаженными параметрами орторомбической ячейки значительно выше, чем с дефектными. Совместное рассмотрение данных таблицы 4.4 и рисунка 4.19 позволяет к тому же утверждать, что в ксерогеле поперечный размер L_1 неискаженных кристаллитов меньше, чем в геле (31 и 47 нм, соответственно), а их массовая доля существенно ниже. Все это означает, что в сравнении с гелем строение кристаллических узлов ксерогеля менее совершенно. Допустимо предположить, что процесс перехода гель→ксерогель сопровождается возникновением локальных растягивающих напряжений, что приводит к растрескиванию ламелярных кристаллитов с неполным разделением сломанных частей. Нарушение регулярной упаковки складок вдоль кромок частично разрушенных (надломленных) кристаллитов сопровождается увеличением интенсивности дифракции при $\theta <$

2Θ₁. Именно с таких позиций становится возможным объяснить различия в строении кристаллитов геля и ксерогеля СВМПЭ.

4.2.4. Анализ гелей и ксерогелей СВМПЭ методом ДСК

Информация о тепловом поведении гелей и ксерогелей СВМПЭ была получена с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данные о теплоте (ΔH), а также средних температурах плавления (T_m) и кристаллизации (T_c) гелей, приготовленных из охлажденных растворов СВМПЭ, которые отличались друг от друга значениями концентрации (C), видом растворителя и величиной молекулярной массы (M_v) используемого полимера, представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 Данные метода ДСК для гелей СВМПЭ при их нагревании и охлаждении со скоростью 10 °С/мин в зависимости от концентрации исходного раствора, вида растворителя и молекулярной массы используемого полимера

№ партии СВМПЭ	Растворитель	$M_v \cdot 10^{-6}$, г/моль	C, % масс.	Данные ДСК				
				Нагревание		Охлаждение		
				T_m , °С	ΔH_m , Дж/г	T_c , °С	ΔH_c , Дж/г	
396	декалин	2,2	1,0	90,6				
			2,0	90,6	8,12	72,0	-8,05	
396	п-ксилол	2,2	1,0	95,3				
			2,0	95,3	8,70	110,0	-8,50	
396	вазелиновое масло	2,2	0,15	114,4	0,33	101,8	-0,28	
			0,25	115,5	0,56	103,0	-0,54	
			1,0	117,3	3,33	104,6	-3,12	
			2,0	117,9	5,49	104,6	-5,31	
			2,5	117,9	5,79	104,6	-5,43	
396	декалин	2,2	1,5	90,6	6,65	70,5	-6,24	
399				4,3	90,5	6,44	72,3	-6,28
378				9,0	90,9	6,69	71,6	-6,39
396	вазелиновое масло	2,2	1,5	117,9	4,51	104,6	-4,37	
399				4,3	117,4	4,32	104,4	-4,13
378				9,0	117,9	4,46	104,9	-4,35

Примечание: ΔH_m , ΔH_c – теплота плавления и кристаллизации, соответственно.

Анализ данных, приведенных в таблице 4.5, показывает, что наиболее заметное влияние на температуру плавления и кристаллизации гелей оказывает вид растворителя СВМПЭ. Гели, полученные из 2%-ых растворов партии СВМПЭ № 396 ($M_v = 2,2 \cdot 10^6$ г/моль) в декалине, п-ксилоле и вазелиновом масле обнаруживают при нагревании эндотермические пики плавления, которые находятся при 90,6; 95,3 и 117,9 °С, соответственно. В процессе охлаждения системы структура геля восстанавливается. Экзотермические (кристаллизационные) эффекты наблюдаются в случае декалина, п-ксилола и вазелинового масла при 72; 110 и 104,6 °С. Полученные сведения указывают по-видимому на два обстоятельства. Во-первых, по отношению к СВМПЭ растворяющая способность декалина и п-ксилола более высокая, чем у вазелинового масла. Во-вторых, переход гель→раствор→гель следует рассматривать как термообратимый фазовый переход первого рода.

Влияние растворителя на тепловое поведение геля вызывает интерес и заслуживает более подробного рассмотрения. Термограммы плавления гелей, полученных из 2%-ых растворов полимера с $M_v = 2,2 \cdot 10^6$ в п-ксилоле и декалине, показаны на рисунке 4.20 (а, б). Охвачен широкий интервал температур: от -60 до 210 °С. Видно, что на кривой ДСК геля ПЭ/п-ксилол имеется три пика (рисунок 4.20а). Первый пик при температуре $T \simeq 22,6$ °С следует отнести к плавлению замороженного растворителя (п-ксилола), второй пик при $T \simeq 95,3$ °С к плавлению кристаллических узлов пространственной сетки геля, а третий пик при $T \simeq 193$ °С к кипению растворителя в растворе СВМПЭ. На термограмме геля ПЭ/декалин также присутствуют три эндотермических пика, которые являются к тому же бимодальными (рисунок 4.20б). Двойные пики отчетливо прослеживаются в области температур плавления и кипения растворителя, а также при плавлении кристаллитов полимерного каркаса геля (87,0; 90,6 °С). Бимодальность пиков вызвана, скорее всего, тем, что декалин является смесью двух изомеров (цис- и транс-декалина), которые отличаются температурами фазовых переходов. Известно [405], что цис-декалин плавится при -43 °С, а кипит при 195 °С, в то время

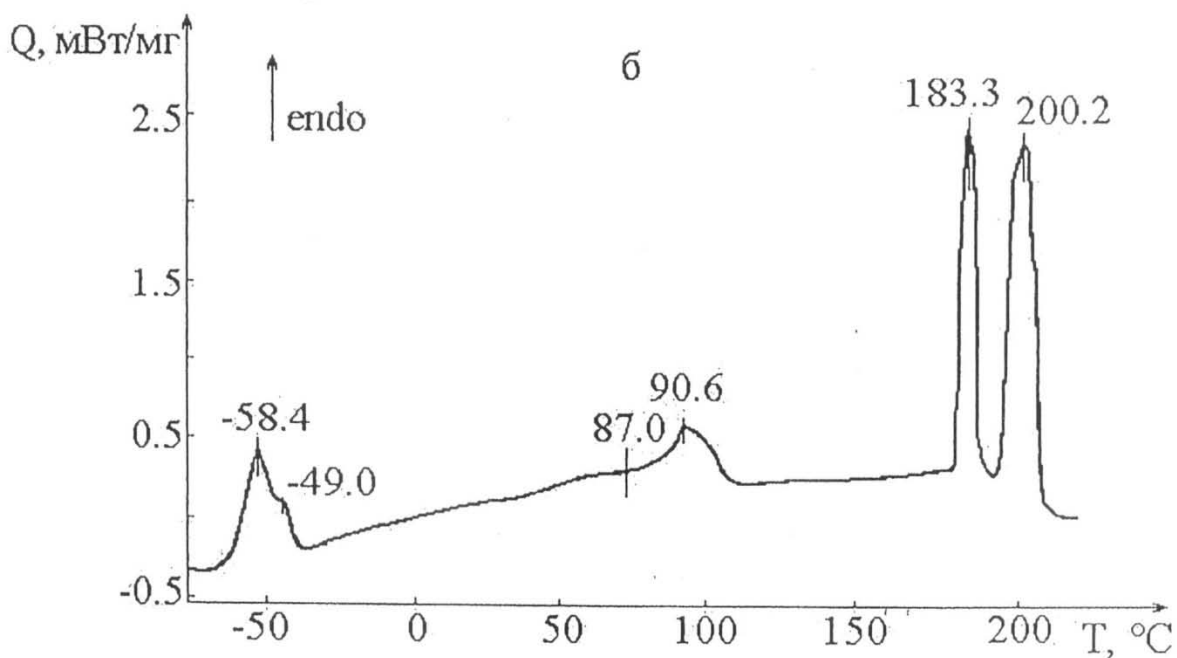
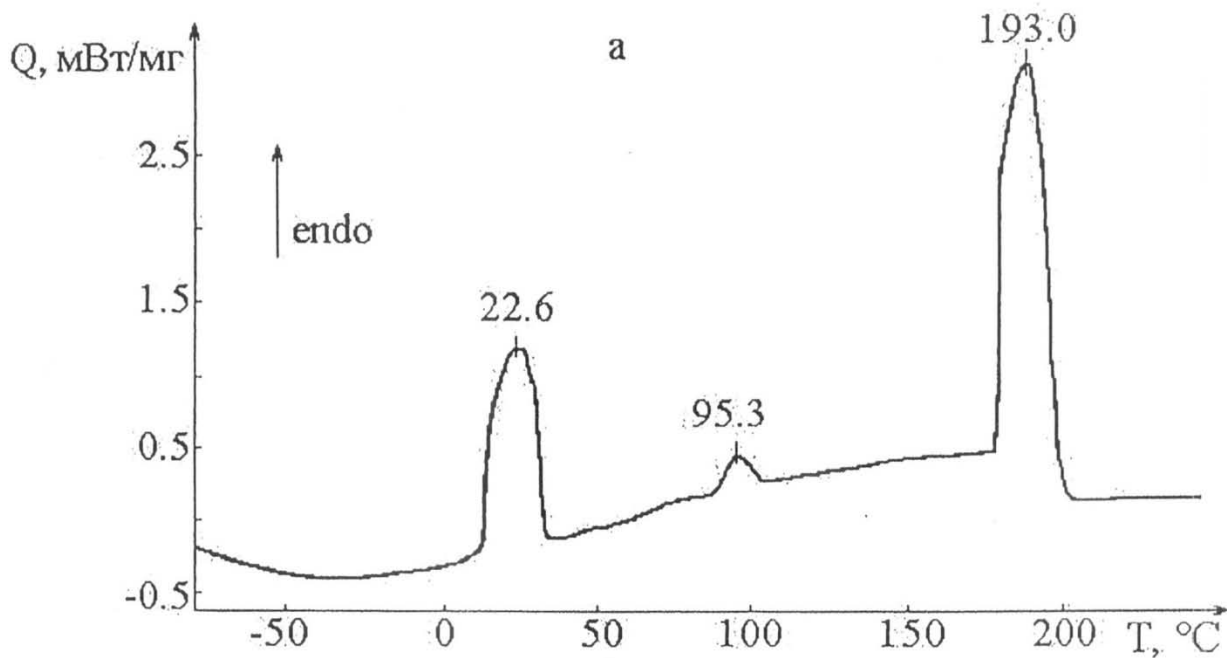


Рисунок 4.20. Кривые ДСК для гелей, полученных из 2%-х растворов СВМПЭ с $M_v = 2,2 \cdot 10^6$ г/моль в п-ксилоле (а) и декалине (б).

как транс-декалин плавится при -30 °С и кипит при 187 °С. Из сказанного вытекает, что любые даже незначительные вариации строения и термодинамических свойств молекул растворителя сказываются на температуре плавления геля. Заметен и обратный эффект. Установлено, что в присутствии полимера температуры фазовых переходов растворителя изменяются. Наиболее силь-

ные изменения происходят в системе ПЭ/п-ксилол. Обнаружено, в частности, что при наличии в растворе 2 % полимера температура кипения п-ксилола повышается от 138 до 193 °С, а температура плавления растет от 13,2 до 22,6 °С. В отличие от п-ксилола температура кипения декалина увеличивается в присутствии полимера весьма незначительно, а температура плавления даже снижается. Указанные обстоятельства свидетельствуют по-видимому о более сильном межмолекулярном взаимодействии СВМПЭ с п-ксилолом, чем с декалином. Что же касается системы ПЭ/вазелиновое масло, то ее изучение методом ДСК ограничено сравнительно узким промежутком температур (100-130 °С), в котором удастся наблюдать только плавление и повторное образование (при охлаждении) кристаллических узлов геля. Влияние полимера на температуры фазовых переходов растворителя обнаружить в этой системе не возможно. Дело в том, что вазелиновое масло при охлаждении не кристаллизуется, а его кипение в замкнутой капсуле ($T \approx 415$ °С) сопровождается термодеструкцией.

Тепловое поведение геля на основе ПЭ с $M_v = 2,2 \cdot 10^6$ и вазелинового масла в зависимости от концентрации полимера в исходном растворе демонстрируют рисунок 4.21 и таблица 4.5. Видно, что с ростом концентрации раствора температура и теплота плавления геля повышаются. Температура и теплота кристаллизации СВМПЭ в процессе охлаждения раствора также увеличиваются. Наиболее заметный рост указанных показателей происходит в интервале концентраций от 0,15 до 1,0 %. Сопоставление представленных результатов с другими данными таблицы 4.5 позволяет, впрочем отметить, что концентрация исходного раствора влияет на тепловое поведение геля слабее, чем тип выбранного растворителя. Примечательно также то, что при одинаковой концентрации раствора молекулярная масса полимера на тепловых свойствах геля практически не сказывается.

При рассмотрении влияния растворителей на процесс гелеобразования выявлено еще одно заслуживающее внимания обстоятельство. Из представленных в таблице 4.5 данных видно, что кристаллизация СВМПЭ из раст-

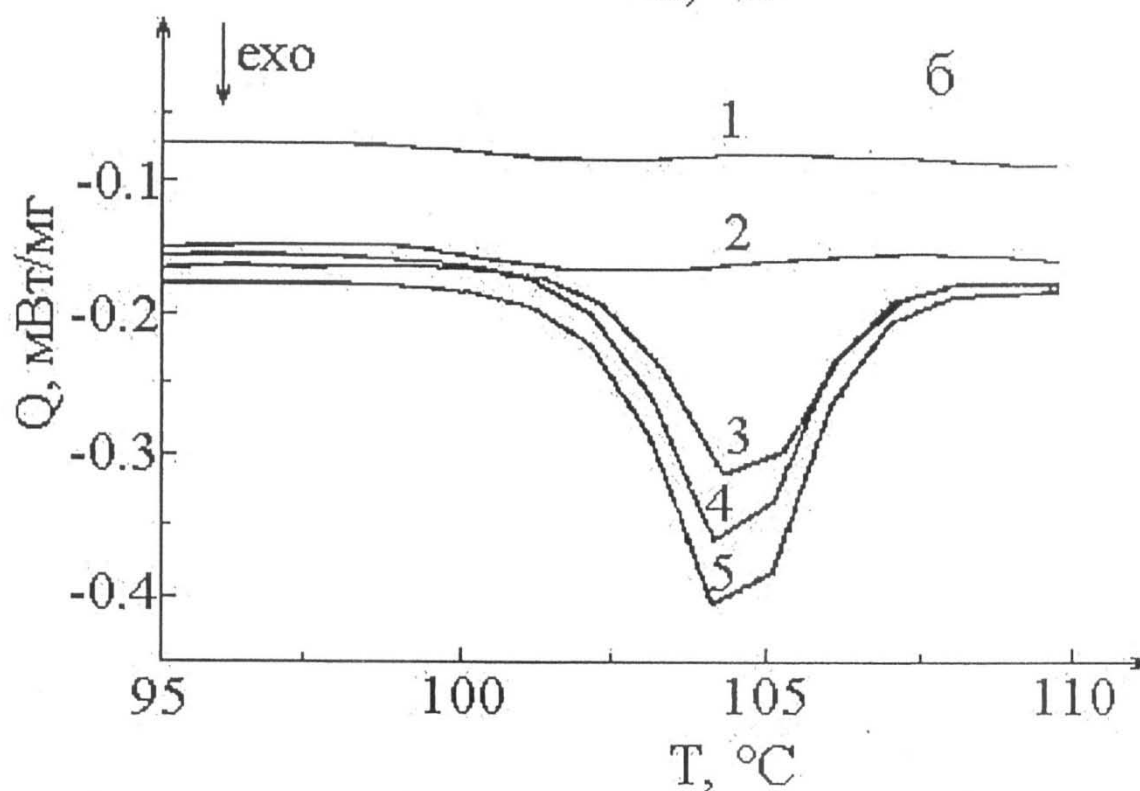
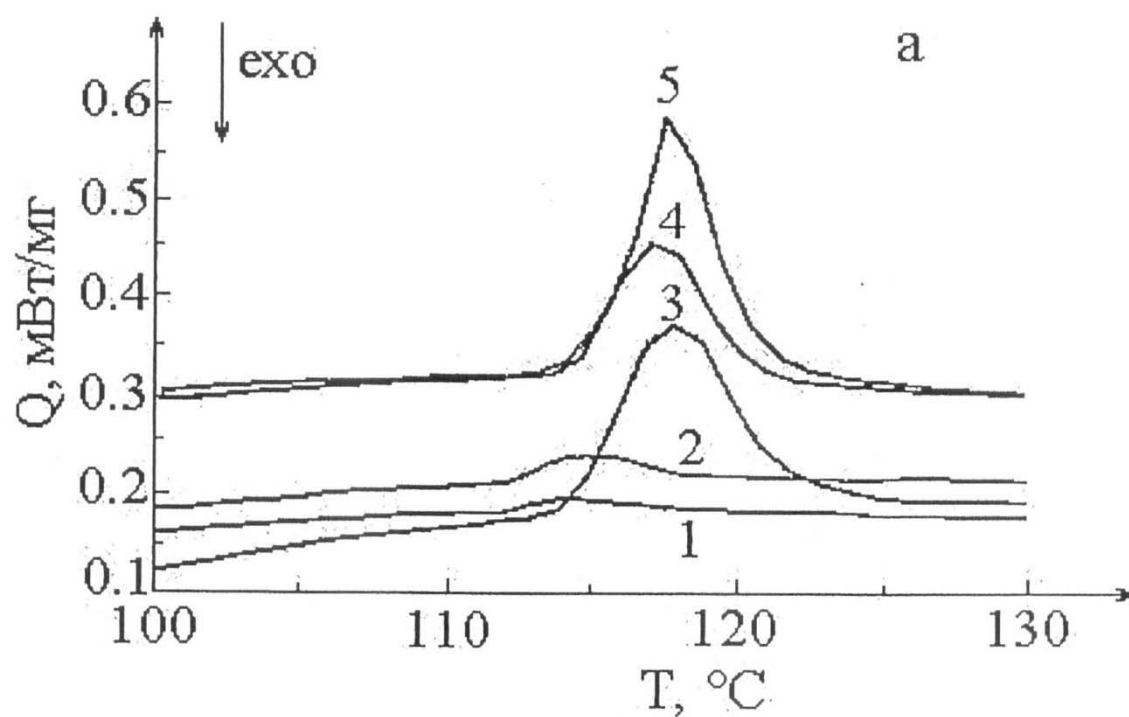


Рисунок 4.21. Кривые ДСК гелей на основе СВМПЭ с $M_v = 2,2 \cdot 10^6$ г/моль и вазелинового масла при нагревании (а) и охлаждении (б) в зависимости от концентрации раствора: 0,15% (1); 0,25% (2); 0,5% (3); 1,5% (4); 2,5% (5).

вора в п-ксилоле, происходит при более высокой температуре ($T_c \approx 110$ °C), чем в декалине ($T_c = 70,5-72,3$ °C) и вазелиновом масле ($T_c = 101,8-104,6$ °C). Между тем среди рассмотренных растворителей межмолекулярное взаимодействие ПЭ с п-ксилолом признано наиболее высоким. Поэтому правомернее было бы ожидать того, что температура кристаллизации СВМПЭ из раствора в п-ксилоле будет ниже, чем в случае использования других растворителей. Обнаруженное расхождение экспериментальных и прогнозируемых результатов находит следующее приемлемое, на наш взгляд, объяснение. В п-ксилоле формирование узлов геля происходит при температуре относительно близкой к температуре кипения растворителя (138 °C). В этих условиях в растворе происходит активное движение (конвекция), что интенсифицирует процесс образования зародышей кристаллитов, но препятствует их росту [214]. В случае декалина и вазелинового масла ситуация противоположная. Формирование узлов геля идет при отсутствии интенсивного микроброуновского движения (вдали от температуры кипения растворителя). Следовательно кристаллитам труднее возникнуть, но легче расти. Поэтому кристаллизационные эффекты проявляются не на стадии зародышеобразования, а на стадии роста кристаллитов, которой соответствует более низкая, чем у растворов СВМПЭ в п-ксилоле величина T_c . Причина отклонения температуры кристаллизации СВМПЭ из раствора в п-ксилоле в сторону высоких температур находит таким образом обоснование и не нарушает сложившегося представления о том, что переход раствор→гель определяется величиной межмолекулярного взаимодействия всех компонентов системы полимер–растворитель.

К сказанному добавим, что с термодинамической точки зрения все растворители СВМПЭ являются «плохими» [113]. Справедливость данного утверждения подтверждается, хотя бы тем, что по мере охлаждения горячего раствора ПЭ во всех случаях достигается температура (70-110 °C), при которой происходит распад гомогенной системы на две отдельные фазы: кристаллическую и аморфную. Вследствие этого главным при выборе растворителя

теля становится не термодинамическое средство с полимером, а целесообразность его практического применения. В сравнении с другими рассмотренными растворителями использование п-ксилола требует особых мер экологической и противопожарной безопасности [406]. Менее токсичный и летучий декалин весьма дорог. В то же время вазелиновое масло еще менее токсично и пожароопасно, чем декалин, а его стоимость гораздо ниже. Учитывая данные обстоятельства следует по-видимому признать, что для технологических целей применение вазелинового масла в качестве растворителя СВМПЭ выглядит наиболее предпочтительным.

Изучение гелей СВМПЭ методом ДСК имеет существенное ограничение, связанное с невозможностью точного определения их степени кристалличности (α). Причина в том, что гели, приготовленные из раствора с концентрацией СВМПЭ 2 % и менее, подвержены усадке, которая сопровождается неконтролируемым отжимом растворителя (синерезисом) и увеличением концентрации полимера в анализируемом образце. Значение

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{293 \cdot C} \cdot 100, \quad (4.4)$$

где ΔH_m – теплота плавления геля, Дж/г; C – массовая доля полимера в исходном растворе; 293 – энтальпия плавления равновесного совершенного кристалла ПЭ, Дж/г может оказаться весьма приближенным и даже недостоверным, превышающим во многих случаях 100 % (таблица 4.5). Подобные артефакты полностью исключены в случае анализа сухих образцов. Поэтому при исследовании структурных превращений гель-волокна в процессе ориентационного вытягивания предпочтительнее использовать не гели, а полученные на их основе ксерогели. Некоторые сведения о тепловом поведении ксерогелей СВМПЭ при их нагревании и охлаждении со скоростью 10 °С/мин приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 Данные метода ДСК для ксерогелей СВМПЭ при их нагревании и охлаждении

№ партии СВМПЭ	Растворитель	$M_v \cdot 10^{-6}$, г/моль	С, %	Данные ДСК					
				Нагревание			Охлаждение		
				T_m , °С	ΔH_m , Дж/г	α , %	T_c , °С	ΔH_c , Дж/г	α , %
396	п-ксилол	2,2	2,0	137,0	208,9	71,3	130,3	-115,2	39,3
396	декалин	2,2	2,0	138,2	218,1	74,4	131,1	-119,2	40,7
396	вазелиновое масло	2,2	2,0	138,4	217,7	74,3	130,7	-117,2	40,0
			3,0	138,1	216,2	73,8			
			3,5	137,5	213,3	72,8			
			4,0	137,4	213,9	73,0			
			5,0	136,5	208,6	71,2			
399	вазелиновое масло	4,3	2,0	138,6	215,9	73,7	129,7	-110,2	37,6
378	вазелиновое масло	9,0	2,0	139,8	221,7	75,7	131,3	-122,3	41,7

При сопоставлении результатов, представленных в таблице 4.6, с данными таблиц 3.12 и 4.5 выясняется, что степень кристалличности ксерогелей выше, чем у реакторных порошков СВМПЭ на основе которых они получены. В то же время ксерогели имеют в сравнении с порошками более низкую температуру плавления, а в сравнении с гелями более высокую. Приведенные в таблице 4.6 данные свидетельствуют также о том, что ксерогель, приготовленный из раствора СВМПЭ в п-ксилоле имеет несколько меньшие значения T_m и α , чем ксерогели, полученные из растворов той же концентрации в декалине и вазелиновом масле. Наиболее существенное влияние на температу-

ру плавления и степень кристалличности ксерогелей оказывает концентрация СВМПЭ в исходном растворе (рисунок 4.22).

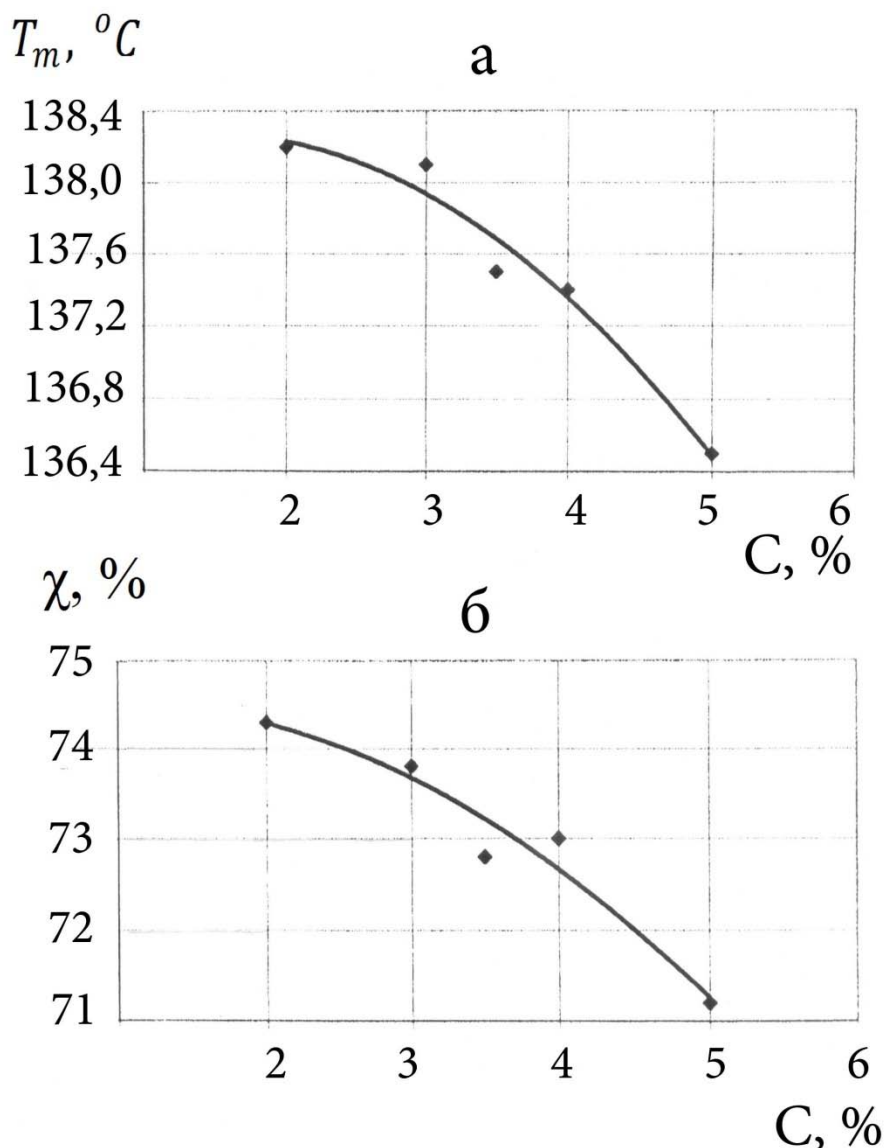


Рисунок 4.22. Зависимость температуры плавления (а) и степени кристалличности (б) ксерогеля, полученного из раствора СВМПЭ с $M_v = 2,2 \cdot 10^6$ г/моль в вазелиновом масле, от массовой концентрации полимера в растворе.

Из рисунка 4.22 видно, что по мере повышения концентрации значения T_m и χ постепенно снижаются. На основании работ [126; 128; 129] допустимо предположить, что с ростом концентрации полимера увеличивается перепутанность цепей в растворе. В результате доля молекулярных сегментов, способных участвовать в формировании складчатых кристаллитов, уменьшается, дефектность кристаллитов растет, а значения T_m и χ ксерогелей соответст-

венно падают. Какой либо определенной зависимости между тепловыми свойствами ксерогелей и молекулярной массой ПЭ обнаружить не удалось.

К сказанному добавим, что в отличие от гелей ксерогели СВМПЭ термообратимостью не обладают. После рекристаллизации их свойства не восстанавливаются. Экзотермический эффект кристаллизации (ΔH_c), наблюдаемый при охлаждении расплава, полученного нагреванием ксерогеля до 180°C (то есть до $T > T_m$), оказывается в 1,8-1,9 раз ниже, чем теплота плавления (ΔH_m) исходного образца (таблица 4.6).

4.2.5. Изучение некристаллических областей гель-сетки СВМПЭ методом реометрии

Согласно существующим представлениям неупорядоченная фаза полимера является местом сосредоточения различного рода дефектов (концов цепей, зацеплений...), которые отрицательно влияют на способность образца к многократному ориентационному вытягиванию и упрочнению. Изучение некристаллических областей гель-сетки СВМПЭ вызывает вследствие этого значительный научный и практический интерес.

Представляется, что некоторая часть достаточно сложных экспериментальных проблем, возникающих при изучении неупорядоченной фазы геля, может быть решена с помощью метода реометрии. Известно, что при динамических реологических испытаниях гели СВМПЭ ведут себя подобно сшитым эластомерным системам [407; 408]. Одной из основных характеристик пространственной сетки геля является параметр M_c – средняя молекулярная масса отрезков цепей, заключенных между двумя соседними кристаллическими узлами. Согласно кинетической теории высокоэластичности значение M_c может быть рассчитано по уравнению [278; 409]

$$M_c = (3RT \cdot \rho / G') \cdot 10^3, \quad (4.5)$$

где ρ – плотность геля, кг/м^3 ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К ; G' – динамический равновесный модуль упругости геля в области плато высокоэластичности, Па .

Контурная длина отрезков цепей между двумя соседними кристаллическими узлами определяется в этом случае по формуле

$$L_k = (M_c / 14) \cdot 0,154, \quad (4.6)$$

здесь 0,154 – длина одной С–С связи в молекуле ПЭ, нм; 14 – молекулярная масса группы CH_2 , г/моль.

Было показано [214], что L_k гелей, определенная с помощью метода реометрии, обнаруживает зависимость от концентрации полимера в исходном растворе и вида используемого растворителя. В то же время влияние молекулярной массы СВМПЭ на динамические реологические характеристики гелей до сих пор не изучено. Рассмотрение данного вопроса предпринято в настоящей работе.

Объектом исследования служили гели, приготовленные из 3%-ных растворов СВМПЭ в вазелиновом масле. Используемые партии полимера, полученные на основе титанмагниевого катализатора типа ТС, обладали высокой склонностью к волокнообразованию и отличались друг от друга значениями средневязкостной молекулярной массы, которая рассчитывалась по формуле: $M_v = 53700 \cdot [\eta]^{1,49}$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость СВМПЭ в декалине при 135 °С, дл/г. Реологические испытания гелей проводили на реометре RheoStress-1 с измерительной системой плоскость-плоскость в динамическом режиме. Все измерения осуществляли при малых (1%-ых) амплитудах деформирования и комнатной (25 °С) температуре, что предполагает подавление вероятности распада микроблочных кристаллических узлов геля на более мелкие мозаичные образования [184], способствуя в то же время распрямлению связывающих их отрезков цепей.

Установлено, что в диапазоне угловых скоростей сдвига 5-100 рад/с значения комплексного модуля упругости геля (G^*), динамического модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') находятся в области плато (рисунок 4.23). По равновесному значению динамического модуля упругости (модуля накопления высокоэластической деформации) G' была рассчитана с помощью уравнения (4.5) средняя молекулярная масса отрезков цепей (M_c) между

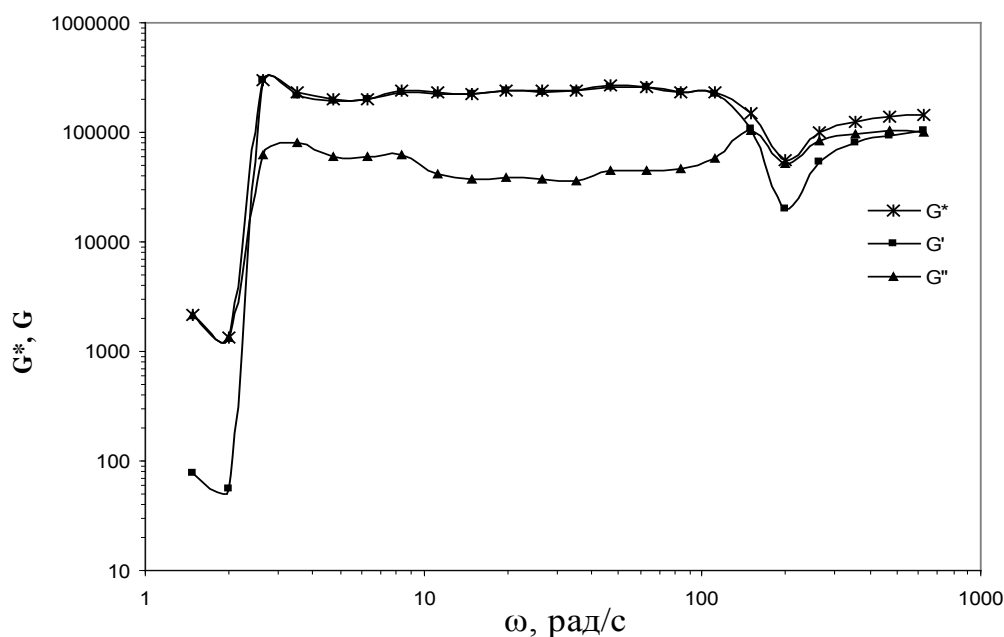


Рисунок 4.23. Зависимость комплексного модуля упругости (G^*); динамического модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') геля, полученного из 3% раствора СВМПЭ ($M_v = 3,04 \cdot 10^6$ г/моль) в вазелиновом масле от угловой скорости сдвига.

двумя соседними кристаллическими узлами геля. Соответствующие значения M_c для гелей, приготовленных из партий СВМПЭ с различной величиной молекулярной массы (M_v) приведены в таблице 4.7. Там же указаны значения некоторых других показателей, смысл которых станет ясен ниже.

Таблица 4.7 Средние значения M_c и других показателей гелей, приготовленных из 3%-ых растворов партий СВМПЭ с различной величиной молекулярной массы

№ партии СВМПЭ	$M_v \cdot 10^{-6}$, г/моль	G^* , кПа	G' , кПа	M_c , г/моль	M_v/M_s	$(1/M_c) \cdot 10^{-6}$	λ
385	1,26	244,5	241	28850	8,3	34,7	46,5
555	2,68	202	199	34920	17,6	28,6	38,8
551	3,04	180	178	39060	20,0	25,6	37,0
399	4,32	166,5	164,5	42270	28,4	23,7	30,5
449	6,62	105	101	68850	43,5	14,5	18,0

Из данных таблицы следует, что по мере роста M_v равновесная величина G' постепенно снижается, а M_c гелей увеличивается.

Рассмотрение полученных результатов позволяет предположить, что G' и M_c гелей зависят от плотности перепутывания макромолекул в исходном полуразбавленном растворе. Известно [123-125], что при концентрации полимера (C) выше критической в растворе СВМПЭ образуется сетка флуктуационных зацеплений. При этом в растворе средняя молекулярная масса участка цепи между соседними зацеплениями (M_s) связана с аналогичной величиной для расплава следующей формулой [128; 129]

$$M_s = 1900 / C^\alpha, \quad (4.7)$$

где $\alpha = 1,0-1,3$ (обычно принимается 1,25); 1900 – средняя молекулярная масса участка цепи между соседними флуктуационными зацеплениями в расплаве линейного ПЭ, г/моль.

При неизменной в условиях нашего эксперимента концентрации раствора ($C = 0,03$) величина M_s , определенная с помощью формулы (4.7), остается постоянной, равной 152000 г/моль. В то же время с повышением молекулярной массы СВМПЭ (M_v) число флуктуационных зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними (M_v/M_s) увеличивается (таблица 4.7). Примечательно, что G' гелей, измеренный в области плато высокоэластичности, и величина M_v/M_s в растворе связаны между собой в исследованном интервале значений линейным уравнением

$$G' = a - b (M_v/M_s), \quad (4.8)$$

график которого показан на рисунке 4.24а. Чем выше число флуктуационных зацеплений, приходящихся на одну макромолекулу в растворе, тем ниже равновесное значение G' геля.

Снижение G' происходит, согласно уравнению (4.5) в результате уменьшения густоты пространственной сетки геля $\nu = \rho/M_c$. При неизменной концентрации СВМПЭ в растворе плотность геля (ρ) остается постоянной, поэтому в настоящей работе густоту сетки характеризовали величиной $1/M_c$.

Так же как и G' величина $1/M_c$ обнаруживает линейную зависимость от M_v/M_s в растворе.

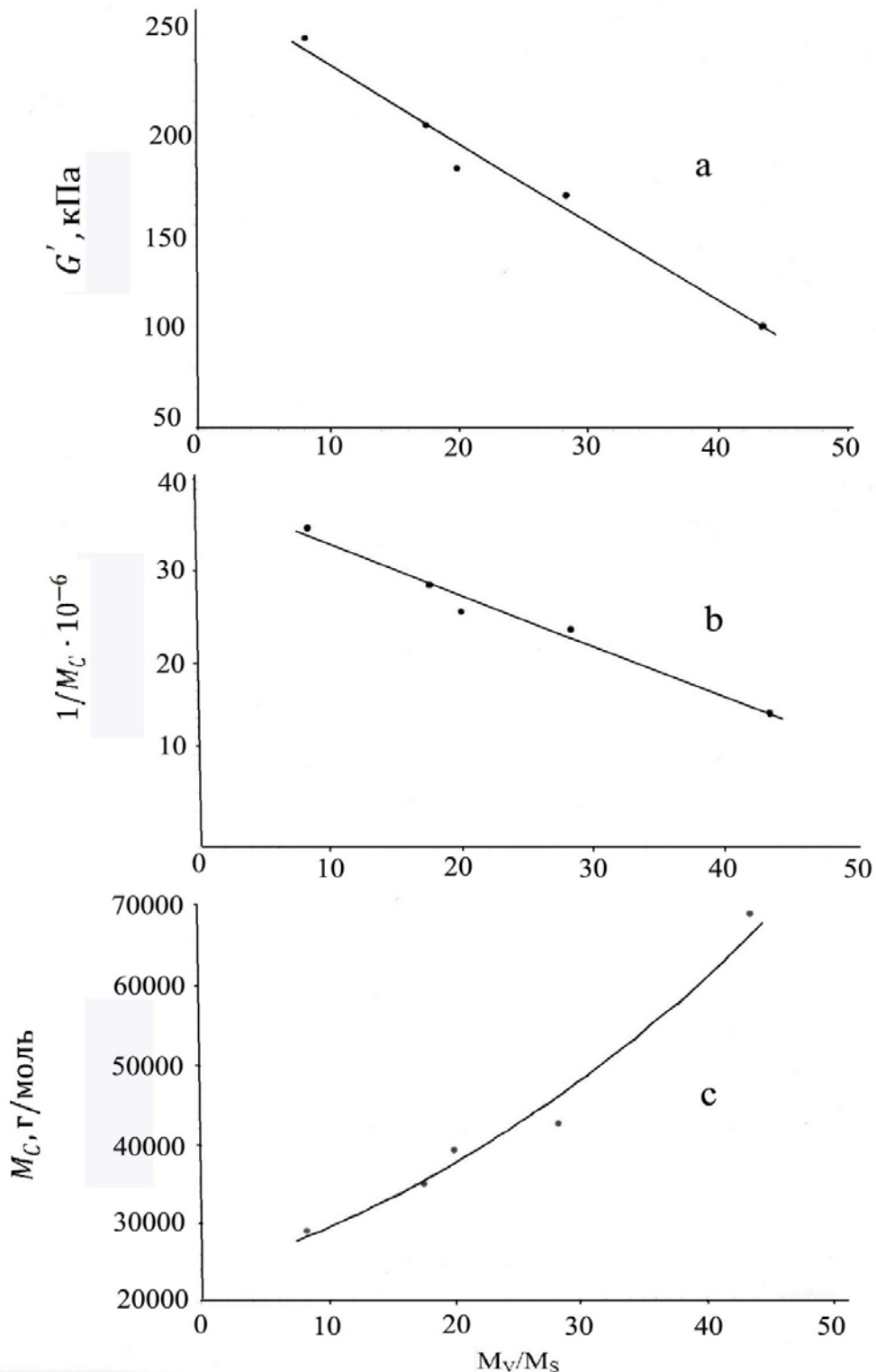


Рисунок 4.24. Зависимость динамического модуля упругости в области плато высокоэластичности (а), густоты пространственной сетки (б) и средней молекулярной массы отрезков цепей между двумя соседними кристаллическими узлами (с) гелей, приготовленных из 3% растворов СВМПЭ в вазелиновом масле, от числа флуктуационных зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними.

Из представленной на рисунке 4.24в зависимости, которая описывается уравнением

$$1/M_c = m - n (M_v / M_s) , \quad (4.9)$$

видно, что с ростом числа зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними густота пространственной сетки геля уменьшается. Средняя молекулярная масса отрезков цепей между двумя соседними кристаллическими узлами при этом повышается

$$M_c = 1 / [m - n (M_v / M_s)] . \quad (4.10)$$

Зависимость M_c геля от M_v/M_s раствора представлена на рисунке 4.24с.

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 4.24, обнаруживает интересное несоответствие между показателями раствора и геля. Кажется естественным, что рост зацеплений макромолекул в растворе (M_v/M_s) должен сопровождаться повышением равновесного модуля G' и густоты пространственной сетки геля $1/M_c$. Такой вывод следует, например, из данных работы [214]. В нашем случае ситуация прямо противоположная. Установлено к тому же, что M_v/M_s 3%-го раствора и $1/M_c$ геля по разному влияют на предельно допустимую (предразрывную) кратность ориентационного вытягивания (λ) сформированной гель-нити. Рост густоты сетки геля ($1/M_c$) приводит не к снижению, а к повышению λ (рисунок 4.25), в то время как зависимость λ от M_v/M_s раствора, показанная на рисунке 4.26, выглядит вполне адекватной (соответствующей теоретическим ожиданиям).

Необходимо отметить, что в области низких деформаций органических полимерных систем справедливость кинетической теории высокоэластичности многократно подтверждена путем сопоставления значений $\nu = \rho/M_c$, рассчитанных по уравнению (4.5) и найденных другими методами [278; 409]. Для гелей СВМПЭ основное положение теории, в частности линейная зависимость равновесного модуля G' от густоты сетки геля $\nu = 1/M_c$, также выполняется. Формула (4.7), использованная для расчета молекулярной массы участка цепи между соседними зацеплениями в растворе, выглядит вполне обоснованной [128; 129; 410]. Следовательно, причина того, что G' и $1/M_c$

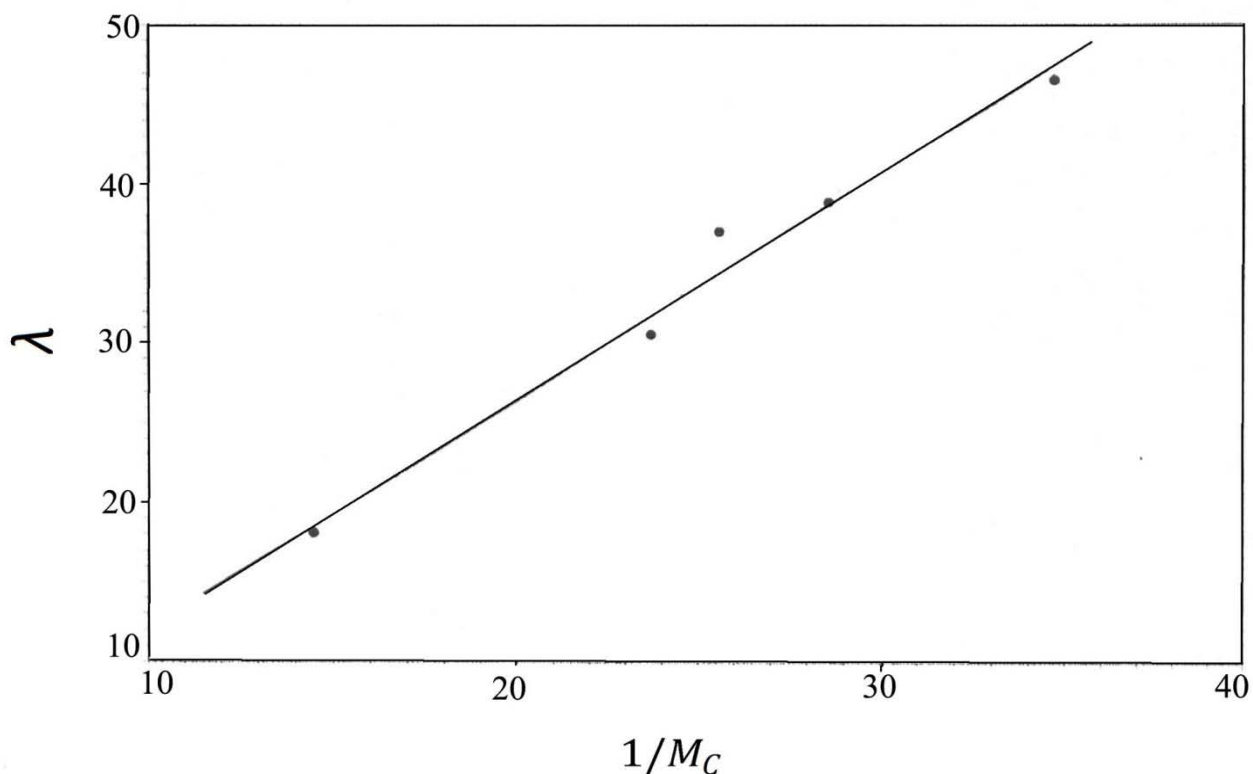


Рисунок 4.25. Зависимость предельной кратности ориентационного вытягивания гель-нити, сформованной из 3% раствора СВМПЭ в вазелиновом масле, от плотности пространственной сетки геля.

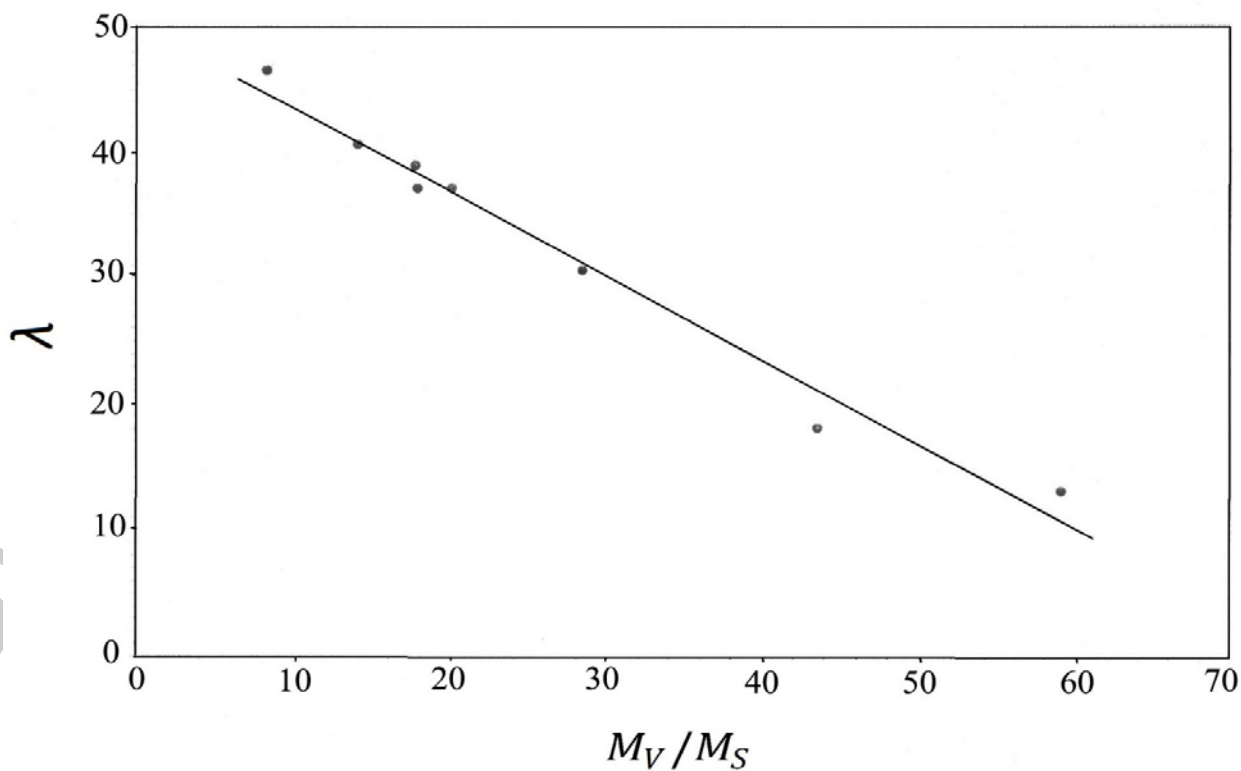


Рисунок 4.26. Зависимость предельной кратности ориентационного вытягивания гель-нити, сформованной из 3% раствора СВМПЭ в вазелиновом масле, от числа флуктуационных зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними.

гелей снижаются по мере увеличения M_v/M_s в растворе, а M_c повышается, по-видимому, не с отклонениями от теории, а с особенностями строения исследуемого объекта.

При обсуждении полученных результатов мы исходили из очевидной предпосылки о том, что влияние M_v/M_s на G' , $1/M_c$ и λ проявляется на стадии гелеобразования, то есть при кристаллизации СВМПЭ из охлажденного раствора. Согласно конфигурационной статистике макромолекул [411] цепи СВМПЭ имеют в исходном полуразбавленном растворе форму статистических клубков, диаметр которых при равных условиях приготовления и состояния раствора тем больше, чем выше молекулярная масса (контурная длина цепи) растворенного полимера. В результате теплового (броуновского) движения кинетические сегменты макромолекул стремятся распределиться по всему объему раствора равномерно. Вследствие этого клубки перекрываются, а формирующие их полимерные цепи образуют сетку флуктуационных зацеплений, узлами которой являются контакты между частично перепутанными макромолекулами. При одинаковой плотности молекулярных клубков средняя молекулярная масса участка цепи (M_s) между соседними флуктуационными зацеплениями остается постоянной. Отсюда следует, что в условиях настоящей работы, где концентрация раствора неизменна, число флуктуационных зацеплений каждой растворенной макромолекулы с соседними (M_v/M_s) определяется только концентрацией концов полимерных цепей в занимаемом раствором пространстве, то есть молекулярной массой полимера (M_v).

По аналогии с работой [126] допустимо предположить, что уже на начальных этапах кристаллизации СВМПЭ из раствора некоторая часть флуктуационных зацеплений макромолекул переходит в разряд «пойманных» зацеплений, которые выталкиваются вместе с концами макромолекул в аморфную фазу полимерного каркаса геля. Так как концы макромолекул «пойманных» зацеплений не образуют, то концентрация последних в геле должна быть по-видимому прямо пропорциональна M_v/M_s . Именно этим можно объ-

яснить линейное снижение предельно допустимой (предразрывной) кратности ориентационного вытягивания гель-нити по мере роста M_v/M_s в растворе (рисунок 4.26). Представляется [124; 172], что в процессе формирования ориентированной структуры «пойманные» зацепления макромолекул концентрируются в межфибриллярных аморфных прослойках и ограничивают развитие пластической составляющей деформации, то есть скольжение фибрилл относительно друг друга. Чем выше концентрация «пойманных» зацеплений в аморфной фазе полимерного каркаса геля (больше M_v/M_s в растворе), тем ниже величина пластической деформации и меньше общая кратность вытягивания гель-нити.

Для объяснения причин «неадекватной» зависимости G' и $1/M_c$ геля от M_v/M_s в растворе нами выдвинуты рабочие предположения, первое из которых сводится к тому, что 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. Вследствие перекрывания клубков полимерных цепей в охлаждаемом растворе каждая макромолекула СВМПЭ начинает кристаллизоваться (складываться) в плоскостях, принадлежащих впоследствии как одному, так и нескольким другим кристаллическим узлам геля. Основными элементами, из которых образуются плоские ленты, входящие в ламели кристаллических узлов, являются при этом участки цепей между «пойманными» зацеплениями [126; 129; 171]. В этом случае количество отрезков цепей, соединяющих кристаллические узлы геля, должно быть сопоставимо с числом плоских лент, формирующих ламели, то есть значительным. Отметим, что доля аморфной фазы в полимерном каркасе исследованных нами гелей составляет около 26 % от общей массы полимера. Ввиду насыщенности аморфной фазы разнонаправленными отрезками цепей, концы которых могут возвращаться в один и тот же или различные кристаллиты, возникновение между ними сетки физических зацеплений в виде длинных перекрывающихся-

ся петель выглядит вполне правдоподобным. Схожее мнение по обсуждаемому вопросу было высказано ранее Уехарой и др. [169].

Второе рабочее предположение допускает, что метод динамической реометрии воспринимает перекрывающиеся петли как отрезок одной непрерывной цепи. В условиях динамических реологических испытаний, реализованных в настоящей работе, общая величина высокоэластической деформации складывается из большого числа гош-транс конформационных переходов внутри отрезков цепей, соединяющих кристаллические узлы геля. Следует ожидать поэтому, что при одинаковой (1%-ой) амплитуде деформирования величина внешней энергии, расходуемой на распрямление отрезков цепей, связывающих через петли два соседних кристаллических узла, будет такой же как при распрямлении одного непрерывного отрезка цепи, молекулярная масса которого равна суммарной молекулярной массе участков цепи, формирующих петли.

Используя высказанные предположения становится возможным объяснить ход зависимостей, представленных на рисунках 4.24 и 4.25.

С ростом M_v/M_s в растворе количество петлеобразных «пойманных» зацеплений, сосредоточенных в аморфной фазе полимерного каркаса геля, повышается, что приводит, согласно принятой концепции, к увеличению M_c – средней молекулярной массы отрезков цепей, заключенных между двумя соседними кристаллическими узлами (рисунок 4.24с) и соответствующему снижению $1/M_c$ – густоты пространственной сетки геля (рисунок 4.24в). При этом чем ниже $1/M_c$ (больше количество «пойманных» зацеплений), тем меньше предельная кратность вытягивания сформованной гель-нити (рисунок 4.25).

Снижение G' геля по мере повышения M_v/M_s в растворе (рисунок 4.24а) также происходит вследствие роста M_c . При одинаковой величине абсолютной деформации (амплитуде деформирования) динамический модуль упругости в области плато линейно зависит от внешней силы, уравновешивающей силу энтропийной природы, которая стремится вернуть выпрямленные от-

резки цепей в равновесное состояние. В соответствии с молекулярной теорией каучукоподобной эластичности [157; 277] сила, действующая на фиксированные концы цепи, обратно пропорциональна числу статистических элементов (звеньев) цепи и расстоянию между фиксированными концами цепи. Идентичное заключение вытекает из модельных экспериментов, согласно которым сила, растягивающая короткую и длинную пружины на одну и ту же абсолютную величину тем меньше, чем больше продольный размер пружины. Правомерно поэтому утверждать, что величина равновесного значения G' будет тем ниже, чем выше суммарная молекулярная масса M_c (суммарная контурная длина L_k) отрезков цепей, связывающих через петли два соседних кристаллических узла геля. С ростом M_c и L_k , происходящим вследствие увеличения M_v/M_s , значение G' уменьшается. Такой же вывод следует из уравнения (4.5).

Проведенный анализ показывает, что рост числа флуктуационных зацеплений макромолекул в растворе (M_v/M_s), который ассоциируется с увеличением густоты пространственной сетки геля и повышением равновесного значения G' , приводит в действительности к увеличению M_c и снижению G' . При этом повышение M_v/M_s в растворе сопровождается ростом числа «пойманных» зацеплений в аморфной фазе геля, что отражается на предельной кратности вытягивания сформованной гель-нити. Управляя числом флуктуационных зацеплений каждой макромолекулы с соседними, посредством применения полимеров различной молекулярной массы или регулирования концентрации СВМПЭ в растворе, становится возможным направленно изменять кратность вытягивания гель-нити и упруго-прочностные показатели готового волокна.

На основании проведенных исследований строение гелей, полученных охлаждением полуразбавленных растворов СВМПЭ, можно представить в виде наполненной растворителем пространственной сетки, узлами которой являются пластинчатые (ламелярные) кристаллиты толщиной 3-5 нм и поперечными размерами 10-50 нм. Особенностью строения гелей, обладающих

способностью к многократному ориентационному вытягиванию, является наличие в составе их неупорядоченной фазы протяженных ВСЦ, которые повышают жесткость сцепления соседних пластинчатых кристаллитов друг с другом. Такие гели характеризуются бимодальной функцией распределения ВСЦ по длинам. В результате перехода гель→ксерогель образуется большое количество ламелярных кристаллитов, плоскости которых дефектны и имеют надломы. При этом в ксерогелях с бимодальной функцией распределения ВСЦ по длинам формируются кластеры, состоящих из большого числа компланарных кристаллитов. В отличие от гелей ксерогели СВМПЭ не являются термообратимыми. После рекристаллизации их свойства не восстанавливаются.

Неупорядоченная фаза гелей, полученных из равноконцентрированных растворов СВМПЭ различной ММ, содержит кроме концов цепей «пойманные» зацепления тех отрезков макромолекул, которые связывают кристаллические узлы в единое сетчатое образование. С ростом ММ полимера концентрация «пойманных» зацеплений увеличивается, что приводит к снижению предельной кратности вытягивания сформированной гель-нити.

ГЛАВА 5. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕЛЬ-ВОЛОКНА ИЗ СВМПЭ В ПРОЦЕССЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ТЕРМОВЫТЯГИВАНИЯ

Ориентационное термовытягивание гель-нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) сопровождается образованием фибриллярного материала, имеющего высокий уровень механических свойств. Визуализировать различные уровни фибриллярной морфологии в масштабе от микрон до атомных размеров удастся методом сканирующей зондовой микроскопии атомных сил [194; 195]. Обнаружены пучки фибрилл, микрофибриллы и нанофибриллы. При этом нанофибриллы с диаметром ~ 20 нм представляют собой основной (базовый) элемент фибриллярной морфологии, не подлежащий дальнейшей фибриллизации. Образование нанофибрилл происходит уже на начальном этапе вытягивания, когда в частично ориентированной гель-нити начинается процесс распада кристаллитов на складчатых цепях (ламелей), сопровождающийся возникновением множества статистически распределенных по образцу микрошлеек. Цепи, формирующие нанофибриллы, вытягиваются при этом из тонких окончаний ламелей.

Образованные из ламелей нанофибриллы обладают вначале далеким от совершенства строением. Вдоль их оси наблюдается регулярное чередование кристаллических и аморфных слоев. Механически слабыми местами в такой системе являются аморфные слои: число проходных отрезков макромолекул в сечении аморфных прослоек нанофибриллы значительно меньше, чем в кристаллите, кроме того, из-за неоднородности проходных цепей, связывающих соседние кристаллиты друг с другом, внешнюю нагрузку воспринимает только часть из них. Задача упрочнения сводится в первую очередь к росту упорядоченности системы: увеличению числа проходных цепей и уменьшению их неоднородности за счет выпрямления, то есть приближения строения аморфных прослоек к строению кристалла. Необходимо также повысить степень ориентации макромолекул вдоль оси растяжения и увеличить плотность

упаковки нанотрибрилл в более крупные образования. Рассмотрение этих важных в практическом отношении явлений, которые происходят в процессе ориентационного вытягивания гели-нити, предпринято в настоящей работе.

Термовытягивание гели-нити, сформированной из 3 % раствора СВМПЭ с $M_v = 4,3 \cdot 10^6$ г/моль, осуществляли в условиях экспериментальной установки при близком к оптимальному температурно-скоростном режиме растяжения вначале в среде растворителя полимера (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 термовытягивания, каждый из которых проводился при фиксированной температуре (T) и постоянной средней скорости деформации ($\dot{\epsilon}_{cp}$), приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 Упруго-прочностные показатели образцов нити на различных этапах ориентационного термовытягивания

№	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.

Для изучения строения нити на различных этапах термовытягивания применяли методы низкочастотной спектроскопии КР в области продольной акустической моды, поляризационной Фурье-ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах дифракции и ДСК.

5.1. Изучение роста длины выпрямленных сегментов цепей в гелях СВМПЭ с различными кратностями вытягивания методом низкочастотной спектроскопии КР

На основании КР спектров (рисунок 5.1) образцов нити, вытянутых при постоянной температуре (120°C) до различных значений кратности растяжения, были рассчитаны среднечисловые функции распределения выпрямленных сегментов цепей (ВСЦ) по длинам $F(L)$, вид которых показан на рисунке 5.2.

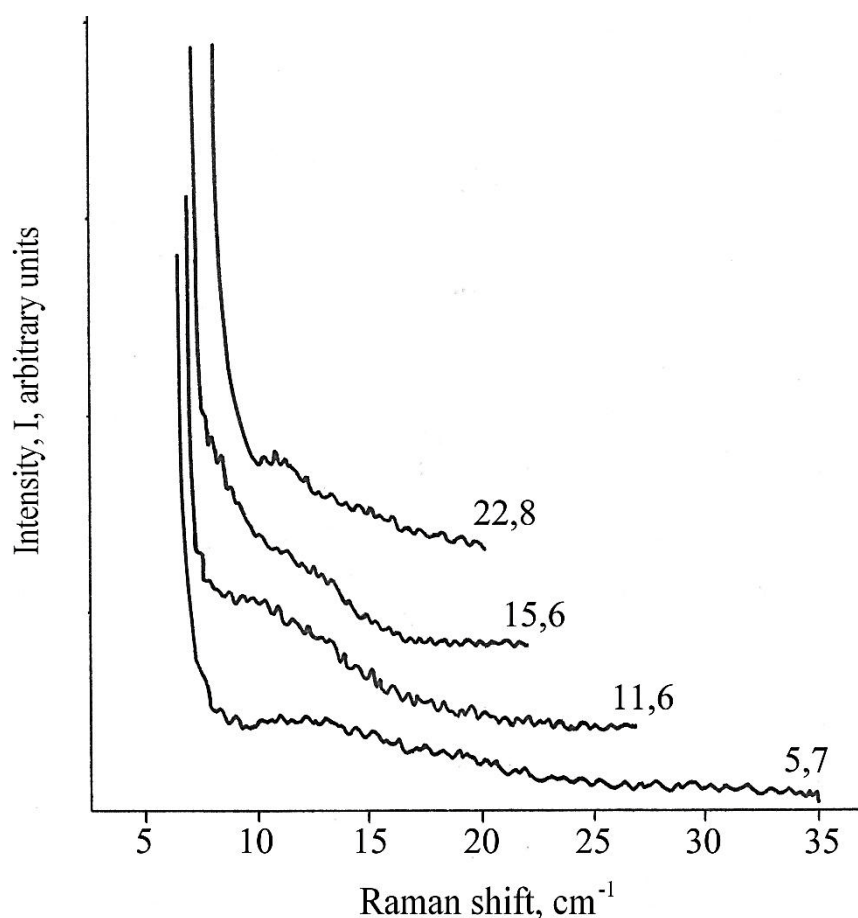


Рисунок 5.1. КР спектры образцов нити из СВМПЭ, вытянутых до кратности $\lambda=5,7$; $11,6$; $15,6$; $22,8$ при 120°C .

Положение максимума $F(L)$ в образце нити с низкой кратностью растяжения ($\lambda = 5,7$), соответствующей моменту возникновения начальной фибриллярной структуры, равно 16 нм (рисунок 5.2, а) и несколько превышает, как выяснилось, измеренную с помощью рентгеноструктурного анализа толщину кристаллитов в недеформированном, но нагретом до температуры вы-

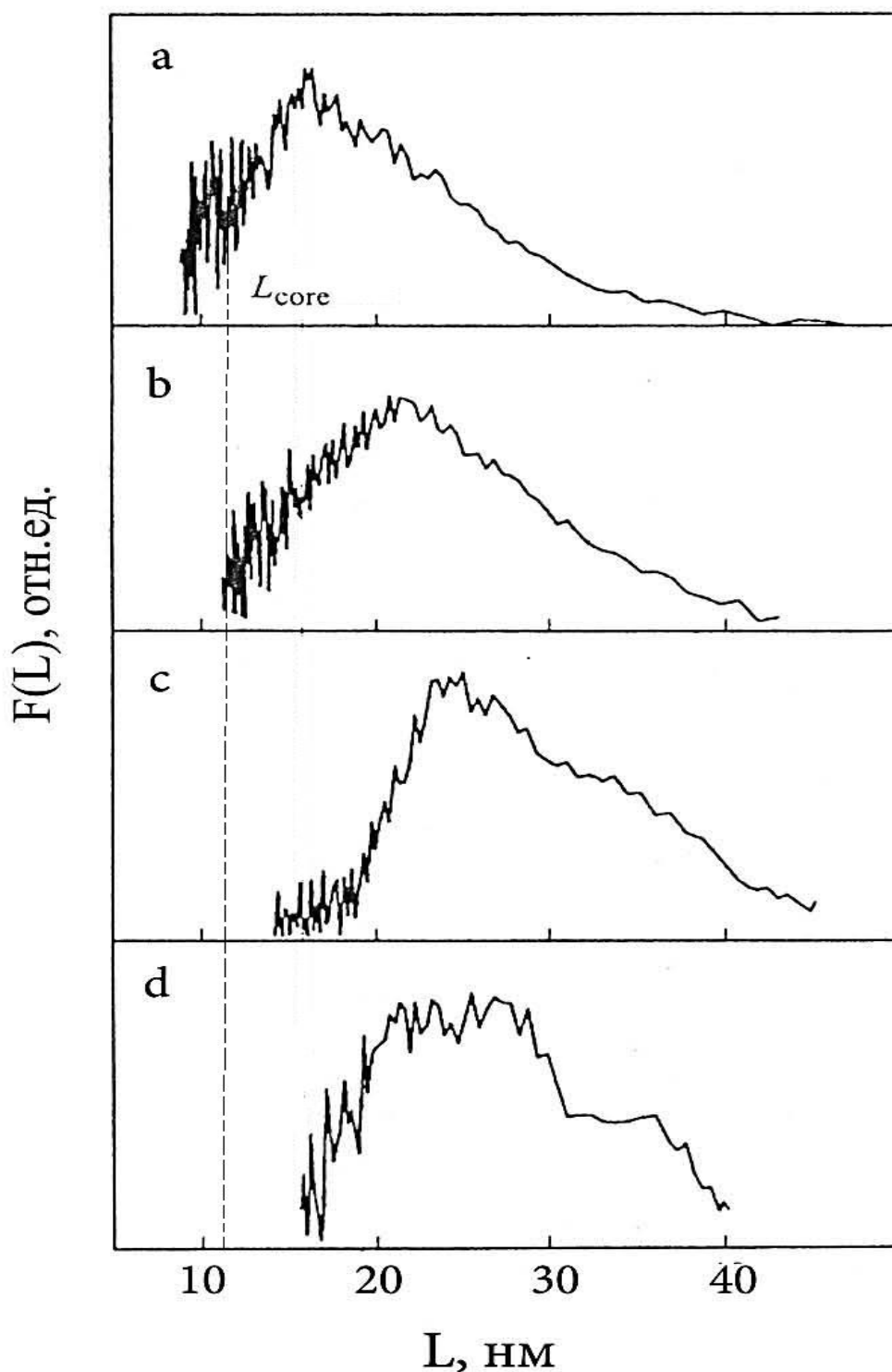


Рисунок 5.2. Функции распределения ВСЦ по длинам в образцах нити из СВМПЭ, вытянутых до кратности $\lambda=5,7$ (а) , 11,6 (b), 15,6 (c), 22,8 (d) при 120°C .

тягивания (120°C) образце ($L_{002} = 12$ нм). По мере роста кратности вытягивания нити протяженность ВСЦ постепенно увеличивается, а максимум функции $F(L)$ сдвигается в правую от исходного положения сторону (рисунок 5.2,

b-d). Так как при постоянной температуре толщина (длина складки) кристаллитов изменяться не может, то сдвиг максимума $F(L)$ к высоким значениям L может быть обусловлен только выпрямлением цепей на концах (торцах) кристаллитов под действием внешней растягивающей силы. Различными методами показано [412; 413], что в этом случае на границе раздела между кристаллическими и стабильно аморфными областями фибрилл формируется переходная зона – так называемая, жесткая аморфная фаза, заполненная как выпрямленными, так и свернутыми сегментами цепей (рисунок 5.3).

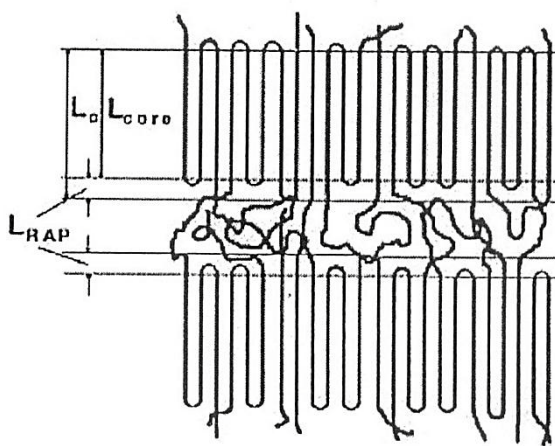


Рисунок. 5.3. Модель жесткой аморфной фазы (низкоориентированное волокно).

Локализация жесткой аморфной фазы рядом с торцами кристаллитов наблюдалась нами в экспериментах с релаксацией изометрических напряжений в вытянутой нити [414]. Данный эффект объясняется термодинамической выгодой формирования крупных, частично упорядоченных структурных единиц вопреки случайно (статистически) рассеянным в аморфной фазе ВСЦ. Входящие в состав жесткой аморфной фазы ВСЦ оказываются встроенными в кристаллиты вытянутой нити. Из сказанного следует, что после прохождения шейки и возникновения фибриллярной структуры ($\lambda \geq 5,7$) максимум функции $F(L)$, соответствующий эффективному продольному размеру кристаллитов (L_c) представляет собой сумму толщины ядра кристаллита (L_{core}) и отрезков ВСЦ (L_{rap}), формирующих жесткую аморфную фазу

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

Процесс формирования жесткой аморфной фазы, отражающий переход соединяющих соседние кристаллиты молекулярных сегментов из свернутой конформации в более выпрямленную, показан на рисунке 5.4. Видно, что с ростом кратности вытягивания протяженность жесткой аморфной фазы существенно увеличивается. Наиболее интенсивно указанное превращение происходит при $\lambda < 15,6$.

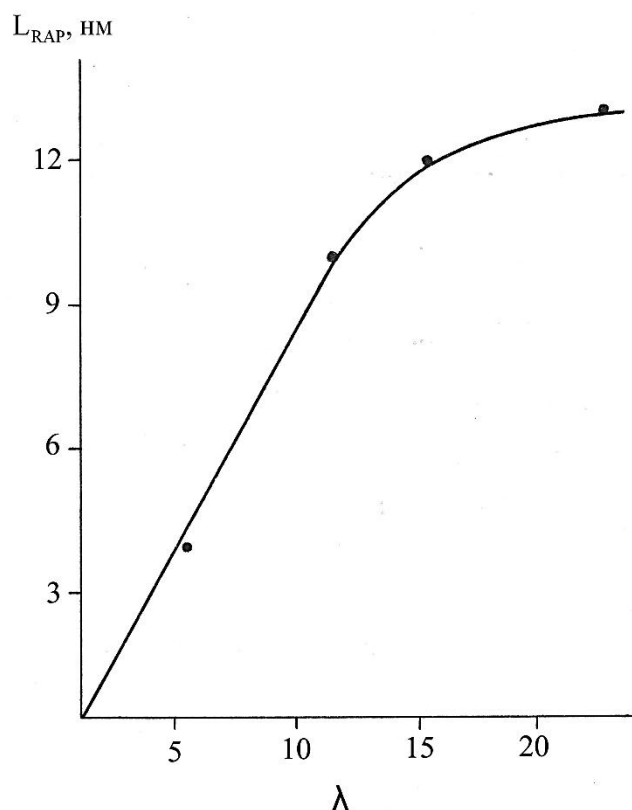


Рисунок. 5.4. Рост длины жесткой аморфной фазы по мере увеличения кратности вытягивания нити из СВМПЭ при 120°C .

Дальнейшее вытягивание нити до кратности $\lambda > 15,6$ приводит к качественному изменению ее строения. При $\lambda = 22,8$ функция $F(L)$ становится бимодальной (рисунок 5.2, d). Положение второго максимума соответствует ВСЦ, протяженность которых (37 нм) примерно в три раза превышает длину складки исходного ($\lambda = 1$) кристаллического ядра ($L_{002} = 12$ нм). Это обстоятельство свидетельствует, по-видимому, о появлении транс-последовательностей цепей, проходящих без искажений через два разделенных аморфной прослойкой кристаллита, то есть о возникновении отрезков проходных цепей одинаковой длины [415]. Суммарное количество ВСЦ, включенных в

состав равнодлинных проходных цепей, скрепляющих и соединяющих соседние кристаллиты наночибрилл друг с другом, составляет при $\lambda = 22,8$ около 25 %. Вполне очевидно, что появление столь большого числа протяженных ВСЦ обеспечивает когерентное расположение соседних кристаллитов в наночибриллах вытянутой нити.

Рост протяженности ВСЦ и жесткой аморфной фазы (L_{rap}) сопровождается увеличением прочности (σ_p) и модуля упругости (E) нити (рисунок 5.5). Характерный восходящий изгиб на графиках зависимостей $E(L_{rap})$ и $\sigma_p(L_{rap})$ отвечает при этом появлению ВСЦ с $L > 3 L_{core}$.

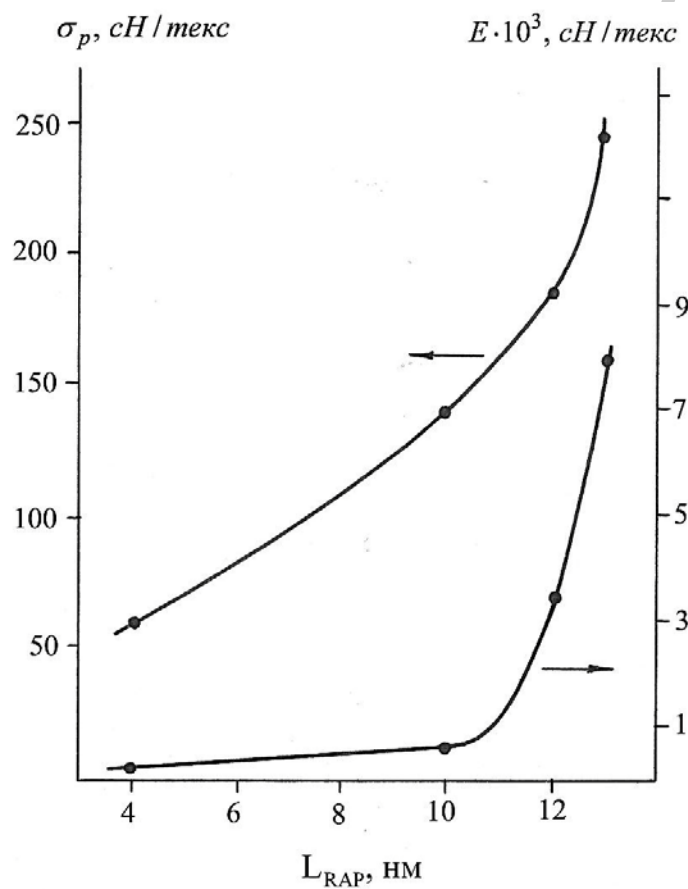


Рисунок 5.5. Влияние протяженности жесткой аморфной фазы (L_{rap}) на прочность (σ_p) и модуль упругости (E) нити из СВМПЭ.

Значительного повышения уровня упруго-прочностных показателей удастся достигнуть при повышении кратности вытягивания нити до $\lambda = 41-85$ (таблица 5.1). Длина ВСЦ должна при этом, по-видимому, существенно увеличиться. В то же время обнаружить ВСЦ с $L \geq 60$ нм достаточно сложно. Оказывается, что даже при наличии в Раман-спектрометре тройного моно-

хроматора область частот продольной акустической моды ниже $3\text{-}5\text{ см}^{-1}$, отвечающая длине ВСЦ от 60 до 100 нм, расположена слишком близко от центральной линии спектра и перекрывается рэлеевским рассеянием. Возможность получения достоверных результатов о распределении длин ВСЦ с $L \geq 60$ нм по этой причине затруднена. Данное обстоятельство не позволяет использовать метод низкочастотной КР спектроскопии для изучения строения нити с высокой кратностью растяжения.

5.2. Изучение конформационного состава и степени ориентации конформеров в гель-нитях СВМПЭ с различными кратностями вытягивания методом поляризационной Фурье-ИК спектроскопии

Поляризационные ИК спектры нитей СВМПЭ с кратностями вытягивания 1,7 и 81,0 в диапазоне $2880\text{-}600\text{ см}^{-1}$ показаны на рисунке 5.6, а отдельные структурно-чувствительные области спектров на рисунке 5.7. Из приведенных ИК спектров видно, что некоторые полосы поглощения в образце высокоориентированной нити ($\lambda = 81,0$) являются сильно поляризованными. Это особенно заметно на так называемой полосе «кристалличности» (730 см^{-1}). С ростом кратности вытягивания исследуемых образцов указанная полоса поглощения становится более интенсивной, что является признаком увеличения содержания транс(T_m)-сегментов как в кристаллических, так и в аморфных участках полимерных цепей. Необходимо также отметить, что в высокоориентированной нити содержание свернутых GG и GTG-конформеров незначительное, на что указывает низкая интенсивность ИК полос поглощения на частотах 1350 и 1370 см^{-1} .

Об относительном содержании выпрямленных и свернутых конформеров в образцах нити с различной кратностью ориентационного термовытягивания судили по изменению значения D/D_0 , где D – оптическая плотность конформационно-чувствительной полосы поглощения, D_0 – оптическая плотность полосы стандарта. Графики соответствующих зависимостей представлены на рисунке 5.8.

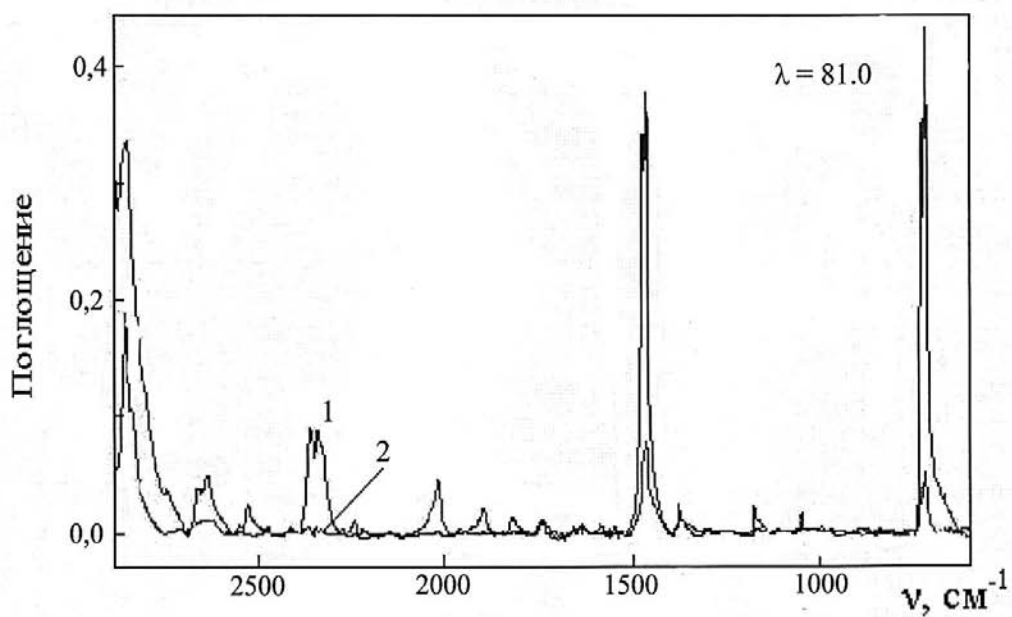
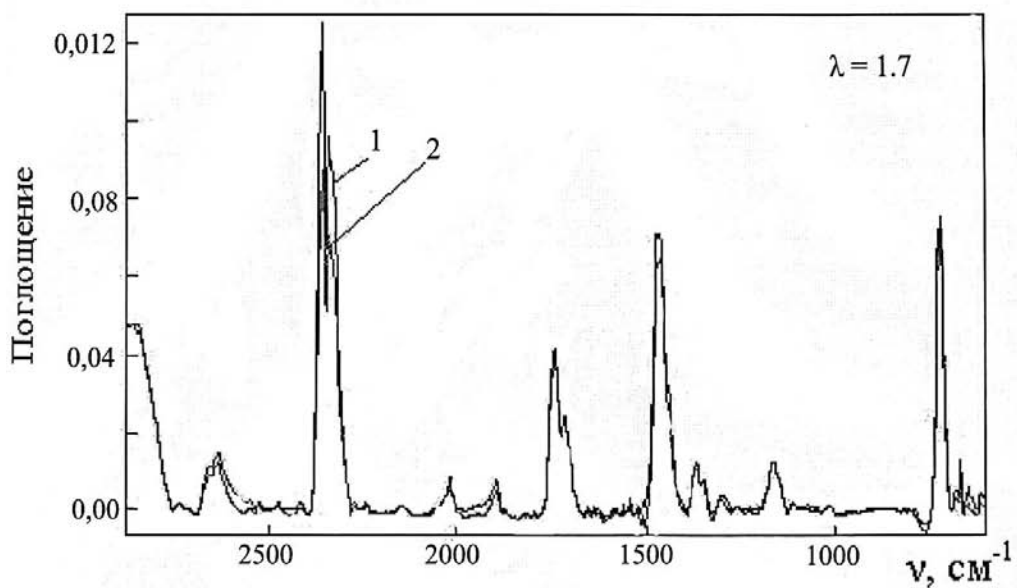


Рисунок. 5.6. ИК спектры волокон СВМПЭ с различной кратностью вытягивания λ при параллельной (1) и перпендикулярной (2) поляризации света.

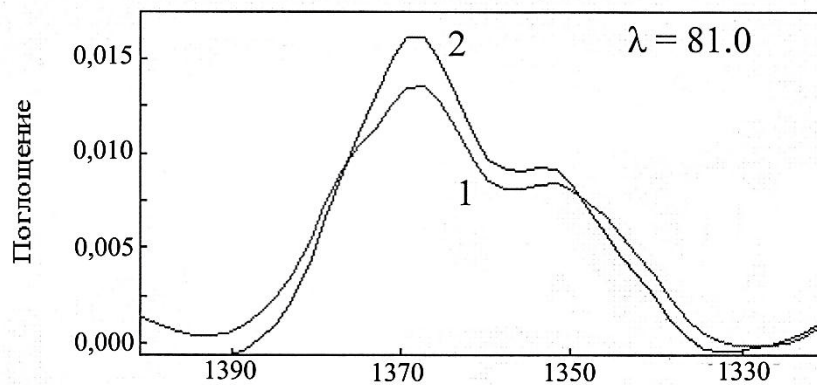
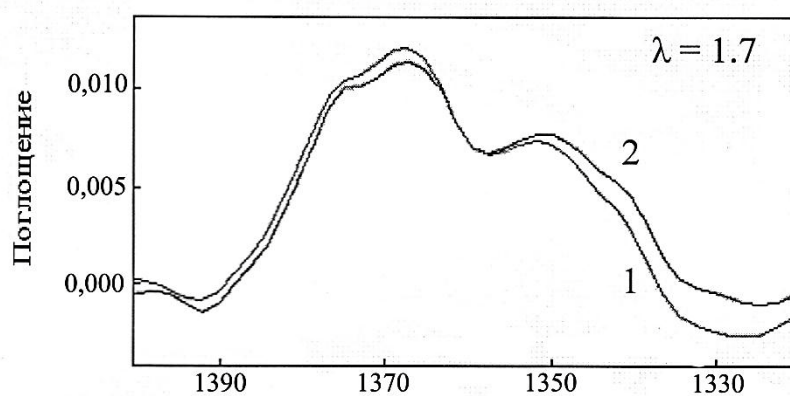
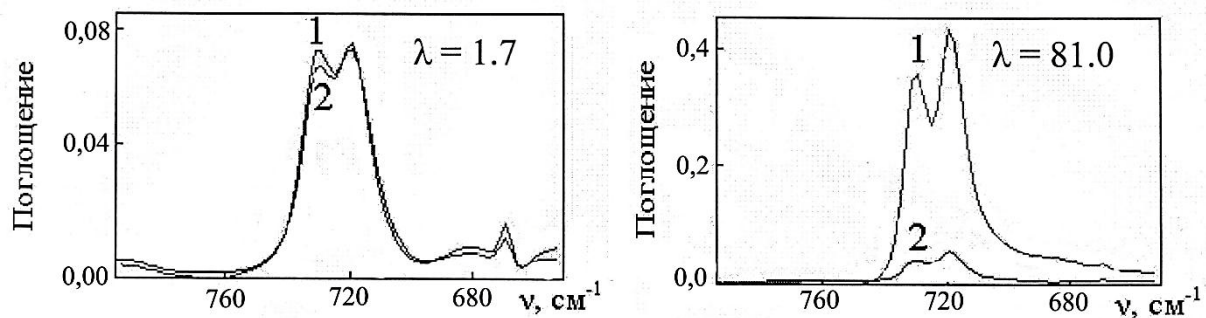


Рисунок. 5.7. Структурно-чувствительные области ИК спектра волокна СВМПЭ с начальной ($\lambda=1,7$) и конечной ($\lambda=81,0$) кратностями вытягивания: 1 – параллельная поляризация; 2 – перпендикулярная поляризация.

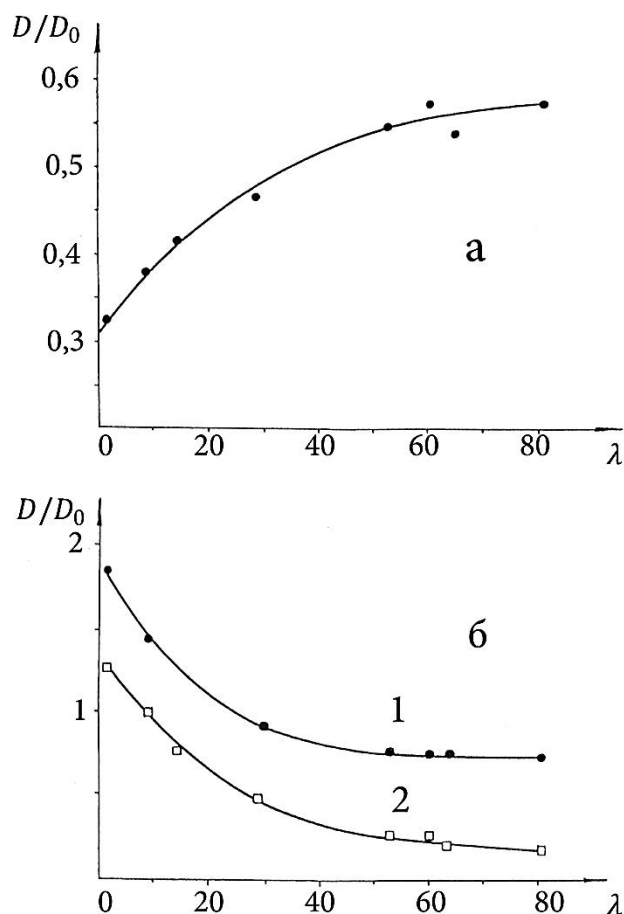


Рисунок. 5.8. Зависимость относительного содержания Т-конформеров при 730 cm^{-1} (а), GTG-конформеров при 1370 cm^{-1} (б, 1) и GG-конформеров при 1350 cm^{-1} (б, 2) от кратности вытягивания ПЭ нити.

Видно, что с ростом кратности вытягивания относительное содержание T_m -конформеров, сосредоточенных в кристаллических областях нанопибрилл, постепенно увеличивается (рисунок 5.8, а), в то время как концентрация свернутых GG и GTG-конформеров в аморфной фазе монотонно снижается (рисунок 5.8, б). Полученный результат указывает на то, что ориентационное вытягивание нити из СВМПЭ сопровождается переходом свернутых конформеров в выпрямленные.

Степень молекулярной ориентации $\langle \cos^2\Theta \rangle$ выпрямленных (T_m) и свернутых (GTG) поворотных изомеров определяли в образцах нити с различной кратностью вытягивания (λ) по величине ИК дихроизма (формулы 2.19; 2.20). Зависимости степени ориентации T_m - и GTG-конформеров от величины λ показаны на рисунке 5.9. Видно, что эффективный рост ориента-

ции T_m -конформеров, принадлежащих кристаллической области полимера, происходит уже на начальных этапах растяжения (до $\lambda \approx 15$) и при дальнейшем вытягивании до $\lambda = 80$ увеличивается незначительно. Значительно слабее чем выпрямленные повышают свою ориентацию свернутые GTG-конформеры в аморфных областях.

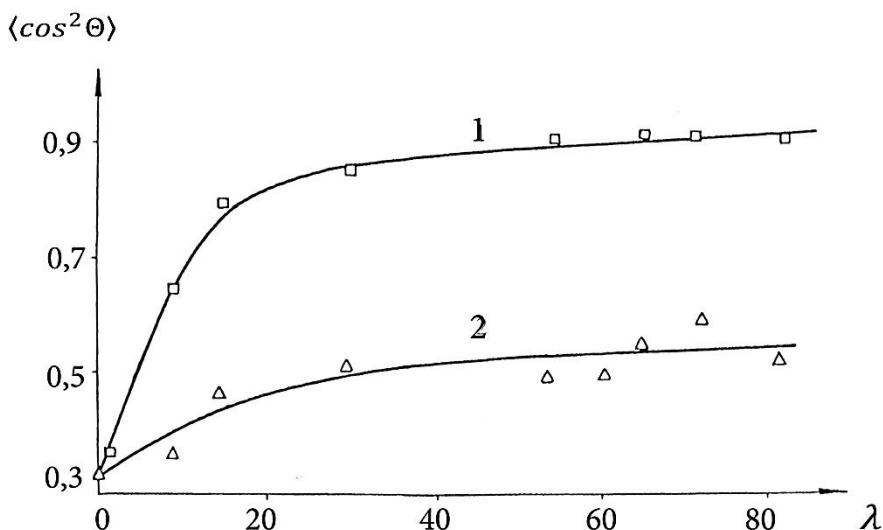
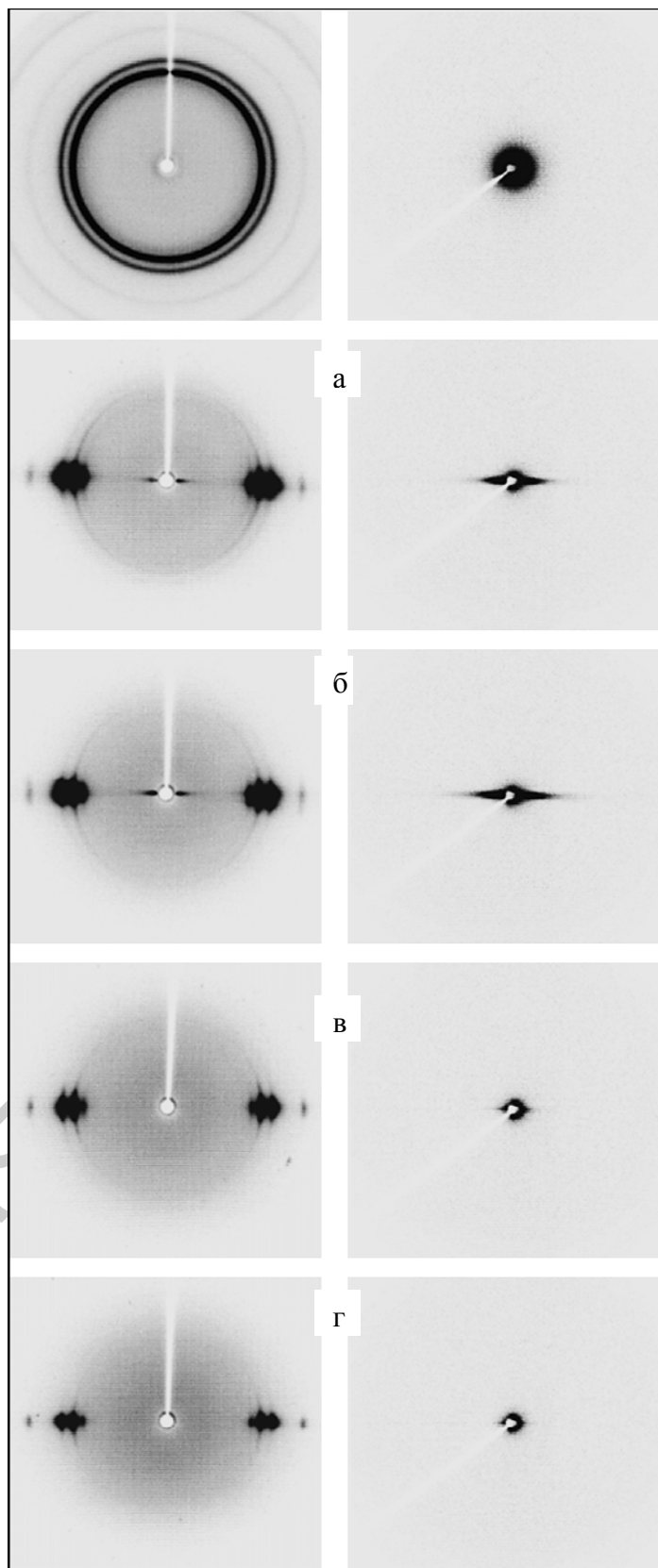


Рисунок. 5.9. Зависимость степени ориентации конформеров от кратности вытягивания ПЭ нити (1 – T при 730 см^{-1} , 2 – GTG при 1370 см^{-1}).

5.3. Изучение строения гель-нитей СВМПЭ с различными кратностями вытягивания методами рентгеноструктурного анализа

Обогащение конформационного состава макромолекул СВМПЭ выпрямленными сегментами цепей приводит к изменению надмолекулярного строения нити.

Анализ аморфно-кристаллического строения образцов нити с различной кратностью вытягивания ($1,9 \leq \lambda \leq 85,7$) проводили с помощью рентгеновского фотометода в больших и малых углах дифракции. Вид соответствующих фоторентгенограмм показан на рисунке 5.10. При низких кратностях вытягивания, до момента шейкообразования и формирования нанофибрилл ($\lambda < 5$), материал остается изотропным. На фоторентгенограмме нити с $\lambda = 1,9$, зарегистрированной в больших углах дифракции (рисунок 5.10, а), наблюдается равномерное распределение интенсивностей по дебаевским кольцам с типичной для кристаллической фазы ПЭ орторомбической решеткой.



д

Рисунок. 5.10. Фоторентгенограммы нитей ПЭ, зарегистрированные в больших и малых углах дифракции, для образцов с кратностью вытягивания: 1,9 (а); 18,4 (б); 31,4 (в); 41,4 (г); 85,7 (д).

В области средних величин кратности вытягивания ($18,4 \leq \lambda \leq 31,4$) картина рассеяния резко меняется и становится типичной для полимерной системы с наличием хорошо выраженной С-осевой текстуры (рисунок 5.10, б-в). На экваторе фоторентгенограммы появляются сравнительно узкие рефлексы (110) и (200), отвечающие рассеянию от высокоориентированной фракции полимера. Необходимо, впрочем, отметить, что помимо высокоориентированной фракции макромолекул, сосредоточенной в кристаллических ядрах нанофибрилл, в нити из СВМПЭ со средней кратностью растяжения присутствует значительная доля относительно разориентированной составляющей. Доказательством ее существования является наличие на широкоугольной фоторентгенограмме (рисунок 5.10, б-в) характерных «дуг-крыльев», интенсивность которых распределена по азимуту вдоль дебаевских колец и накладывается на сравнительно узкие экваториальные рефлексы, отвечающие рассеянию от высокоориентированной фракции. Согласно работам [45-48] разориентированная составляющая это внутрифибрилярная 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. Данное утверждение полностью соответствует результатам, полученным нами с помощью метода низкочастотной спектроскопии КР, согласно которым на границе раздела между кристаллическими и стабильно аморфными областями фибрилл формируется в процессе ориентационного вытягивания переходная зона (жесткая аморфная фаза), заполненная как выпрямленными, так и частично свернутыми молекулярными сегментами. Переход полимерной системы в область высоких кратностей растяжения ($41,4 \leq \lambda \leq 85,7$) сопровождается дальнейшей эволюцией ее строения и приводит к докристаллизации внутрифибрилярных аморфных прослоек (рисунок 5.10, г-д). Об этом свидетельствует вначале уменьшение, а затем почти полное исчезновение низкоориентированной фракции, то есть «дуг-крыльев» на экваторе рентгенограммы.

Полученные экспериментальные данные можно трактовать следующим образом. По мере роста кратности вытягивания ПЭ нити продольный размер кристаллитов увеличивается за счет перемещения фронта кристаллизации вглубь аморфных прослоек наночибрилл. При высоких значениях λ возможна практически полная кристаллизация бывших аморфных прослоек, которые по-прежнему остаются, впрочем, зоной скопления различного рода конформационных дефектов, вытесняемых совершенным кристаллом на поверхность. Следует ожидать, что наночибриллы нити с предельной кратностью вытягивания ($\lambda = 85,7$) будут обладать кристаллической непрерывностью, имея при этом паракристаллическое строение. Так как рост внутрифибриллярной кристаллической фазы происходит в направлении от торцов кристаллических ядер вглубь аморфных прослоек, то основное количество дефектов сформировавшейся паракристаллической структуры сосредоточено по-видимому в середине бывших аморфных прослоек наночибрилл.

В процессе увеличения кратности вытягивания нити существенным образом изменяется и малоугловая фоторентгенограмма ПЭ (рисунок 5.10). В области средних значений кратности вытягивания ($18,4 \leq \lambda \leq 31,4$) помимо отчетливо выраженной ориентации, что естественно для высокодеформированного материала, на экваторе рентгеновской картины наблюдается мощное диффузное рассеяние, отвечающее за возникновение хорошо развитой пористости в образце (рисунок 5.10, б-в). Характерная форма малоугловой фоторентгенограммы в виде экваториальных «усов» свидетельствует о том, что поры имеют резко выраженную анизотропию объема с продольной осью, ориентированной вдоль оси волокна и очень малыми (1-10 нм) поперечными размерами. Продольные размеры пор достаточно велики и могут достигать долей микрона. Примечательно, что при повышении λ от 18,4 до 31,4 пористость системы качественно остается неизменной. Лишь размеры пор изменяются: в продольном направлении они растут, а в поперечном несколько уменьшаются. При высоких кратностях растяжения ($41,4 \leq \lambda \leq 85,7$) ситуация быстро меняется (рисунок 5.10, г-д). Уже при $\lambda = 41,4$ пор становится

значительно меньше, а при достижении предельно высокого значения $\lambda = 85,7$ они практически полностью исчезают. Представляется, что одновременно с величиной λ на пористость системы влияет среда вытягивания. Напомним, что растяжению до средних значений кратности подвергалась неотмытая от растворителя гель-нить, а до высоких – сухой образец, вытягиваемый не в жидкости (масле), а на воздухе (таблица 5.1).

Не вызывает сомнения, что наличие пор, внутри которых находится вазелиновое масло, препятствует упаковке наночибрилл в более крупные надмолекулярные образования и отрицательно сказывается на механических показателях нити. Использование на завершающих этапах ориентационного термовытягивания, которые проводятся в среде горячего воздуха, сухой, полностью отмытой от вазелинового масла нити выглядит в этой связи вполне правомерным, так как способствует ликвидации пор и повышению прочности готового продукта.

Количественные сведения о строении образцов нити из СВМПЭ с различной кратностью ориентационного вытягивания были получены дифрактометрическим рентгеновским методом в больших углах дифракции. Некоторые рентгенографические характеристики, рассчитанные по экваториальным и меридиональным дифрактограммам рассеяния, суммированы в таблице 5.2.

Как видно из таблицы 5.2, поперечные размеры кристаллитов изменяются в процессе вытягивания нити незначительно. Следовательно ширина наночибрилл, которая в вытянутых ПЭ волокнах определяется размерами кристаллитов в (200) и (020) направлениях, также остается почти постоянной. К такому же выводу пришли ранее авторы работ [194; 195], которые изучали уровни фибриллярной морфологии ПЭ гель-пленок и гель-нитей с различной кратностью растяжения методом сканирующей зондовой микроскопии атомных сил.

Таблица 5.2 Рентгенографические характеристики образцов нити из СВМПЭ с различной кратностью вытягивания

λ	Размер кристаллитов, нм					Параметры элементарной ОР ячейки; Å			$\alpha_{x\text{-ray}}$, %	$f_{(hkl)}$
	$2\Theta=19,5^\circ$	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

В отличие от поперечных продольные размеры кристаллитов (L_{002}), рассчитанные по меридиональному рефлексу (002), в процессе вытягивания существенно увеличиваются. График зависимости L_{002} от кратности растяжения ПЭ нити, построенный с учетом всей совокупности имеющихся в нашем распоряжении экспериментальных данных, показан на рисунке 5.11.

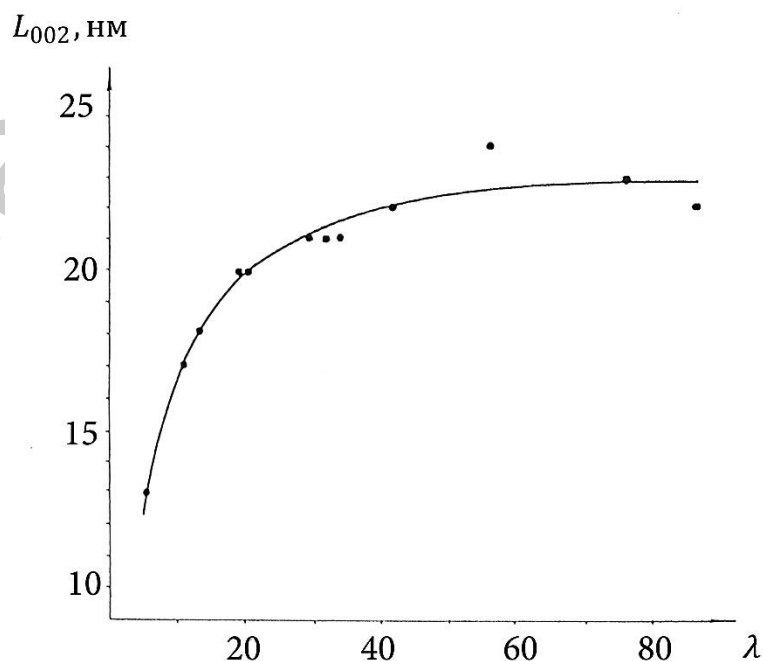


Рисунок 5.11. Зависимость продольных размеров кристаллитов от кратности растяжения ПЭ нити.

Видно, что зависимость $L_{002}(\lambda)$ описывается кривой с насыщением. Значение L_{002} повышается по мере вытягивания от 12 до ~ 23 нм. Это указывает на увеличение толщины кристаллитов, с одной стороны, и на продвижение фронта кристаллизации вглубь внутрифибриллярной аморфной фазы, с другой.

Процесс одноосного растяжения сопровождается, как и следовало ожидать, ориентацией С-осей кристаллитов вдоль направления вытягивания. Азимутальная ширина экваториальных рефлексов при этом значительно уменьшается. Рассчитанный по Германсу фактор ориентации кристаллитов $f_{(hkl)}$ резко возрастает уже на начальном этапе деформирования ($\lambda < 18,4$) и при последующем растяжении до $\lambda = 85,7$ продолжает увеличиваться (таблица 5.2).

Степень кристалличности образцов нити с различной кратностью вытягивания определяли по сумме интегральных интенсивностей рефлексов (110) и (200). Вклад рефлексов с другими индексами незначителен и в расчетах не учитывался [36; 370]. Установлено, что в области интенсивного распада исходной кристаллической структуры ($\lambda < 18,4$) степень кристалличности ($\alpha_{x\text{-ray}}$) резко снижается, а в ходе последующего вытягивания растет, достигая на завершающем этапе ($\lambda = 85,7$) величины, близкой к 80 % (таблица 5.2).

Параметры элементарной ячейки кристаллитов (a; b; c) в ориентированных образцах нити из СВМПЭ соответствуют орторомбической решетке, несколько искаженной действием внешних растягивающих напряжений (таблица 5.2). В то же время установлено, что в структуре вытянутой нити имеет место полиморфизм. Данное утверждение обосновывается тем, что на фото- и дифрактограммах нити, зарегистрированных в больших углах дифракции, в дополнение к основным брэгговским рефлексам орторомбического ПЭ наблюдается хорошо разрешаемый максимум с угловым положением $2\Theta = 19,5^\circ$ (рисунок 5.12; 5.13). 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.

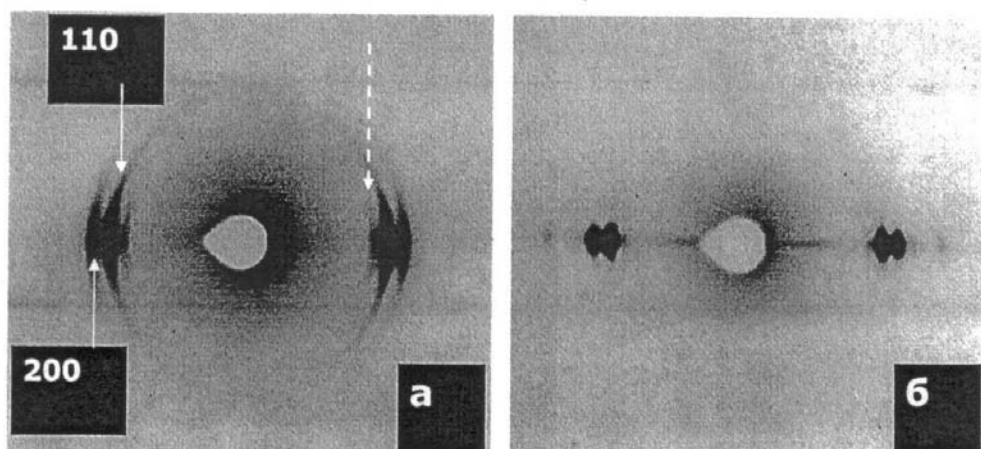


Рисунок 5.12. Фоторентгенограммы ПЭ нитей с кратностью вытягивания 13,4 (а) и 33,6 (б). Пунктиром указано положение моноклинной фазы.

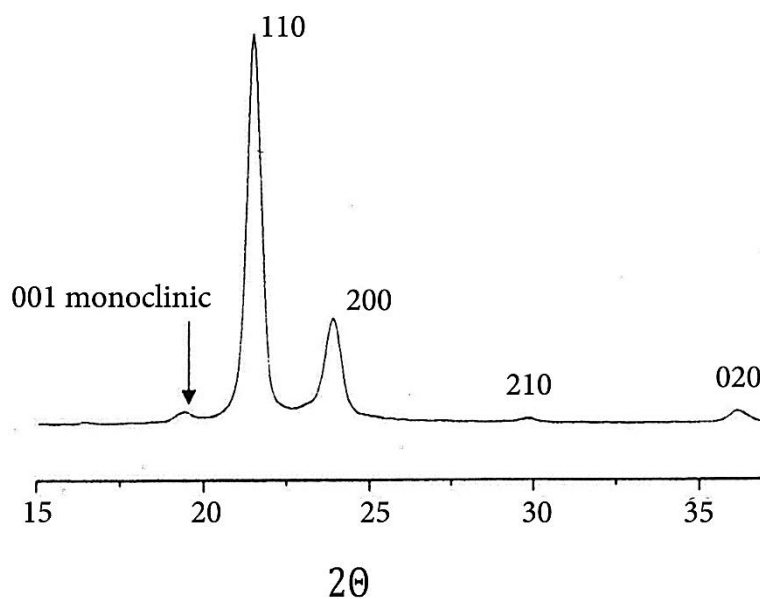


Рисунок 5.13. Дифрактограмма ПЭ нити с кратностью вытягивания 55. Стрелкой указано угловое положение рефлекса (001) моноклинной фазы.

Малоугловые дифрактограммы образцов нити с различной кратностью вытягивания регистрировали на отечественном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с разрешением 10 угловых минут (30 нм). При этом для нитей с λ : 18,4; 31,4; 41,4; 85,7 не был обнаружен характерный максимум, отвечаю-

щий большому периоду (рисунок 5.14). Это означает, что ни в одном из исследованных образцов не прослеживается чередования кристаллических ядер и аморфных прослоек внутри наночибрилл.

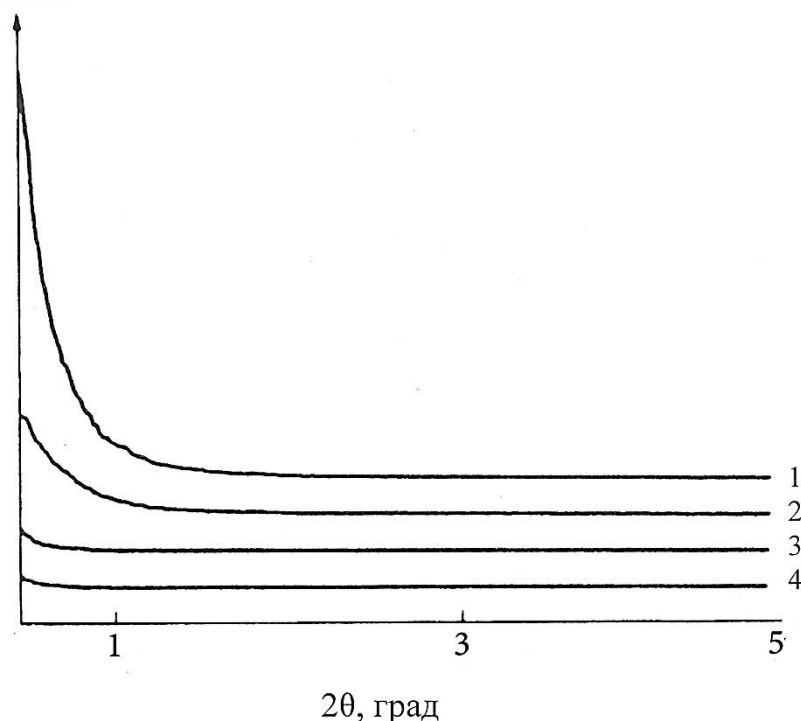


Рисунок. 5.14. Малоугловые дифрактограммы, зарегистрированные для нитей СВМПЭ с кратностью растяжения λ : 18,4 (1); 31,4 (2); 41,4 (3); 85,7 (4) на установке с разрешением 10 угловых минут (30 нм).

Полученному результату, особенно неожиданному для нитей со средними кратностями растяжения, можно дать два объяснения:

- большой период у системы есть, но разрешения установки недостаточно для его регистрации;

- большой период у образцов нити с $\lambda \geq 18,4$ отсутствует в принципе.

Для уточнения данного вопроса были проведены дополнительные исследования. На рисунке 5.15 представлены малоугловые фоторентгенограммы полученных нами образцов нити ($\lambda = 1,7; 9,0; 15,0; 75,0$), которые регистрировались на установке Института полимерных исследований (ФРГ, г. Дрезден) [214]. Рассмотрение фоторентгенограмм показывает, что формирование ориентированной наночибриллярной структуры идет уже на начальном этапе вытягивания ($\lambda < 15$), что подтверждается ростом экваториального

рассеяния. При этом в образце нити с $\lambda = 15,0$ отчетливо проявляется меридиональное рассеяние, характеризующее наличие большого периода. 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.

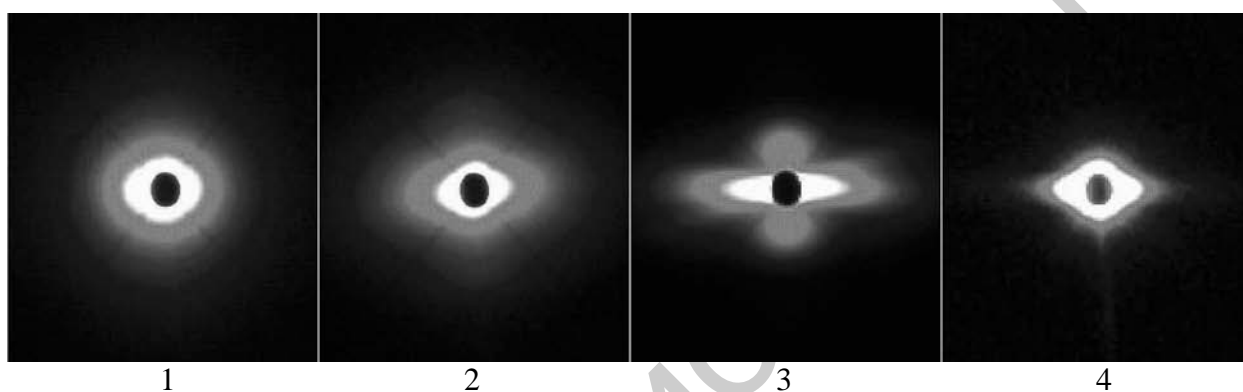


Рисунок. 5.15. Фоторентгенограммы нитей СВМПЭ по данным метода малоугловой рентгеновской дифракции при вертикальном расположении оси волокна: 1 – $\lambda=1,7$; 2 – 9,0; 3 – 15,0; 4 – 75,0.

5.4. Изучение строения гель-нитей СВМПЭ с различными кратностями вытягивания методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Полезную информацию об аморфно-кристаллическом строении и фазовых превращениях ориентированного СВМПЭ получали с помощью метода ДСК. На рисунке 5.16 показаны, в качестве примера, термограммы плавления исходного недеформированного ксерогеля и образцов нити с различной кратностью вытягивания, снятые в режиме изометрического нагрева со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Видно, что слабое вытягивание ($\lambda \leq 6$), предшествующее образованию шейки и формированию фибрилл, на характере теплового поведения нитей практически не сказывается. Форма кривой ДСК и температура плавления образца с $\lambda = 1,9$ (рисунок 5.16, кривая 2) остаются такими же, как у ксерогеля (рисунок 5.16, кривая 1). Это обстоятельство связано по-

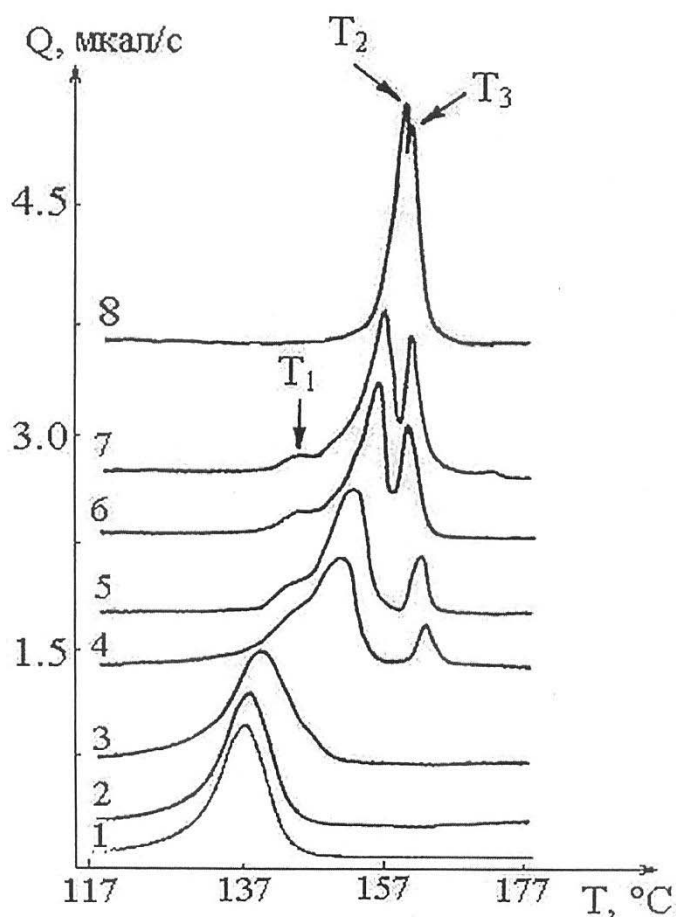


Рисунок. 5.16 Термограммы плавления ксерогеля (1) и нити СВМПЭ с различной кратностью вытягивания λ : 1,9 (2); 5,7 (3); 11,5 (4); 15,5 (5); 28,4 (6); 33,6 (7); 75,0 (8).

видимому с тем, что при малых λ складки ламелярных кристаллитов если и разгибаются, то весьма незначительно, а удлинение нити осуществляется в основном за счет распрямления тех участков цепей, которые находятся в аморфной фазе полимерного каркаса геля и связывают соседние микрокристаллиты друг с другом [194]. У образца нити с $\lambda = 5,7$ форма кривой ДСК также не изменяется, а величина температуры плавления (T_m) повышается незначительно (от 137 до 139 °C). Некоторый сдвиг T_m в сторону высоких температур можно объяснить разрушением наиболее дефектных граней кристаллов, увеличением длины складки кристаллов, вследствие повышения температуры вытягивания, а также созданием более ориентированной и напряженной кристаллической фазы.

Дальнейший рост кратности растяжения нити приводит к качественно-му изменению формы кривой ДСК (рисунок 5.16, кривые 4-8). Начиная с $\lambda \geq 11$, на термограмме наблюдаются три пика плавления, два из которых (T_2, T_3) выражены весьма отчетливо, а первый (T_1), значительно менее интенсивный, проявляется в виде плеча на восходящей ветви кривой, относящейся к среднему пику плавления. Нами установлено [36], что первый пик (T_1) 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 °С), в то время как величина T_3 уменьшается (от 161,4 до 157,0 °С).

Более подробные сведения о температурах фазовых превращений (T_1, T_2, T_3) нитей из СВМПЭ с различной кратностью ориентационного вытягивания приведены в таблице 5.3. Там же указаны значения степени кристалличности ($\alpha_{ДСК}$) и продольные размеры кристаллитов (L_{002}) вытянутых образцов.

Таблица 5.3 Данные ДСК для температур фазовых превращений при нагревании ориентированных волокон из СВМПЭ в изометрических условиях, а также степень кристалличности и продольные размеры кристаллитов вытянутых образцов

№	λ	$T_1,$ °С	$T_2,$ °С	$T_3,$ °С	$\Delta H_m,$ Дж/г	$\alpha_{ДСК},$ %	$L_{002},$ нм
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,0	-	137,0	-	213,9	73,0	12
2	1,9	-	136,9	-	209,8	71,6	12
3	5,7	-	139,0	-	207,7	70,9	13
4	11,5	142,8	149,2	161,4	222,4	75,9	17

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8
5	13,4	143,0	150,9	161,0	223,0	76,1	18
6	15,5	143,3	152,8	159,4	225,9	77,1	19
7	18,4	143,7	155,3	158,5	228,0	77,8	20
8	20,0	144,1	155,9	158,4	230,0	78,5	20
9	28,4	144,3	156,2	158,2	232,1	79,2	21
10	31,4	144,4	156,6	158,0	234,1	79,9	21
11	41,4	144,8	156,8	157,3	247,6	84,5	22
12	55,0	145,3	156,9	157,2	258,4	88,2	24
13	75,0	145,7	156,9	157,1	269,6	92,0	23
14	85,7	145,9	156,9	157,0	278,1	94,9	22

По данным таблицы 5.3 построена диаграмма, представленная на рисунке 5.17, из которой становится ясным, что имеются как бы две критические величины кратности растяжения ПЭ нити: λ_{\min} и λ_{\max} . Из них первая $\lambda_{\min} < 10$ соответствует ситуации, когда при нагревании ПЭ нити до точки плавления наблюдается традиционный фазовый переход первого рода «орторомбический кристалл→изотропный расплав». Вторая величина $\lambda_{\max} \geq 40$ также отвечает, казалось бы «обычной» ситуации, но отличается от первой тем, что переход «кристалл→расплав» имеет место при значительно более высокой температуре и происходит в чрезвычайно узком температурном интервале, в котором два фазовых перехода «кристалл→мезофаза» и «мезофаза→расплав» практически накладываются друг на друга ($T_3 - T_2 = 0 \div 0,45$ °C). Только в области средних величин кратностей растяжения $10 < \lambda < 40$ плавление ПЭ нити обнаруживает явно выраженный ступенчатый характер. В этом случае между состояниями истинного кристалла (3Д – дальним трансляционным порядком при $T < T_2$) и истинного расплава (3Д – ближним трансляционным порядком при $T > T_3$) существует промежуточная форма упорядоченности – 2Д-мезоморфное состояние с псевдогексагональной стру-

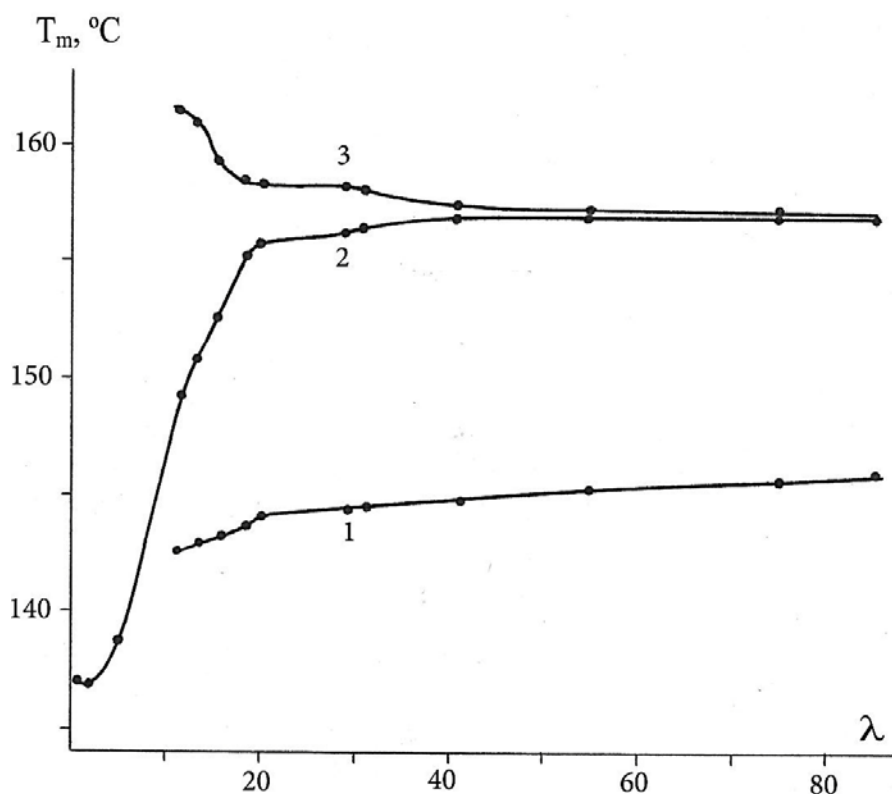


Рисунок. 5.17 Диаграмма зависимостей характерных температур фазовых переходов: T_1 – плавление моноклинных кристаллов ПЭ (1); T_2 – фазовый переход орторомбических кристаллов ПЭ в 2D-мезоморфное состояние с псевдогексагональной структурой (2); T_3 – плавление мезофазы с образованием истинного расплава (3) от кратности растяжения нити СВМПЭ.

ктурой, которое характеризуется сочетанием ориентационной упорядоченности цепей и конформационным беспорядком отдельных звеньев. Природа 2Д – мезоморфного состояния, называемого также колончатой мезофазой [37; 38], позволяет высказать предположение о причине снижения T_3 в процессе ориентационного вытягивания. Для этого следует допустить, что степень упорядоченности мезофазы зависит от ориентации и распрямленности цепей, включенных в состав орторомбических кристаллитов ПЭ нити. По мере роста ориентации цепей энтропия мезофазы (S_M), образующейся при плавлении орторомбических кристаллитов, должна уменьшаться, а энтропийная упругость составляющих ее макромолекул $\Delta S = S_p - S_M$ (где S_p – энтропия изотропного расплава) соответственно увеличиваться. Вполне вероятно, что именно это обстоятельство и является основной причиной того, что значение T_3 , которое обратно пропорционально величине ΔS , по ходу вытягивания

уменьшается. Что же касается значительного сдвига T_2 в сторону высокой температуры (рисунок 5.17, кривая 2), то он, согласно формуле Томпсона-Хофмана [62], вызван ростом продольного размера (толщины) орторомбических кристаллитов. График соответствующей зависимости, построенный по данным таблицы 5.3, показан на рисунке 5.18.

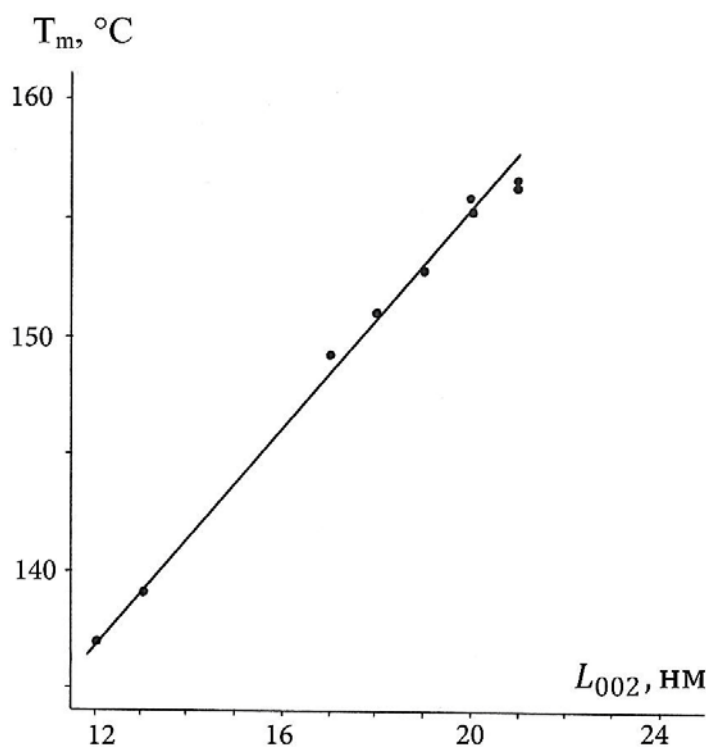


Рисунок 5.18. Зависимость положения основного пика плавления на термограмме ДСК от величины продольного размера кристаллитов.

Для всех образцов, представленных в таблице 5.3, был построен график зависимости степени кристалличности ($\alpha_{\text{ДСК}}$) от кратности растяжения нити (рисунок 5.19). Значение $\alpha_{\text{ДСК}}$ рассчитывалось по отношению измеренной (общей для всех пиков) теплоты плавления (ΔH_m) к энтальпии плавления равновесного совершенного монокристалла ПЭ ($\Delta H_0 = 293$ Дж/г). Видно (рисунок 5.19, кривая 1), что при низких кратностях растяжения ($\lambda \leq 6$) значение $\alpha_{\text{ДСК}}$ несколько снижается. Это связано, по-видимому, с частичным разрушением кристаллических узлов геля и переходом некоторых отрезков полимерных цепей из структурно упорядоченного состояния в аморфное. По мере последующего увеличения кратности вытягивания гель-нити ($\lambda > 6$) цепи, находящиеся в аморфной фазе, постепенно выпрямляются и ориентируются

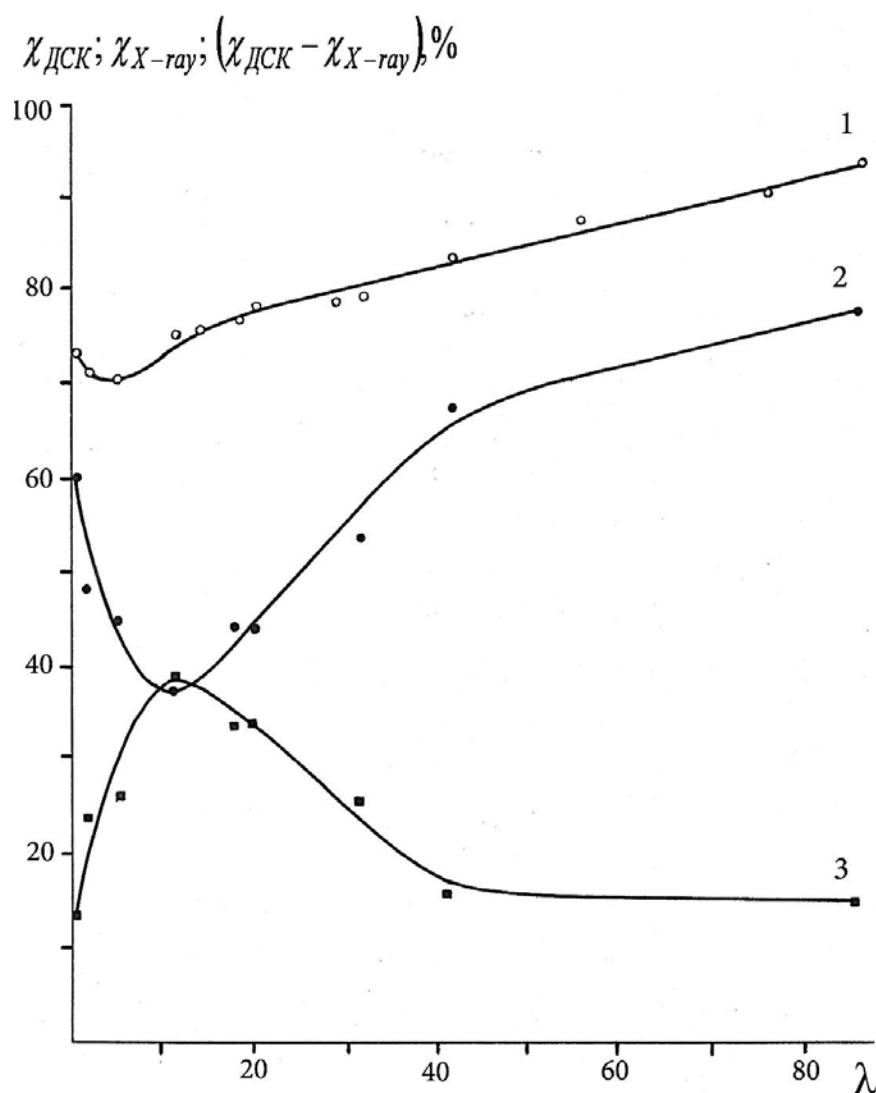


Рисунок. 5.19. График зависимости степени кристалличности, определенной по данным ДСК (1) и текстуррентгенограммам при комнатной температуре (2), а также массовой доли паракристаллической фазы (3) от кратности растяжения СВМПЭ нити.

вдоль оси растяжения, что способствует их кристаллизации. На завершающем этапе термовытягивания ($\lambda = 85,7$) степень кристалличности нити достигает $\sim 95\%$ (таблица 5.3), что существенно выше, чем у складчатых монокристаллов, выращенных из разбавленных растворов ПЭ [157]. Полученные результаты подтверждают сделанный ранее вывод о том, что на завершающих этапах термовытягивания кристаллическая фаза приобретает сплошность путем почти полного поглощения бывших аморфных прослоек наночастиц, плотность упаковки цепей в которых повышается по ходу увеличения степени деформации нити.

Одновременно с ДСК-измерениями степень кристалличности ПЭ нити определяли рентгенографическим методом. График зависимости рентгенографической степени кристалличности ($\alpha_{x\text{-ray}}$) от кратности растяжения нити, построенный по данным таблицы 5.2 и включающий также значения $\alpha_{x\text{-ray}}$ образцов с $\lambda = 5,7$ и $11,5$, показан на рисунке 5.19 (кривая 2). Видно, что при одинаковых кратностях растяжения $\alpha_{x\text{-ray}}$ всегда ниже $\alpha_{\text{ДСК}}$. Особенно сильные различия наблюдаются при средних величинах деформации ($6 < \lambda < 32$), когда во внутрифибриллярных областях частично вытянутой нити присутствует значительная доля относительно разориентированных и конформационно разупорядоченных отрезков цепей, которые препятствуют плотной упаковке молекулярных сегментов и не позволяют им образовывать дальний ориентационный порядок. При этом рентгеновский метод воспринимает указанные области как неупорядоченные, а метод ДСК как дефектный кристалл. Доля паракристаллической фазы, определенная по разности $\alpha_{\text{ДСК}} - \alpha_{x\text{-ray}}$, резко возрастает на начальном этапе растяжения нити ($\lambda < 12$), когда происходит интенсивное разрушение исходной кристаллической структуры, а при дальнейшем деформировании ($\lambda > 12$) начинает снижаться, приближаясь в итоге к постоянному значению (рисунок 5.19, кривая 3). В образце нити с предельно высокой кратностью вытягивания ($\lambda = 85,7$) величина ($\alpha_{\text{ДСК}} - \alpha_{x\text{-ray}}$) составляет 15,9 %, а содержание стабильно аморфной фазы ($100 - \alpha_{\text{ДСК}}$), сосредоточенной в межфибриллярных аморфных прослойках, 5,1 %.

Степень дефектности кристаллитов, формирующихся при вытягивании ПЭ нити, можно оценить не только по разности $\alpha_{\text{ДСК}} - \alpha_{x\text{-ray}}$, но и непосредственно методом ДСК. Известно, что превращение «кристалл→расплав» или «кристалл→мезофаза» в полимерах обладает характеристиками фазового перехода первого рода [157]. При наличии совершенного внутреннего порядка в кристаллической фазе плавление происходит в точке, соответствующей равновесной температуре плавления. Реальные полимеры как правило не совершенны и содержат различного рода дефекты, появление которых может быть обусловлено нерегулярностью строения или разнородностью конфор-

мационного состава полимерных цепей, а также чисто кинетическими причинами, вызванными невозможностью достижения равновесия при конечной скорости кристаллизации. В результате кристаллизация полимеров остается обычно не завершенной и сопровождается образованием метастабильных кристаллитов. В силу указанных обстоятельств реальные полимеры плавятся не в точке, а в некотором интервале температур. В пределах этого интервала происходят процессы так называемого частичного плавления, связанные с первоначальным расплавлением наиболее дефектных граней кристаллитов и постадийным плавлением кристаллитов различной степени дефектности. Вопрос о том, в какой мере можно приблизиться к идеальному кристаллическому состоянию, может быть решен экспериментально по узости температурного интервала плавления (ΔT). В настоящей работе мерой ΔT служила разность между температурами T_2 и T_{H2} , где T_2 соответствует максимуму, а T_{H2} – началу появления основного пика плавления на термограмме ДСК вытянутой нити. Способ определения T_{H2} продемонстрирован на рисунке 5.20, а значения ΔT для образцов нити с различной кратностью вытягивания приведены в таблице 5.4.

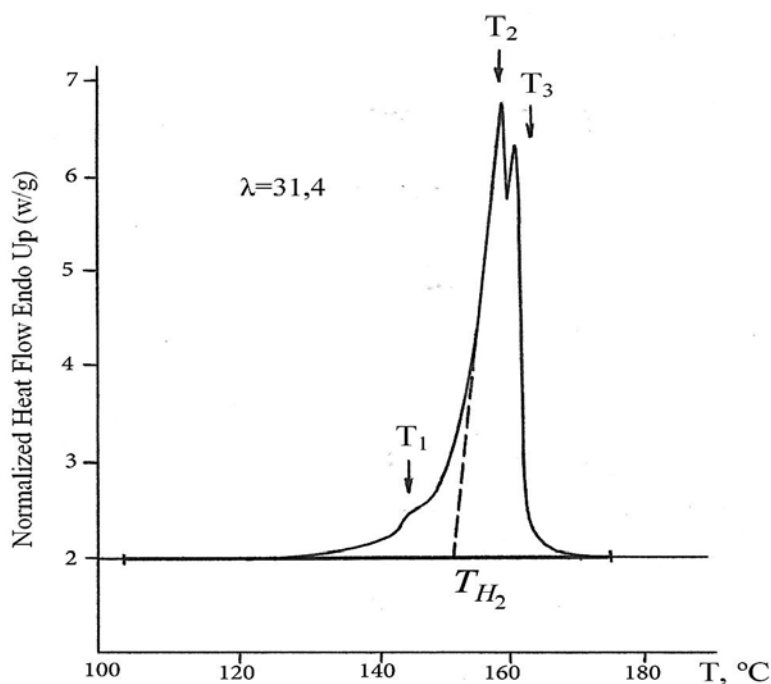


Рисунок. 5.20. Определение температуры начала плавления (T_{H2}) орторомбических кристаллитов ПЭ в нити с кратностью растяжения $\lambda=31,4$ по термограмме ДСК.

Таблица 5.4 Значения показателя ΔT , характеризующего полуширину основного пика плавления на термограмме ДСК, для образцов нити из СВМПЭ с различной кратностью вытягивания (изометрический нагрев со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$)

λ	1,0	5,7	11,5	18,4	31,4	41,4	85,7
$T_2, \text{ }^{\circ}\text{C}$	137,0	139,0	149,2	155,3	156,6	156,8	156,9
$T_{H2}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	130,0	131,3	139,9	148,0	150,0	152,1	152,9
$\Delta T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	6,1	7,7	9,3	7,3	6,6	4,7	4,0

Представляется, что величина $\Delta T = T_2 - T_{H2}$ может служить показателем дефектности кристаллитов, сформировавшихся в ПЭ нити на различных этапах ориентационного термовытягивания. График зависимости ΔT от кратности растяжения ПЭ нити, построенный по данным таблицы 5.4, показан на рисунке 5.21, а.

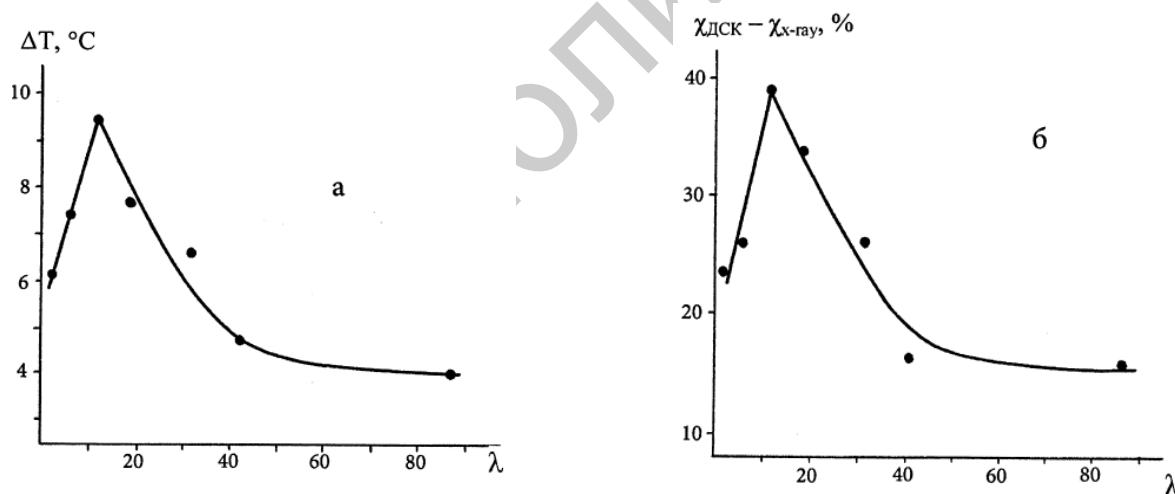


Рисунок 5.21. График зависимости показателя ΔT , характеризующего полуширину основного пика плавления на термограмме ДСК (а) и показателя, определяющего содержание паракристаллической фазы в полимере (б), от кратности растяжения ПЭ нити.

Видно, что зависимость $\Delta T (\lambda)$ носит экстремальный характер. На начальном этапе термовытягивания нити ($\lambda \leq 12$) величина ΔT резко увеличивается, а в интервале кратностей растяжения $12 < \lambda < 41,5$ столь же быстро снижается, продолжая уменьшаться (но менее существенно) вплоть до пре-

дельного значения $\lambda = 85,7$. Примечательно, что форма кривой $\Delta T(\lambda)$ оказывается весьма схожей с ходом представленной на рисунке 5.21, б зависимости $(\alpha_{\text{ДСК}} - \alpha_{\text{x-ray}}) - \lambda$, которая отражает изменение содержания в образцах ПЭ нити фазы с отсутствием дальнего порядка в упаковке цепей. Выяснилось, что в исследованном диапазоне значения ΔT и $(\alpha_{\text{ДСК}} - \alpha_{\text{x-ray}})$ связаны друг с другом прямо пропорционально (рисунок 5.22). Это подтверждает правомерность использования ΔT в качестве показателя дефектности кристаллической структуры, формирующейся при ориентационном вытягивании нити из СВМПЭ.

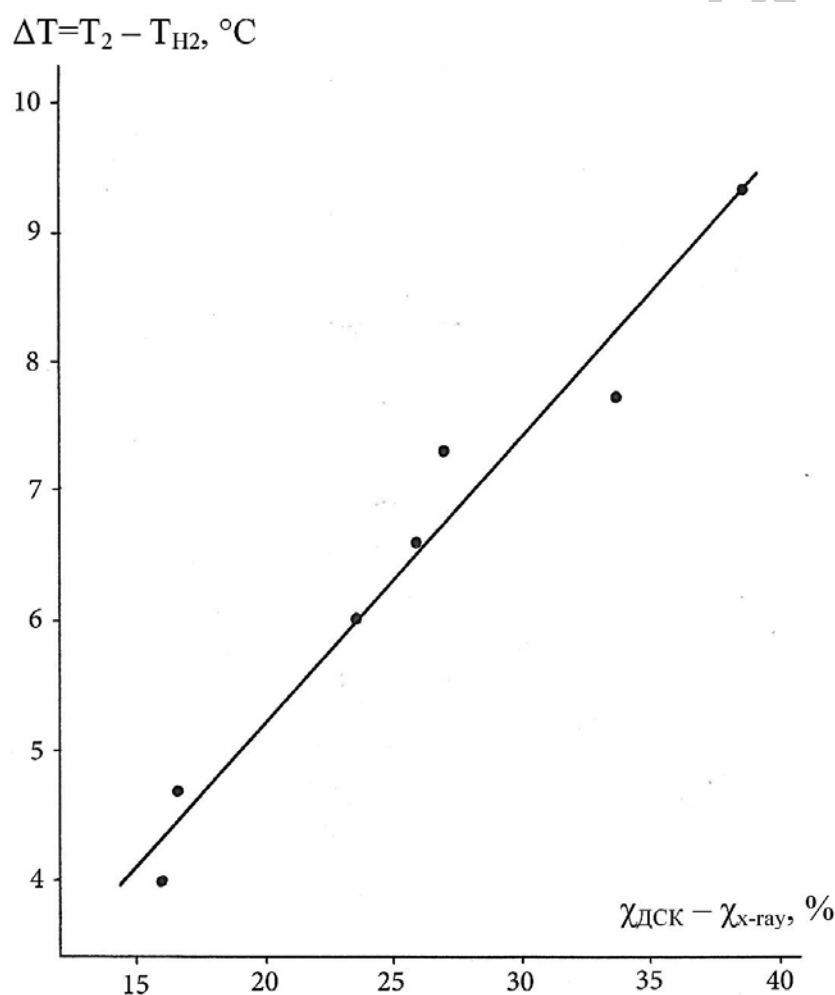


Рисунок 5.22. Зависимость показателя $\Delta T = T_2 - T_{H2}$, характеризующего полуширину основного пика плавления на термограмме ДСК вытянутой ПЭ нити, от массовой доли паракристаллической фазы.

Известно [259; 372], что значения температуры плавления $T_m = T_2$, соответствующей максимуму основного эндотермического пика плавления на

кривой ДСК, а также интервала плавления ΔT_m , полученные при скорости нагревания $v = 10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ могут быть существенно завышены вследствие термического запаздывания. При этом погрешность возрастает пропорционально $v^{1/2}$. В настоящей работе были определены истинные значения температуры плавления ($T_m^{\text{и}}$) и ширины интервала плавления ($\Delta T_m^{\text{и}}$) образца ПЭ нити с предельно высокой кратностью вытягивания $\lambda = 85,7$. Для этого проводили измерения T_m и ΔT_m при разных $v = 0,3-15 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ с экстраполяцией полученных линейных зависимостей $T_m(v^{1/2})$, $T_n(v^{1/2})$, $T_k(v^{1/2})$ к $v = 0$. Здесь T_n и T_k – значения температуры, ограничивающие начало и конец интервала плавления, которые определялись по точкам пересечения касательных к восходящей и нисходящей ветвям основного пика плавления с температурной осью термограммы ДСК. Ширина интервала плавления $\Delta T_m = T_k - T_n$. С целью уменьшения разброса данных образцы нити массой 0,7-1 мг помещали в капсуле в теплопроводящую среду (сплав Вуда с $T_m = 73 \text{ }^\circ\text{C}$) в свободном состоянии. Измерения проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-Diamond «Perkin-Elmer».

Графики прямо пропорциональных зависимостей T_m , T_n и T_k от $v^{1/2}$ приведены на рисунке 5.23. Видно, что у образца нити с $\lambda = 85,7$ величина $T_m^{\text{и}} = 416\text{K}$, а $\Delta T_m^{\text{и}} = 0,9\text{K}$. По значениям истинных термодинамических характеристик плавления был рассчитан безразмерный параметр кооперативности плавления [259]

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

который выражается числом CH_2 -групп в транс-участке цепи СВМПЭ, одновременно участвующих в акте плавления. Здесь R – универсальная газовая постоянная; $\Delta H_m = 3890 \text{ Дж/моль}$ – измеренная энтальпия плавления. Если рассчитанное по формуле (5.2) значение $v = 820$ умножить на длину единичной связи С-С (0,154 нм), то полученный параметр v' можно сопоставлять с параметрами надмолекулярной структуры полимера. Установлено, что у образца нити с $\lambda = 85,7$ величина $v' = 126 \text{ нм}$ значительно превышает продоль-

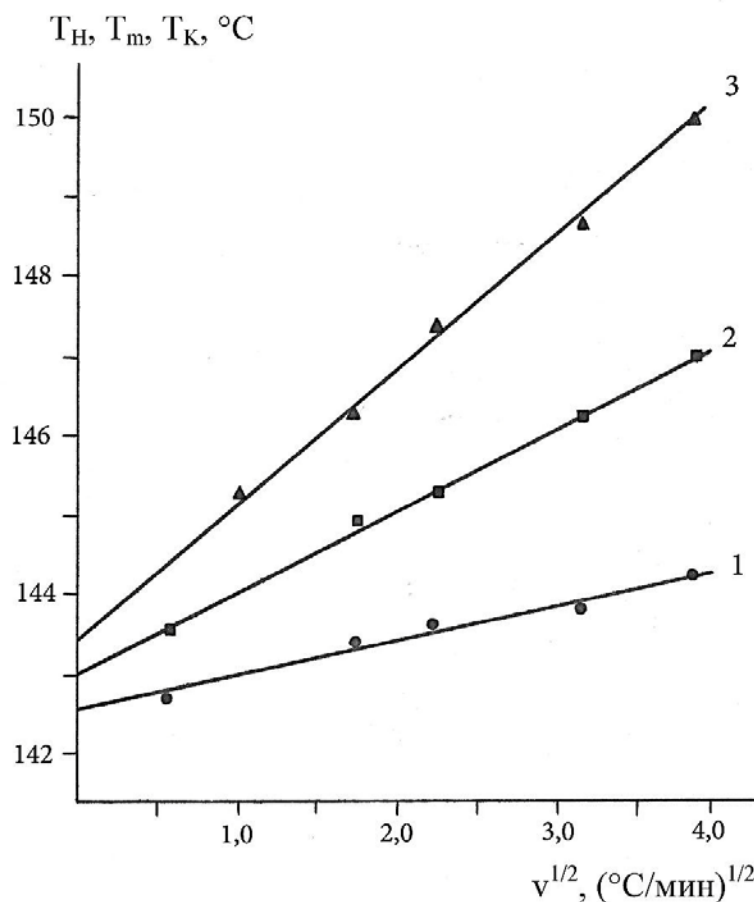


Рисунок. 5.23. Зависимость T_n (1), T_m (2) и T_k (3) от скорости нагревания образца нити из СВМПЭ с кратностью вытягивания $\lambda=85,7$.

ный 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 внутрифибрилярных кристаллитов и прослоек между ними, заполненных дефектной паракристаллической фазой. Массовое содержание ВСЦ с $L = 126$ нм в нити с $\lambda = 85,7$ должно превышать величину $\alpha_{x\text{-ray}} = 79\%$. При этом нарушения трехмерного порядка в межкристаллитных областях нанофибрилл, которые ограничивают размер L_{002} , обусловлены, по-видимому, конформационными дефектами некоторых цепей при их переходе из торца одного бездефектного кристаллита в торец другого.

5.5. Сопоставление структурных и прочностных показателей волокна из СВМПЭ на различных этапах ориентационного термовытягивания

Электронные микрофотографии нитей с различной кратностью растяжения (рисунок 5.24, а и б) свидетельствуют о том, что несовершенная фибриллярная структура, сформировавшаяся в образце после прохождения шейки, претерпевает в ходе последующего термовытягивания глубокие изменения, способствующие образованию новой высокоориентированной структуры, которая состоит из ровных, плотно упакованных фибрилл. Указанные морфологические изменения являются следствием структурных превращений нити. На основании вышеизложенных экспериментальных данных, полученных с помощью различных физико-химических методов анализа, было показано, что вначале на границе раздела между кристаллическими ядрами и стабильно аморфными прослойками сформировавшихся нанофибрилл образуется прилегающая к торцам кристаллитов переходная область – жесткая аморфная фаза, заполненная как выпрямленными, так и частично свернутыми молекулярными сегментами. При дальнейшем термовытягивании в результате распрямления складок ламелярных кристаллитов протяженность и концентрация выпрямленных отрезков цепей, входящих в состав жесткой аморфной фазы, повышается, что приводит к совершенствованию ее строения и перемещению фронта кристаллизации вглубь аморфных прослоек нанофибрилл. Появляются транс-участки цепей большой длины, пронизывающие аморфные прослойки и когерентно связывающие соседние внутрифибриллярные кристаллиты друг с другом. При высоких кратностях вытягивания происходит практически полная кристаллизация бывших аморфных прослоек. Большой период, обусловленный регулярным чередованием кристаллических и аморфных областей, исчезает, а степень кристаллическости нити, определенная методом ДСК, приближается к 95 %. В то же время рентгенографическая степень кристаллическости образцов нити с предельно высокой кратностью вытягивания ($\lambda = 85,7$) не превышает 80 %. Это обстоятельство указы-

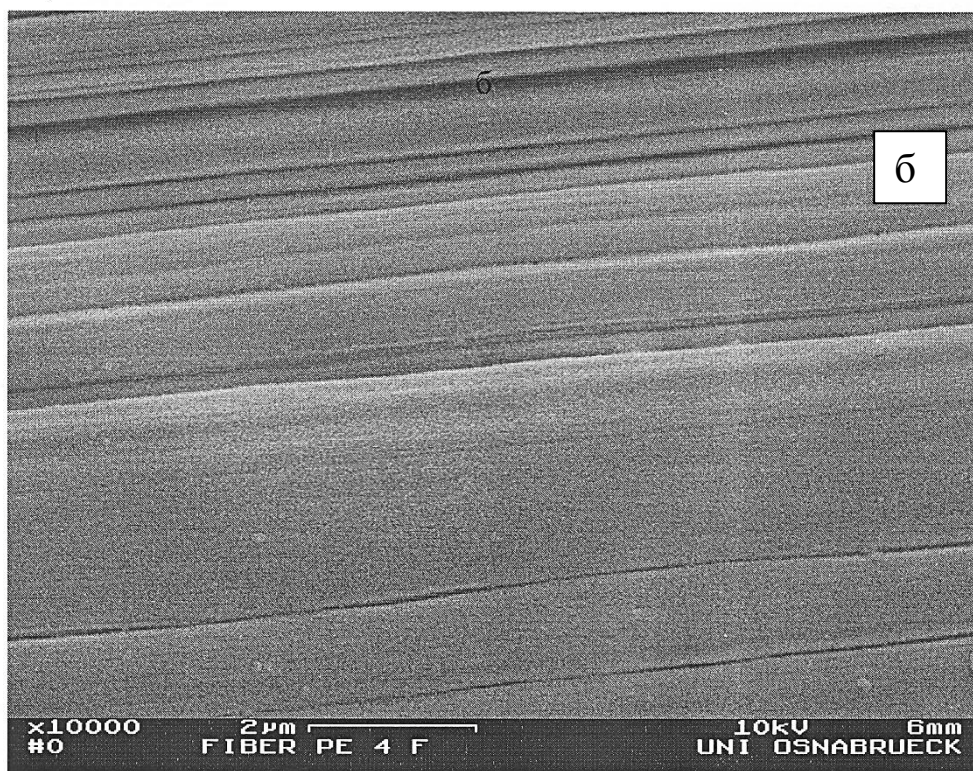
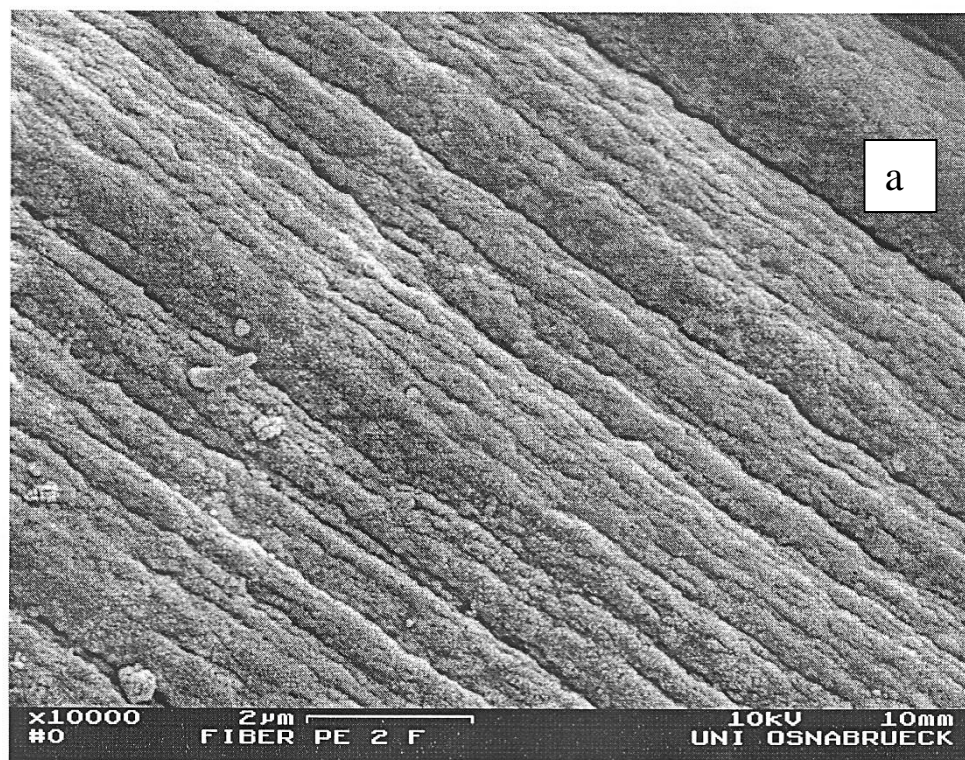


Рисунок 5.24. Электронные микрофотографии гель-волокон СВМПЭ с кратностями вытягивания 9,0 (а) и 74,9 (б).

вает на то, что кристаллическая фаза, образовавшаяся на месте внутрифибриллярных аморфных прослоек, по-прежнему остается зоной скопления различного рода дефектов, вытесняемых совершенными кристаллами на поверхность. Нановибриллы нити с предельно высокой в условиях проведенного эксперимента кратностью вытягивания ($\lambda = 85,7$) обладают кристаллической непрерывностью, имея при этом паракристаллическое строение. Нарушения трехмерного порядка в паракристаллической фазе нановибрилл, которые ограничивают продольный размер кристаллитов $L_{002} = 23$ нм, обусловлены, по-видимому, конформационными дефектами (кинками, джогами, ...) некоторых цепей при их переходе из торца одного кристаллита в торец другого. Итогом указанных превращений является образование анизотропного продукта с высоким уровнем упруго-прочностных показателей, которые во много раз превосходят соответствующие показатели исходного неориентированного материала.

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 нановибрилл, а также со степенью кристалличности СВМПЭ ($\alpha_{ДСК}$) приведено в таблице 5.5.

Таблица 5.5 Сопоставление упруго-прочностных показателей образцов нити из СВМПЭ на различных этапах ориентационного термовытягивания с величиной продольного размера кристаллитов и степенью кристалличности СВМПЭ

λ	L_{002} , нм	$\alpha_{ДСК}$, %	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

Ход зависимостей σ_p (L_{002}) и σ_p ($\alpha_{\text{ДСК}}$), построенных по данным таблицы 5.5, показан на рисунке 5.25, а графики зависимостей σ_p и E от протяженности жесткой аморфной фазы ($L_{\text{РАР}}$), прилегающей к торцам кристаллитов наночибрилл, на приведенном ранее рисунке 5.5.

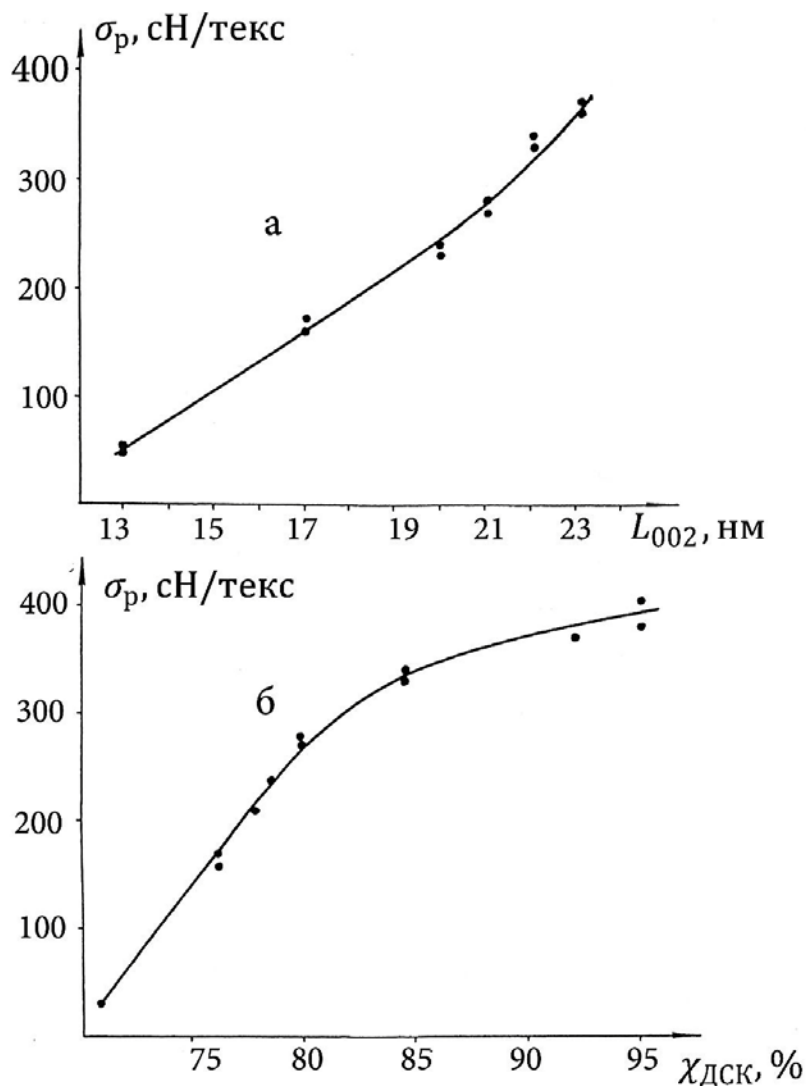


Рисунок 5.25. Зависимость прочности ПЭ нити от величины продольного размера кристаллитов (а) и степени кристалличности (б).

Как видно из данных таблицы 5.5 и рисунков 5.5 и 5.25 с ростом L_{002} , $\alpha_{\text{ДСК}}$ и $L_{\text{РАР}}$ значения σ_p и E увеличиваются, что обусловлено, согласно результатам проведенного исследования, совершенствованием строения наночибрилл в процессе ориентационного вытягивания. При этом удельные прочностные показатели нити ($\sigma_p = 380\text{-}400$ сН/текс), достигнутые на завершающем этапе термовытягивания, 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 гелевой технологии. Необходимо, впрочем, отметить, что достигнутый уровень упруго-прочностных показателей все еще далек от механических характеристик идеального полиэтиленового кристалла [199], имеющего прочность 32 ГПа (3100 сН/текс) и модуль упругости 220 ГПа (21000 сН/текс).

ГЛАВА 6. МЕХАНИКА ОРИЕНТАЦИОННОГО ТЕРМОВЫТЯГИВАНИЯ ГЕЛЬ-ВОЛОКНА ИЗ СВМПЭ

Анализ причин, способствующих росту механических свойств СВМПЭ в процессе ориентационного термовытягивания, предполагает изучение не только структурных превращений полимера, но и механики одноосного растяжения волокна, которая включает оценку влияния внешнего силового поля и соответствующих напряжений, а также высокоэластической и пластической составляющих деформации на прочностные показатели вытянутых образцов. Отмечается, что уровень деформации и напряжения оказывает значительное влияние на свойства вытянутого волокна. Например, Зябицкий [266] рассматривает величину растягивающего напряжения в качестве главного показателя процесса термовытягивания, определяющего особенности формирования ориентированной структуры и механических свойств полученного продукта. В работах [262; 263; 280; 2] показано, что не зависимо от условий вытягивания рост прочности волокна обусловлен не общей деформацией, а только ее высокоэластической составляющей. Изучению механического поведения одноосно деформируемых волокон из вязкоэластичных гибкоцепных полимеров посвящено большое число экспериментальных и теоретических исследований [262-266; 271; 275; 276; 279-292; 294; 295; 301; 302; 306]. Тем не менее многие важные в практическом отношении вопросы остаются до настоящего времени нерешенными. Если для аморфных полимеров связь прочности вытянутых образцов с показателями процесса деформации можно в общем виде считать установленной [280; 281; 303; 306; 416], то для аморфно-кристаллических полимеров такого рода зависимости определены лишь на качественном уровне (ориентировочно) или же вообще не определены. Именно к таким полимерным материалам принадлежит гель-нить из СВМПЭ, многократное ориентационное вытягивание которой сопровождается образованием высокопрочного продукта. В настоящей работе предполагается выяснить каким образом развитие деформации и рост растягивающей

нагрузки (напряжения) сказываются на изменении прочностных свойств вытянутой гель-нити. При этом в отличие от других, ранее проведенных исследований достигнутый уровень прочностных показателей предполагается сопоставлять не с удлинением образца и/или действующей на него растягивающей силой, а с величиной работы по увеличению продольного размера гель-нити за счет развития высокоэластической и пластической составляющих деформации.

Одностадийное изотермическое вытягивание гель-нити, сформованной из 3 % раствора СВМПЭ с $M_v = 3,3 \cdot 10^6$ г/моль, осуществляли в условиях лабораторного стенда в среде растворителя полимера (вазелинового масла) при полном отсутствии элементов трения и постоянной средней скорости деформации $\dot{\epsilon}_{\text{ср}} = 0,032 \text{ с}^{-1}$. Температуру (Т) и общую кратность вытягивания нити (λ) варьировали в различных экспериментах в интервале значений: 100-125 °С и 4,4-30,0, соответственно. При температурах $100 \text{ °С} > T > 125 \text{ °С}$ предельные (предразрывные) значения λ резко снижались и исследование деформационного поведения гель-нити становилось затруднительным. С помощью экспериментальной методики общую кратность вытягивания нити (λ) разделяли на два сомножителя и представляли в виде произведения кратности высокоэластической (λ_e) на кратность пластической (λ_f) деформации: $\lambda = \lambda_e \cdot \lambda_f$. По величине измеренной калиброванным тензомером растягивающей силы (F) рассчитывали значения действующих на нить напряжений: приведенного $\sigma_0 = F/m_0$ и истинного $\sigma_{\text{и}} = F/m$, где m_0 – линейная плотность исходного, поступающего на ориентационное вытягивание образца, m – фактическое значение линейной плотности нити. Абсолютную (Р) и удельную (p) разрывную нагрузку, а также начальный модуль упругости (Е) отмытых от растворителя образцов вытянутой нити измеряли на разрывной машине при зажимной длине 0,15 м и скорости растяжения 50 мм/мин.

Экспериментальные данные, включающие кратности общей, высокоэластической и пластической деформации, величину растягивающей нагруз-

ки и действующих на нить напряжений, а также значения линейной плотности и упруго-прочностных показателей образцов нити, вытянутых до различных кратностей (в том числе до предельных) представлены в таблице 6.1. При рассмотрении данных, приведенных в таблице 6.1, необходимо учитывать, что одноосное растяжение волокна из вязкоэластичного полимера неравновесный процесс [417]. Тем не менее при фиксированных условиях термовытягивания продольный профиль деформируемого образца сохраняется постоянным и каждому поперечному сечению нити (от входа до выхода из зоны вытягивания) соответствует неизменный во времени набор показателей (λ , λ_e , λ_f , F , m и др.). Система находится в состоянии динамического равновесия. Любое изменение режима деформации приводит к переходу от одного состояния динамического равновесия к другому и получению вытянутой нити с новыми свойствами.

6.1. Развитие деформации

Накопление высокоэластической и пластической деформации в образцах гель-нити, вытянутых при различной температуре до тех или иных кратностей растяжения, показано на рисунке 6.1, который построен по данным таблицы 6.1. Видно, что с ростом температуры предельный (предразрывной) уровень развития λ_e и λ_f повышается. Характер же их нарастания остается однотипным. Основной вклад в общую деформацию гель-нити вносит высокоэластическая составляющая, рост которой происходит преимущественно на начальном этапе растяжения, а затем замедляется, приближаясь в итоге к постоянным, индивидуальным для каждой конкретной температуры значениям. Развитие λ_f отстает от λ_e и сосредоточено, в основном, на завершающем этапе термовытягивания. Внешне похожее деформационное поведение обнаруживают и другие волокнообразующие полимеры. Отличие гель-нити проявляется в том, что ее предельная кратность вытягивания значительно выше, чем у обычных волокон, полученных из расплава или раствора. Известно, например [418-420], что кратность ориентационного вытягивания нитей из

Таблица 6.1 Изменение деформации, напряжения и прочностных показателей гель-нити из СВМПЭ при различных режимах одностадийного изотермического вытягивания ($\dot{\epsilon}_{cp} = 0,032 \text{ c}^{-1}$; $m_0 = 393,9 \text{ текс}$)

№	T, °C	λ	λ_e	λ_f	F, сН	m, текс	σ_0 , $\frac{\text{сН}}{\text{текс}}$	$\sigma_{и}$, $\frac{\text{сН}}{\text{текс}}$	P, Н	σ_p , $\frac{\text{сН}}{\text{текс}}$	E, $\frac{\text{сН}}{\text{текс}}$
1	125	5,06	4,52	1,12	320	85,6	0,72	2,92	37,66	44	208
2	125	8,33	7,00	1,19	540	47,6	1,35	11,30	45,22	95	380
3	125	16,58	13,16	1,26	900	23,8	2,29	37,80	45,70	192	3580
4	125	21,81	14,16	1,54	1020	18,0	2,59	56,7	42,84	238	6650
5	125	25,48	14,90	1,71	1040	15,4	2,64	67,5	38,65	251	7600
6	125	28,50	15,00	1,90	1050	13,8	2,67	76,1	35,88	260	8280
7	125	30,91	15,08	2,05	1060	12,7	2,68	83,5	33,02	260	8800
8	120	5,03	4,45	1,13	460	84,7	1,16	5,43	41,50	49	230
9	120	9,15	7,69	1,19	760	43,2	1,94	17,6	47,52	110	960
10	120	12,80	10,49	1,22	950	30,8	2,41	30,8	48,97	159	1660
11	120	20,67	13,87	1,49	1150	19,0	2,94	60,5	45,60	240	6790
12	120	25,73	14,06	1,83	1190	15,3	3,02	77,8	38,56	252	8910
13	120	28,14	14,14	1,99	1200	14,0	3,05	85,7	35,84	256	9840
14	110	5,44	4,73	1,15	670	79,6	1,70	8,41	46,17	58	300
15	110	9,40	7,97	1,18	1030	41,9	2,62	24,6	52,37	125	900
16	110	13,46	10,68	1,26	1190	29,3	3,02	40,6	50,98	174	1920
17	110	18,19	11,81	1,54	1300	21,7	3,30	60,0	45,79	211	4670
18	110	20,91	12,30	1,70	1320	18,8	3,35	70,2	41,92	223	6120
19	110	23,12	12,30	1,88	1320	17,0	3,35	80,0	38,25	225	7390
20	100	4,39	3,92	1,12	930	97,9	2,36	9,50	49,93	51	280
21	100	8,70	7,25	1,20	1290	45,4	3,28	28,4	55,84	123	460
22	100	10,28	7,97	1,29	1350	38,3	3,43	35,2	53,24	139	990
23	100	12,30	8,20	1,50	1370	32,0	3,49	42,8	46,72	146	1440

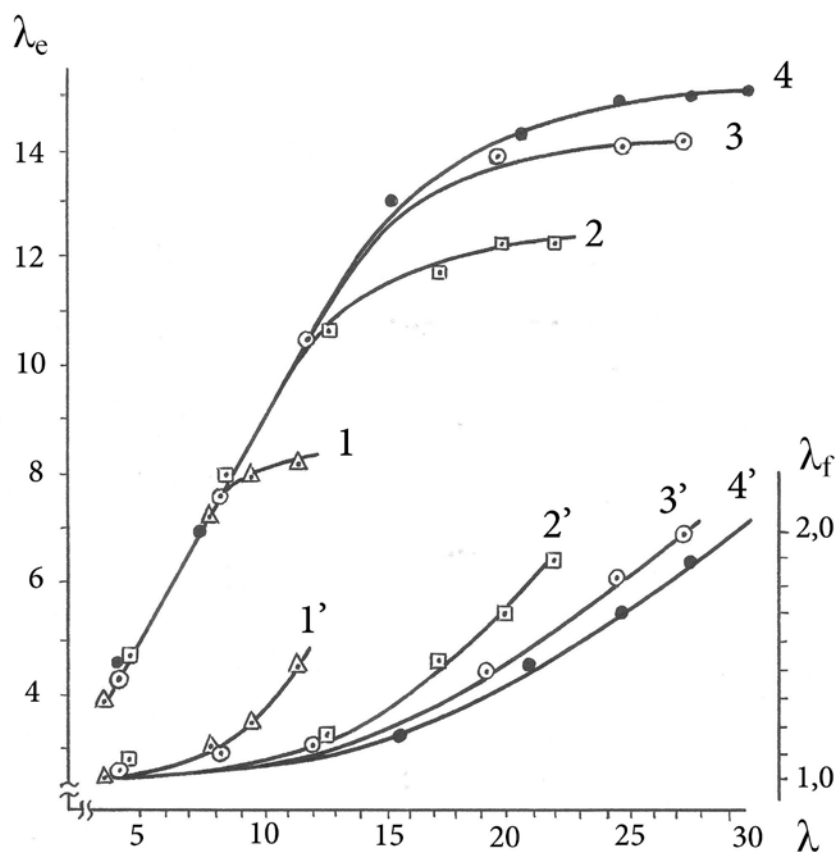


Рисунок. 6.1. Накопление высокоэластичной (1, 2, 3, 4) и пластической (1', 2', 3', 4') деформации в ПЭ гель-нити, вытянутой до различных значений кратности при температурах 100 (1, 1'), 110 (2, 2'), 120 (3, 3'), 125°C (4, 4') и $\dot{\epsilon}_{\text{ср}}=0,032 \text{ с}^{-1}$.

поликапроамида, полипропилена, поливинилового спирта, а также пленки из расплава СВМПЭ [382] составляет не более 7,5; 16; 15 и 8, соответственно, в то время как максимальная λ гель-нити превышает 30 (рисунок 6.1). Столь существенное различие обусловлено строением исходного недеформированного геля и особенностями его поведения в процессе вытягивания. Было показано, что гель на основе СВМПЭ можно представить в виде наполненной растворителем полимерной сетки, узлами которой являются микроблочные образования, сформированные из кристаллитов на складчатых цепях (КСЦ). Из-за нарушений в упаковке складчатых поверхностей плоскости некоторых кристаллитов дефектны и имеют мозаичную структуру. В силу этого обстоятельства при нагревании геля происходят процессы так называемого частичного плавления, связанные с первоначальным расплавлением наиболее дефектных граней кристаллитов и последующим постадийным плавлением

кристаллитов различной степени дефектности. По данным ДСК [421] плавление кристаллических узлов геля, полученного из 3% раствора СВМПЭ в вазелиновом масле, происходит в температурном интервале от 110 до 125 °С с максимумом при 119 °С. Выводы о постепенном «разрыхлении» структуры геля при нагревании подтверждены также методом ЯМР широких линий [422]. Установлено, что в области температур 105-125 °С в геле происходит усиление теплового движения в кристаллитах, которое не приводит, впрочем, к отжигу материала. Именно в этом диапазоне температур, который связан с постепенным возрастанием колебательного движения сегментов макромолекул в пределах КСЦ, возможна крупномасштабная перестройка структуры геля при растяжении, не сопровождаемая механодеструкцией полимерных цепей, с одной стороны, и пластичным течением с другой. Представляется, что под действием внешней растягивающей нагрузки кристаллические узлы геля частично разрушаются. Часть молекулярных сегментов переходит при этом из структурно упорядоченного в аморфное (высокоэластическое) состояние и начинает ориентироваться в направлении оси вытягивания, то есть выпрямляться и располагаться параллельно друг к другу. Расстояние между неразрушенными остатками кристаллитов, благодаря которым гель-нить сохраняет связность, может увеличиваться в процессе растяжения тем значительнее, чем выше доля перешедших в высокоэластическое состояние сегментов цепей. Вполне вероятно, что уровень развития λ_e в гель-нити определяется степенью разрушения (распада) КСЦ, которая зависит в свою очередь от температуры вытягивания (рисунок 6.1).

Основная причина, ограничивающая накопление λ_e сводится, по-видимому, к росту энергии межмолекулярного взаимодействия, значение которой аддитивно повышается по мере увеличения протяженности контактирующих друг с другом выпрямленных отрезков цепей. Об усилении энергии когезии свидетельствует, например, повышение температуры плавления образцов гель-нити от 119 °С в начале процесса до 152/156 °С на завершающем этапе вытягивания [421]. Правомерно предположить, что начиная с некото-

рого критического уровня когезионного взаимодействия, внешнее растягивающее напряжение становится ниже напряжения, необходимого для взаимного смещения сегментов соседних цепей. Последние объединяются в этом случае в устойчивые при температуре вытягивания агрегаты, являющиеся предшественниками (зародышами) вновь образующейся фибриллярной структуры. С ростом числа и размера агрегатов, сформировавшихся в процессе ориентационной кристаллизации, развитие λ_e тормозится, а высокоэластический характер деформации геля-нити постепенно сменяется пластическим. Следует ожидать, что при снижении температуры и соответствующем увеличении растягивающего напряжения сегментальная подвижность молекул ослабевает быстрее, процессы ориентационной кристаллизации начинаются при меньшей протяженности выпрямленных отрезков цепей, а переход к пластической деформации сдвигается в область низких кратностей растяжения. Именно с таких позиций можно объяснить взаимное расположение зависимостей $\lambda_f(\lambda)$, представленных на рисунке 6.1.

Из вышеизложенных рассуждений следует, что развитие высокоэластической составляющей деформации обусловлено распрямлением и ориентацией вдоль оси растяжения сегментов отдельных молекул, а пластической скольжением относительно друг друга элементов формирующейся надмолекулярной (фибриллярной) структуры. Препятствием такому скольжению служат, по мнению Петерлина [203; 204], неоднородные проходные цепи, соединяющие боковые поверхности фибрилл. В ходе пластической деформации нити эти цепи, количество которых сравнительно мало, поочередно натягиваются и обрываются, что приводит к образованию полос сброса [226; 227], которые относятся к субмикроскопическим нарушениям сплошности и детерминируют процесс разрушения образца при дальнейшем вытягивании [225].

Возвращаясь к рассмотрению высокоэластической деформации следует выделить одно важное, на наш взгляд, обстоятельство. Установлено, что накопление λ_e обнаруживает линейную связь с изменением молекулярного

строения и некоторых структурных показателей нити: протяженностью жесткой аморфной фазы (L_{rap}), степенью ориентации транс-конформеров в кристаллических областях полимера ($\langle \cos^2 \Theta \rangle$), температурой основного пика плавления на термограмме ДСК (T_{m2}) и степенью кристалличности вытянутого образца ($\alpha_{\text{ДСК}}$). Графики соответствующих зависимостей показаны на рисунке 6.2. Видно, что рост показателей, определяющих в совокупности прочность вытянутой нити, вызван развитием только одной составляющей деформации – высокоэластической.

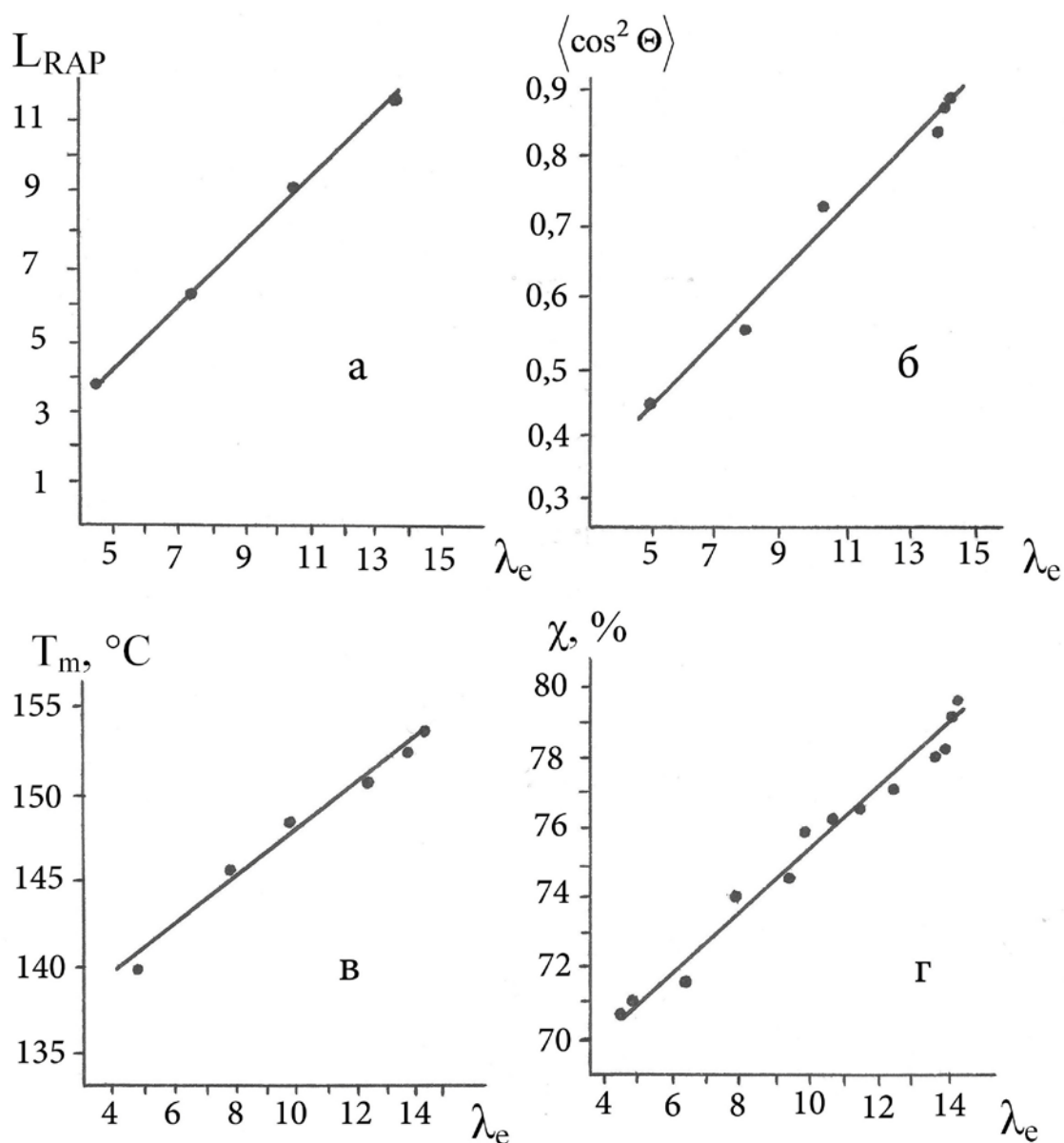


Рисунок. 6.2. Зависимость протяженности жесткой аморфной фазы (а), параметра ориентации транс-изомеров вдоль оси растяжения (б), температуры основного пика плавления на кривой ДСК (в) и степени кристалличности образца (г) от кратности высокоэластической деформации СВМПЭ нити.

6.2. Вклад составных частей деформации в увеличение продольного размера нити

Анализ механической работы, которая совершается над нитью при растяжении, предполагает оценку вклада составных частей деформации в увеличение продольного размера нити.

Описание относительной деформации нитей основано на использовании нескольких различных уравнений [275], среди которых наибольшее распространение получили выражения, предложенные Коши и Генки. По Коши общую величину относительной деформации представляют как частное от деления прироста продольного размера образца $(l-l_0)$ на его начальную длину (l_0) , а по Генки – выражают в виде $\ln(l/l_0)$. При изучении одноосного растяжения вязкоэластичных тел общую относительную деформацию целесообразно разделять и рассматривать в виде совокупности ее составных частей: высокоэластической и пластической [269; 273; 276; 303] или же обратимой и необратимой [270; 276; 296]. Если величина общей относительной деформации рассчитывается по Генки, то решение вопроса о вкладе ее составных частей в прирост длины нити сложности не представляет. Хорошо известно, что кратность общей относительной деформации (λ) определяется произведением кратностей высокоэластической (λ_e) и пластической (λ_f) составляющих. При этом $\lambda = l/l_0$, $\lambda_e = l/l_f$, $\lambda_f = l_f/l_0$, где l и l_f – длина отрезка вытянутого образца до и после его упругого (высокоэластического) восстановления при температуре близкой к истинной температуре плавления полимера. Следовательно,

$$(l/l_0) = (l/l_f) \cdot (l_f/l_0). \quad (6.1)$$

После логарифмирования уравнения (6.1) получаем выражение, характеризующее аддитивный вклад составляющих растяжения в общую величину деформации по Генки

$$\ln(l/l_0) = \ln(l/l_f) + \ln(l_f/l_0). \quad (6.2)$$

Необходимо, впрочем, отметить, что из-за несовпадения метрического и логарифмического масштабов линейная связь между реальным увеличени-

ем длины нити ($l-l_0$) и деформацией по Генки отсутствует. Вследствие этого практическая значимость выражения (6.2) снижается. Прямо пропорциональные зависимости между отдельными составляющими деформации и приростом длины нити могут быть получены лишь тогда, когда для описания относительной деформации применяется выражение Коши. К сожалению, сведения о наличии таких зависимостей в литературе отсутствуют. Их поиск предполагает анализ влияния каждой из составляющих деформации на прирост длины вытянутого образца. Рассмотрение этого вопроса и предпринято в настоящей работе.

Аддитивный вклад обратимой и необратимой составляющих деформации в общую длину вытянутого образца можно оценить с помощью показателей, определяющих продольную деформацию вязкоэластичного тела. Если l_0 исходная длина образца, то увеличение его продольного размера вследствие течения (необратимой деформации) составляет (l_f-l_0) , а вследствие обратимой деформации: $(l-l_f)$. Полное увеличение длины образца определяется суммой двух слагаемых

$$(l_f-l_0) + (l-l_f) = (l-l_0). \quad (6.3)$$

Поскольку $l = l_0 \cdot \lambda$, $l_f = l_0 \cdot \lambda_f$, а $\lambda = \lambda_f \cdot \lambda_e$, то равенство (6.3) можно выразить в иной форме

$$l_0 (\lambda_f - 1) + l_0 \lambda_f (\lambda_e - 1) = l_0 (\lambda - 1). \quad (6.4)$$

При одних и тех же условиях вытягивания (представленных, например, в каждой строке таблицы 6.1) как значения, так сумма соответствующих слагаемых в уравнениях (6.3; 6.4) одинаковы.

Из уравнения (6.4) видно, что все входящие в него члены содержат общий множитель – длину исходного недеформированного образца l_0 . В соответствии с применяемой нами и другими исследователя [270; 280; 303] методикой определения составных частей деформации $l_0 = l/\lambda$ является, как и λ , величиной переменной, в то время как длина отрезка вытянутой нити l при испытаниях образцов с различной кратностью вытягивания не изменяется (в наших экспериментах $l = 1000$ мм). Между тем в реальных технологических

условиях, где вытягивание происходит непрерывно, а значение λ рассчитывается как отношение линейных скоростей тянущих и питающих галет, правомее поступать наоборот (использовать обратную систему отсчета). Исходную длину нити целесообразнее брать постоянной (равной, например, единице), а значения деформации выражать в кратных по отношению к ней величинах. По Коши относительную величину необратимой, обратимой и общей деформации нити можно определить как частное от деления всех членов уравнения (6.3) на l_0

$$(l_f - l_0) / l_0 + (1 - l_f) / l_0 = (1 - l_0) / l_0. \quad (6.5)$$

При делении членов уравнения (6.4) на l_0 получаем тождественное выражение

$$(\lambda_f - 1) + \lambda_f (\lambda_e - 1) = (\lambda - 1). \quad (6.6)$$

Проверка показывает, что при одинаковых режимах вытягивания значения соответствующих слагаемых в уравнениях (6.3-6.6), выраженные в процентах от их суммы, совпадают друг с другом. Следовательно применение уравнений (6.5) и (6.6) для нахождения относительных величин деформации правомерно. В случае непрерывного режима вытягивания более привлекательным выглядит использование уравнения (6.6).

График зависимости величины относительной обратимой деформации $\lambda_f (\lambda_e - 1)$ от общего относительного прироста длины ПЭ гель-нити $(\lambda - 1)$, построенный по данным таблицы 6.1, показан на рисунке 6.3. Видно, что для всех представленных в таблице 6.1 режимов растяжения прирост длины нити за счет обратимой деформации отклоняется от полного увеличения ее продольного размера (изображенного на рисунке 6.3 прямой линией) весьма незначительно. Влияние $\lambda_f (\lambda_e - 1)$ на увеличение $(\lambda - 1)$ выглядит доминирующим.

Что касается относительной необратимой деформации $(\lambda_f - 1)$, то на начальном этапе растяжения ее вклад в общий относительный прирост длины гель-нити почти не ощутим и становится заметным лишь на заключительном этапе термовытягивания (рисунок 6.4). Полученные сведения полностью

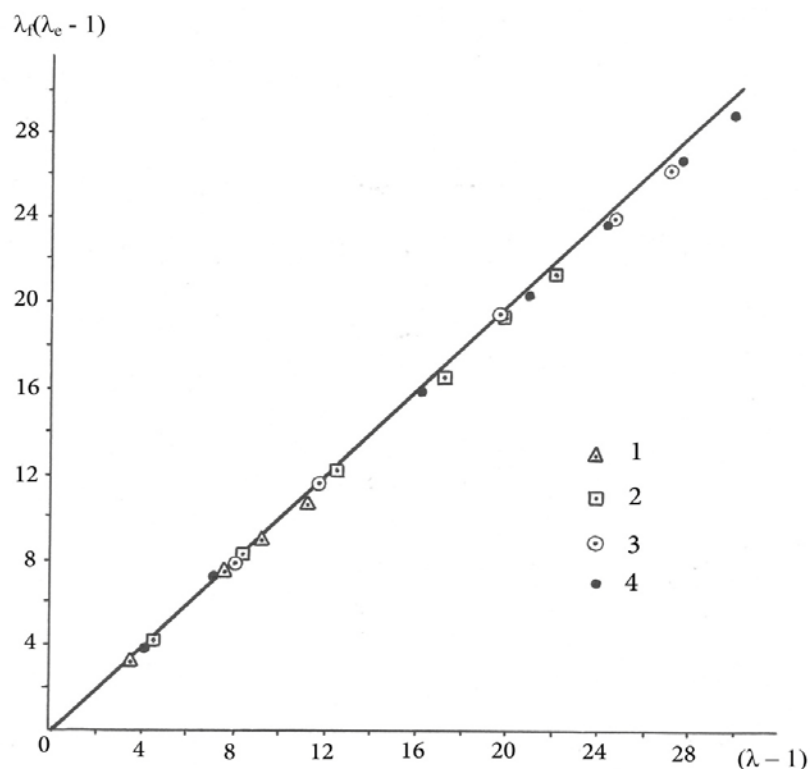


Рисунок. 6.3. Аддитивный вклад обратимой деформации в прирост длины ПЭ гель-нити, вытянутой при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{\text{ср}}=0,032 \text{ с}^{-1}$. до различных значений степени растяжения (прямой линией показано полное увеличение продольного размера нити).

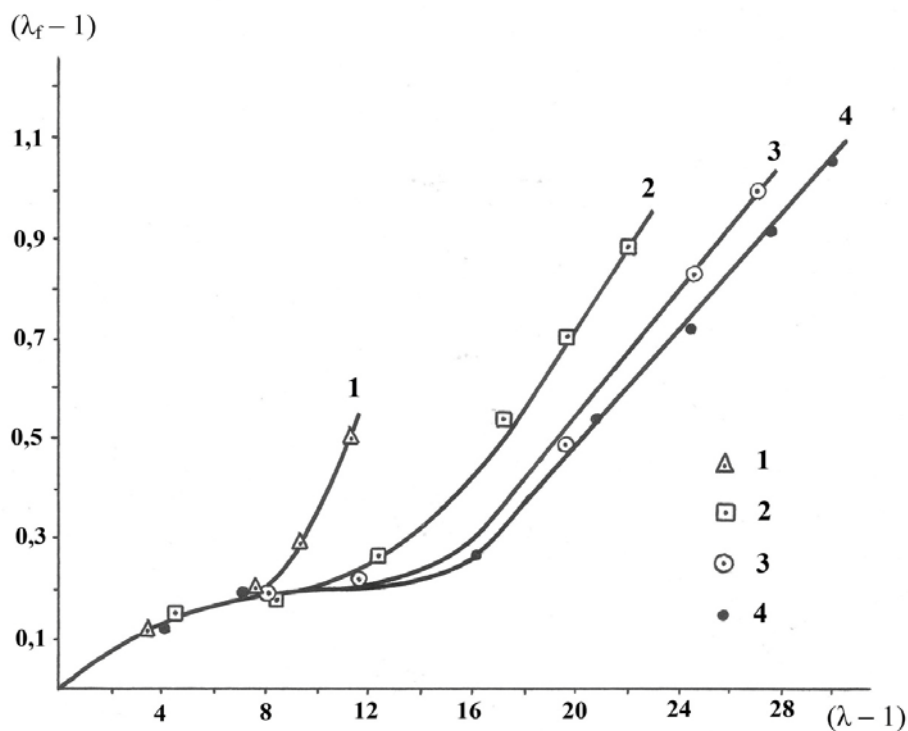


Рисунок 6.4. Аддитивный вклад необратимой деформации в общую относительную длину ПЭ гель-нити, вытянутой при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{\text{ср}}=0,032 \text{ с}^{-1}$.

подтверждают мнение С.П. Папкова [423] о том, что полимерные гели (студни) представляют собой системы, для которых характерны большие обратимые и весьма низкие необратимые деформации.

Анализируя вклад составляющих растяжения в прирост длины вытянутого образца, следует обратить внимание на одно важное, с нашей точки зрения, обстоятельство. Одночлен уравнения (6.6), характеризующий развитие относительной обратимой деформации $\lambda_f (\lambda_e - 1)$ содержит в качестве множителей не только степень высокоэластической $(\lambda_e - 1)$, но и кратность пластической (λ_f) деформации. Величина $\lambda_f (\lambda_e - 1)$ зависит как от λ_f , так и от $(\lambda_e - 1)$. Между тем некоторыми исследователями понятия обратимой и высокоэластической деформации иногда воспринимаются как синонимы. На недопустимость такого отождествления указывает Аскадский [275]. Он отмечает, что в процессе растяжения вязкоэластичного тела пластическая и высокоэластическая деформации развиваются одновременно. В каждый момент времени форма образца уже необратимо изменена, поэтому обратимую часть деформации следует соотносить не с первоначальной длиной образца, а с вновь приобретенной в результате течения. Значение степени высокоэластической деформации предлагается выразить как

$$(\lambda_e - 1) = (1 - I_f) / I_f. \quad (6.7)$$

Точно такой же вывод вытекает из рассмотрения уравнения (6.6). После переноса $(\lambda_f - 1)$ в правую часть уравнения получаем

$$\lambda_f (\lambda_e - 1) = \lambda - \lambda_f. \quad (6.8)$$

Отсюда

$$(\lambda_e - 1) = (\lambda - \lambda_f) / \lambda_f. \quad (6.9)$$

Следовательно степень высокоэластической деформации $(\lambda_e - 1)$ характеризует не всю относительную обратимую деформацию $(\lambda - \lambda_f)$, а лишь ее определенную часть (долю), равную $1/\lambda_f$.

Анализ процесса термовытягивания подразумевает оценку не только доли, но и аддитивного вклада в относительную обратимую деформацию вы-

сокоэластической и пластической составляющих растяжения. Решение этого вопроса каких-либо трудностей не вызывает. Представим вначале, что течение отсутствует ($\lambda_f = 1$). Накопление обратимой деформации осуществляется в этом гипотетическом случае только за счет развития ($\lambda_e - 1$). В то же время в реальном процессе $\lambda_f > 1$ и величина относительной обратимой деформации равна $\lambda_f (\lambda_e - 1)$. Получается поэтому, что разность между $\lambda_f (\lambda_e - 1)$ и ($\lambda_e - 1$) характеризует аддитивный вклад пластической деформации в обратимую

$$\lambda_f (\lambda_e - 1) - (\lambda_e - 1) = (\lambda_f - 1) (\lambda_e - 1). \quad (6.10)$$

После переноса ($\lambda_e - 1$) в правую часть уравнения (6.10) становится ясным, что общая величина относительной обратимой деформации выражается суммой двух членов

$$\lambda_f (\lambda_e - 1) = (\lambda_f - 1) (\lambda_e - 1) + (\lambda_e - 1), \quad (6.11)$$

первый из которых учитывает вклад пластической, а второй высокоэластической составляющей растяжения. Обобщенное выражение, включающее все виды деформации вязкоэластичного тела, можно получить после замены $\lambda_f (\lambda_e - 1)$ в уравнении (6.6) на правую часть уравнения (6.11)

$$(\lambda_f - 1) + (\lambda_f - 1) (\lambda_e - 1) + (\lambda_e - 1) = (\lambda - 1). \quad (6.12)$$

Первый член полученного выражения характеризует аддитивный вклад необратимой деформации в относительный прирост продольного размера нити ($\lambda - 1$), а второй и третий – обратимой. Из выражения (6.12) также следует, что полная величина пластической составляющей растяжения определяется суммой двух слагаемых

$$(\lambda_f - 1) + (\lambda_f - 1) (\lambda_e - 1) = \lambda_e (\lambda_f - 1), \quad (6.13)$$

а высокоэластической составляющей одним слагаемым – ($\lambda_e - 1$). Итоговое уравнение, учитывающее влияние пластической и высокоэластической деформации на относительный прирост продольного размера нити, выглядит при этом следующим образом

$$\lambda_e (\lambda_f - 1) + (\lambda_e - 1) = (\lambda - 1). \quad (6.14)$$

С целью обобщения сказанного в таблице 6.2 приведена форма выражений, описывающих аддитивный вклад обратимой и необратимой, а также высокоэластической и пластической деформации в общую относительную длину $(\lambda - 1)$ вытянутой нити.

Таблица 6.2 Форма выражений, отражающих аддитивный вклад различных видов деформаций в общую относительную длину $(\lambda - 1)$ вытянутой нити

№	Вид относительной деформации	Форма выражений
1	Необратимая	$(\lambda_f - 1)$
2	Обратимая	$\lambda_e (\lambda_e - 1)$
3	Пластическая	$\lambda_e (\lambda_f - 1)$
4	Высокоэластическая	$(\lambda_e - 1)$

Представленные рассуждения свидетельствуют о том, что прирост длины вязкоэластичного тела в процессе одноосного растяжения допустимо рассматривать с двух точек зрения: как следствие накопления обратимой и необратимой деформации или же как результат увеличения высокоэластической и пластической деформации. Представляется, что при изучении процесса ориентационного вытягивания общую деформацию правомернее разделять на высокоэластическую и пластическую. Аддитивный вклад этих составных частей деформации в относительный прирост продольного размера ПЭ нити $(\lambda - 1)$, вытянутой при всех приведенных в таблице 6.1 режимах растяжения, показан на рисунке 6.5. Видно, что по мере роста $(\lambda - 1)$ накопление $(\lambda_e - 1)$ и $\lambda_e (\lambda_f - 1)$ происходит неравномерно (последовательно друг за другом). На начальном этапе вытягивания преобладает развитие $(\lambda_e - 1)$, а на завершающем $\lambda_e (\lambda_f - 1)$. Интересно также отметить, что в образцах нити, предельно вытянутых при 110, 120, 125 °С вклады высокоэластической и пластической деформации в общий относительный прирост длины нити приблизительно одинаковы (рисунок 6.5, а и б), в то время как соответствующие значения для

обратимой и необратимой деформации резко отличаются друг от друга (рисунки 6.3, 6.4).

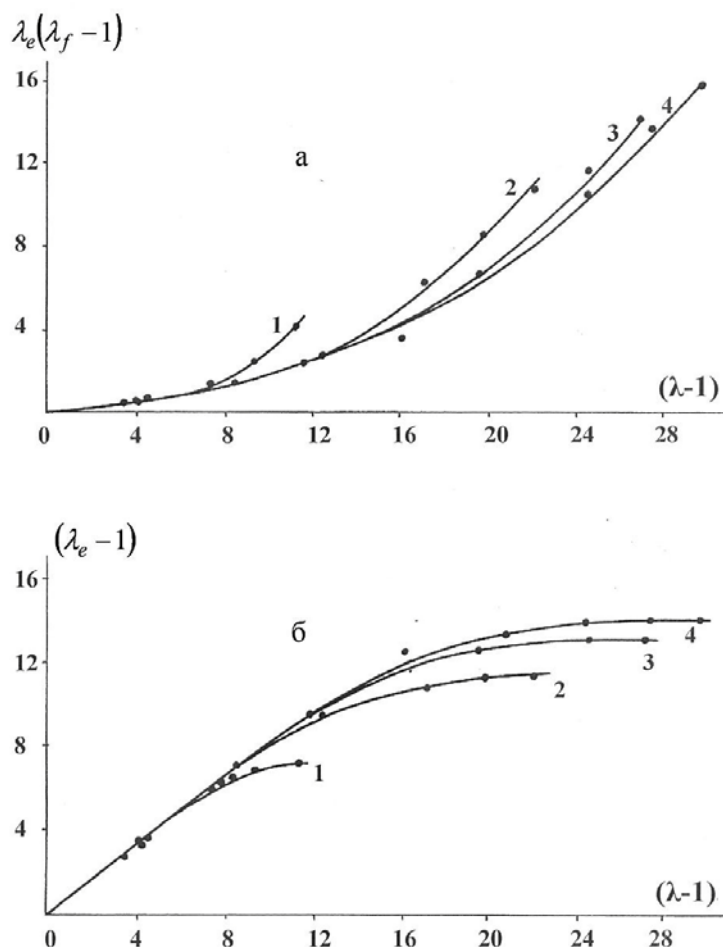


Рисунок. 6.5. Аддитивный вклад пластической (а) и высокоэластической (б) составляющих растяжения в общую относительную длину ПЭ гель нити, вытянутой при температурах: 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{cp}=0,032 \text{ c}^{-1}$.

В завершении подчеркнем, что вывод уравнения (6.14), отражающего вклад пластической и высокоэластической составляющих деформации в относительный прирост продольного размера нити, был необходим для определения и анализа механической работы, которая совершается над нитью при растяжении. Составной частью такого анализа является рассмотрение баланса сил, действующих на нить в процессе вытягивания.

6.3. Растягивающая сила и работа деформации

Деформация гель-нити сопровождается ростом внешней растягивающей силы F , величина которой значительна и достигает $\sim 1/3$ от абсолютной

разрывной нагрузки предельно вытянутых образцов (таблица 6.1). В общем виде баланс сил, действующих на нить при термовытягивании, имеет вид [264; 265]

$$F = F_{\text{rheo}} + F_{\text{in}} + F_{\text{surf}} + F_{\text{hydro}} + F_{\text{graw}} + F_{\text{reib}}, \quad (6.15)$$

где F_{rheo} – реологическое сопротивление полимера, F_{in} – сила инерции, F_{surf} – сила поверхностного натяжения, F_{hydro} – сила гидродинамического сопротивления среды, F_{graw} – сила, учитывающая влияние массы нити, F_{reib} – сила трения нити о проводящие детали.

Поскольку каркас геля находится при растяжении в твердом агрегатном состоянии, а его вес в жидкости (масле) с плотностью около 800 кг/м^3 весьма незначителен, то влияние F_{surf} и F_{graw} пренебрежимо мало. Из-за отсутствия в конструкции вытяжной ванны контактирующих с нитью поверхностей наличие F_{reib} также исключается. Вклад остальных составляющих силового баланса не столь очевиден и подлежит рассмотрению.

Появление сил инерции обусловлено, как известно [266], приращением кинетической энергии нити

$$F_{\text{in}} = Q \cdot (V - V_0), \quad (6.16)$$

где Q – массовый расход, подаваемый на термовытягивание гель-нити; V , V_0 – линейные скорости тянущих и питающих галет. Выясняется, что даже при экстремальном сочетании параметров процесса величина F_{in} не превышает для указанных в таблице 6.1 режимов растяжения 10^{-2} сН.

Значение гидродинамического сопротивления F_{hydro} вычисляется на основании коэффициента поверхностного трения нити об окружающую ее вязкую среду, который рассчитывается, в свою очередь, с помощью различных, зависящих от критерия Рейнольдса (Re) и других факторов, формул. Ввиду того, что при растяжении гель-нити Re может изменяться от 20 до 65, для нахождения коэффициента трения C_f использована формула [424], обнаруживающая хорошую сходимость с экспериментом в промежутке $5 < Re < 120$

$$C_f = 0.37 Re^{-0.61}. \quad (6.17)$$

По величине C_f определяется напряжение сдвига σ_r на поверхности нити, движущейся со скоростью V в среде с плотностью ρ

$$\sigma_r = 0.5 C_f \rho V^2, \quad (6.18)$$

а затем и гидродинамическое сопротивление среды

$$F_{\text{hydro}} = \pi D_x L \sigma_r, \quad (6.19)$$

где L – длина ванны вытягивания, D_x – общий условный диаметр комплексной гель-нити. Расчеты по указанным выше формулам показывают, что величина F_{hydro} возрастает по мере вытягивания гель-нити от 0,15 до 1,3 сН, оставаясь при этом на низком в сравнении с внешней растягивающей нагрузкой уровне.

Оценки, основанные на использовании критериальных уравнений, позволяют утверждать, что вклад F_{hydro} в силовой баланс нити весьма незначителен и в реальных условиях может не учитываться. Единственной силой, уравновешивающей внешнюю растягивающую нагрузку, следует признать реологическую составляющую натяжения, уровень которой определяется происходящими в деформируемой нити процессами. Это означает, что приложенное извне усилие должно передаваться вдоль вытягиваемого образца без изменений. Данный промежуточный вывод находит прямое экспериментальное подтверждение. В отсутствие тормозных элементов различия в натяжении нити на входе и выходе из ванны термовытягивания не превышают ошибки измерения, то есть практически отсутствуют.

Наличие уравновешенной растягивающей силы ($F = F_{\text{theo}}$) обуславливает появление в гель-нити механического напряжения. Различают приведенное σ_o и истинное σ_n напряжение. Первое рассчитывается по отношению нагрузки к линейной плотности исходного, поступающего на вытягивание образца m_o : $\sigma_o = F/m_o$; второе учитывает снижение поперечных размеров при растяжении и основывается на реальном значении линейной плотности нити m : $\sigma_n = F/m$. Поскольку $m = m_o/\lambda$, где m_o – постоянная в условиях эксперимента величина, то σ_o и F линейно связаны, а $\sigma_n = \sigma_o \cdot \lambda$. Развитие σ_n и σ_o в процессе деформации гель-нити показано на рисунках 6.6 и 6.7.

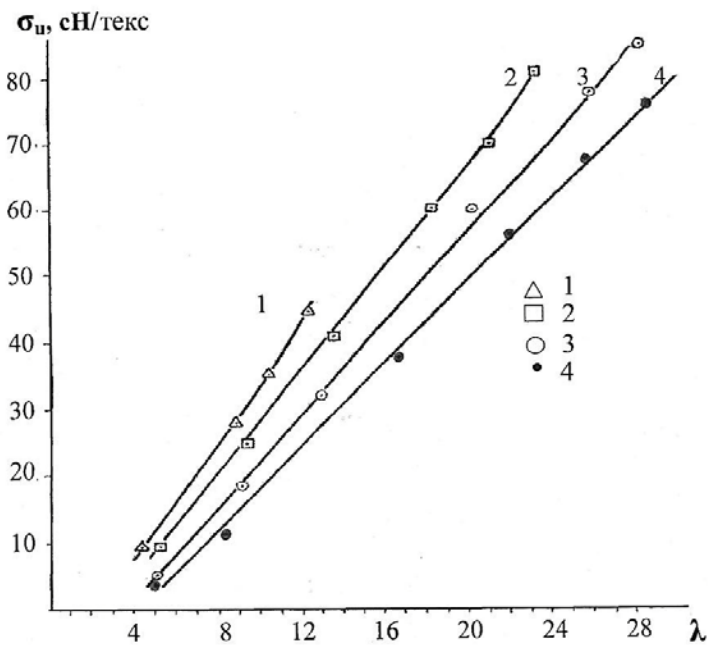


Рисунок. 6.6. Зависимость истинного напряжения от общей кратности растяжения ПЭ гель-нити, вытянутой при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{\text{ср}}=0,032 \text{ с}^{-1}$.

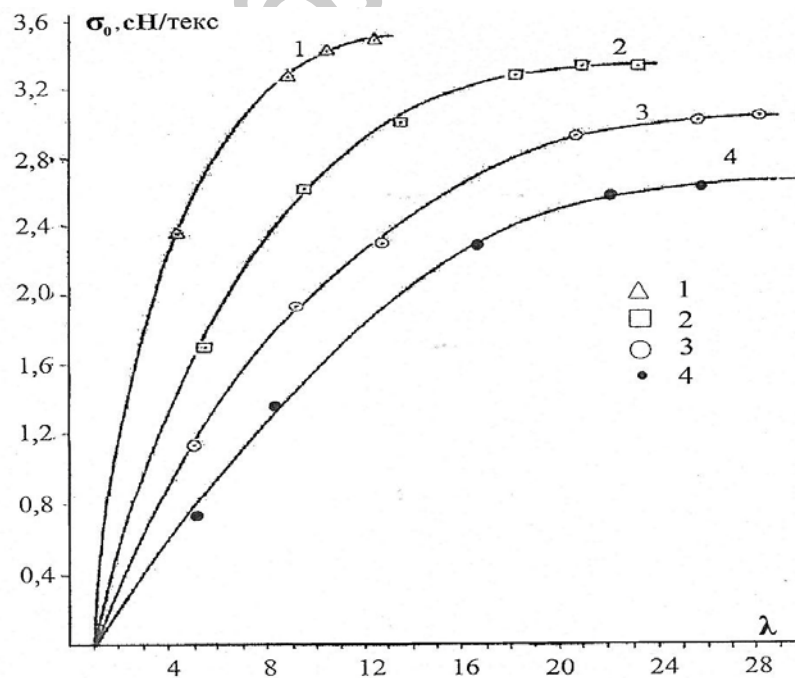


Рисунок. 6.7. Зависимость приведенного напряжения от общей кратности растяжения ПЭ гель-нити, вытянутой при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{\text{ср}}=0,032 \text{ с}^{-1}$.

Видно, что за исключением короткого начального участка ($\lambda < 6$) зависимости $\sigma_{и}(\lambda)$ практически линейные. Угол наклона прямых к оси абсцисс тем значительнее, чем ниже температура вытягивания. В отличие от истинного напряжения рост σ_0 происходит в основном на начальном этапе растяжения, а затем замедляется, асимптотически приближаясь к предельным значениям, уровень которых снижается с повышением температуры.

Примечательно, что взаимное расположение зависимостей $\sigma_{и}(\lambda)$, $\sigma_0(\lambda)$, представленных на рисунках 6.6, 6.7, не согласуется с кинетической теорией высокоэластичности [278], в свете которой величина $\sigma_{и}$ или σ_0 должна не уменьшаться, а увеличиваться с ростом температуры. Указанное противоречие, характерное и для других полимеров [290], является, впрочем, кажущимся. Дело в том, что при вытягивании гель-нити действие внешней силы направлено не только на развитие высокоэластической деформации, но и на частичное разрушение не полностью расплавленных КСЦ. Повышение температуры сопровождается ослаблением когезионного взаимодействия между складками цепей в кристаллических узлах геля и приводит к их распаду при меньших значениях внешней растягивающей нагрузки. Именно из-за снижения усилия, необходимого для твердофазного разрушения КСЦ, графики зависимостей $\sigma_{и}(\lambda)$ или $\sigma_0(\lambda)$ располагаются по отношению друг к другу тем ниже, чем выше температура вытягивания.

Для аргументации дальнейших рассуждений необходимо конкретизировать еще одно обстоятельство. Представляется, что вплоть до нарушения сплошности образца все входящие в F_{theo} составляющие равномерно распределяются по полимерному каркасу вытягиваемой гель-нити. Силовое поле $F_{theo} = F$ едино. В то же время работу по увеличению продольного размера нити необходимо разделять на две различные компоненты. Первая, обеспечивающая скольжение относительно друг друга элементов формирующейся надмолекулярной (фибриллярной) структуры, рассеивается в виде тепла. Вторая, направленная на распрямление и ориентацию молекулярных сегментов, перешедших из структурно упорядоченного состояния в высокоэласти-

ческое, приводит к изменению энтропийной составляющей системы и аккумулируется внутри нити вследствие ориентационной кристаллизации полимера. С учетом формулы (6.14) баланс работ по деформированию гель-нити можно представить в виде

$$F \lambda_e (\lambda_f - 1) + F (\lambda_e - 1) = F (\lambda - 1), \quad (6.20)$$

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. Графики зависимостей $F \lambda_e (\lambda_f - 1)$ и $F (\lambda_e - 1)$ от степени вытягивания $(\lambda - 1)$ гель-нити при различных температурах, построенные по данным таблицы 6.1, показаны на рисунке 6.8.

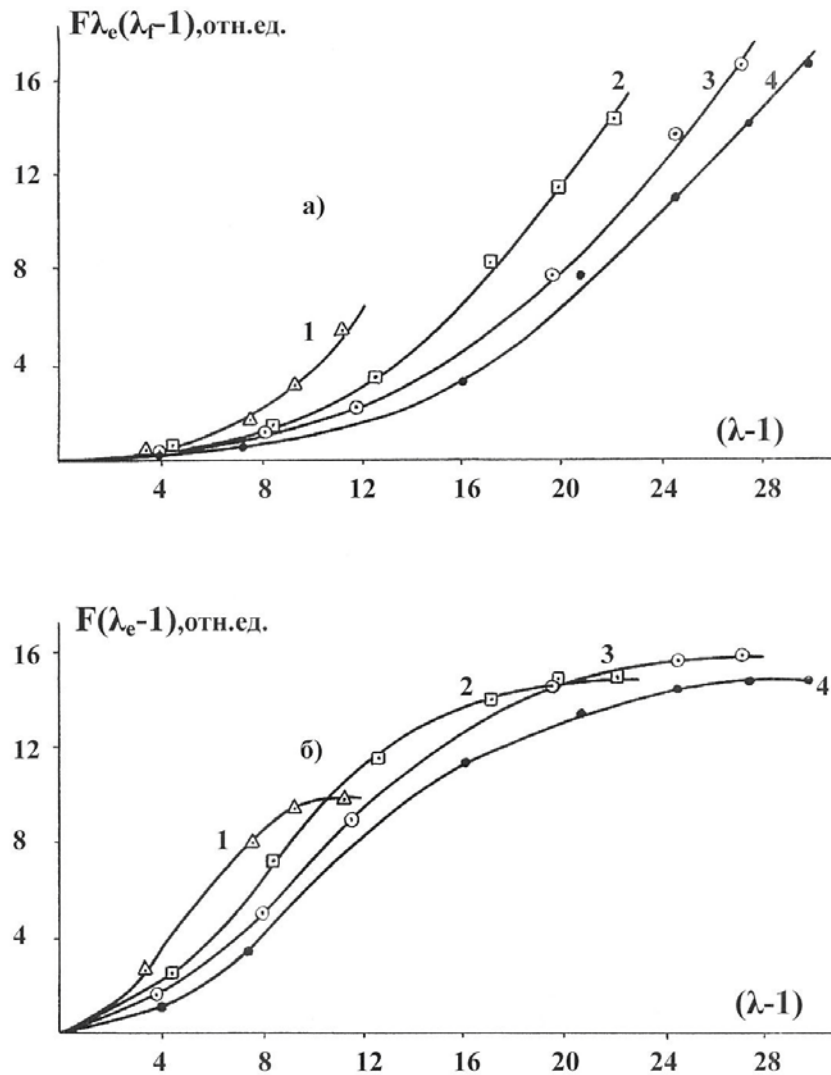


Рисунок. 6.8 Изменение эквивалентов механической работы в процессе увеличения относительного продольного размера ПЭ гель-нити за счет пластической (а) и высокоэластической (б) деформации при температурах: 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°С (4) и $\dot{\epsilon}_{ср} = 0,032 \text{ с}^{-1}$.

Видно, что на начальном этапе термовытягивания в общем балансе работ преобладает $F(\lambda_e - 1)$, а на завершающем – $F\lambda_e(\lambda_f - 1)$. При этом доля $F(\lambda_e - 1)$ в общем балансе работ снижается по ходу растяжения нити тем быстрее, чем ниже температура вытягивания (рисунок 6.9). При предельно высоких (предразрывных) значениях $(\lambda - 1)$ отношение $F(\lambda_e - 1) / F(\lambda - 1)$ становится ниже 0,5.

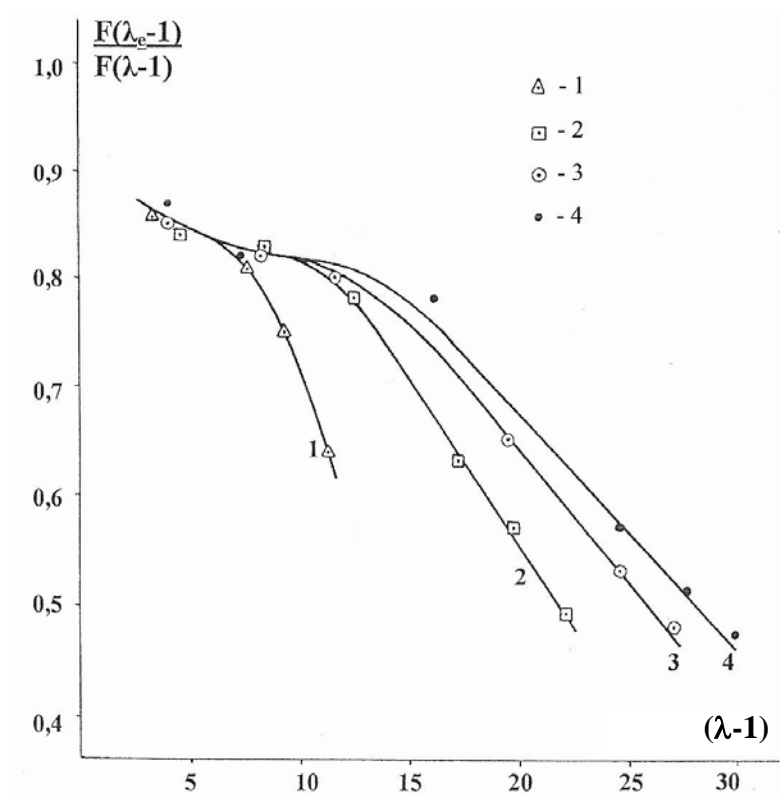


Рисунок. 6.9. Изменение доли $F(\lambda_e - 1)$ в общей работе по увеличению продольного размера ПЭ гель-нити в процессе ее растяжения при температурах: 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{cp}=0,032 \text{ c}^{-1}$.

6.4. Влияние работы деформации на прочностные показатели нити

Развитие деформации под действием внешней растягивающей силы приводит к значительному изменению прочностных показателей нити. На рисунке 6.10 представлена динамика изменения абсолютной разрывной нагрузки (P) образцов гель-нити по ходу термовытягивания. С ростом кратности вытягивания (λ) величина P вначале повышается (тем значительнее, чем ниже температура), а после прохождения соответствующего максимума на-

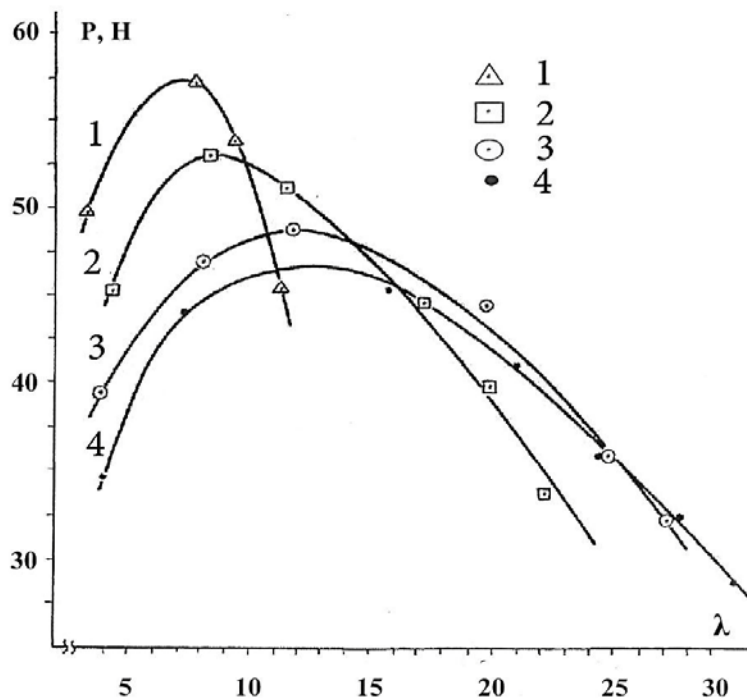


Рисунок. 6.10. Зависимость абсолютной разрывной нагрузки ПЭ гель-нити от общей кратности вытягивания при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{cp}=0,032 \text{ c}^{-1}$.

чинает снижаться. Сопоставление рисунков 6.1 и 6.10 позволяет предположить, что причиной снижения P является переход в область накопления пластической деформации (λ_f). Справедливость сказанного подтверждает рисунок 6.11. В том случае, когда абсолютная разрывная нагрузка нити становит-

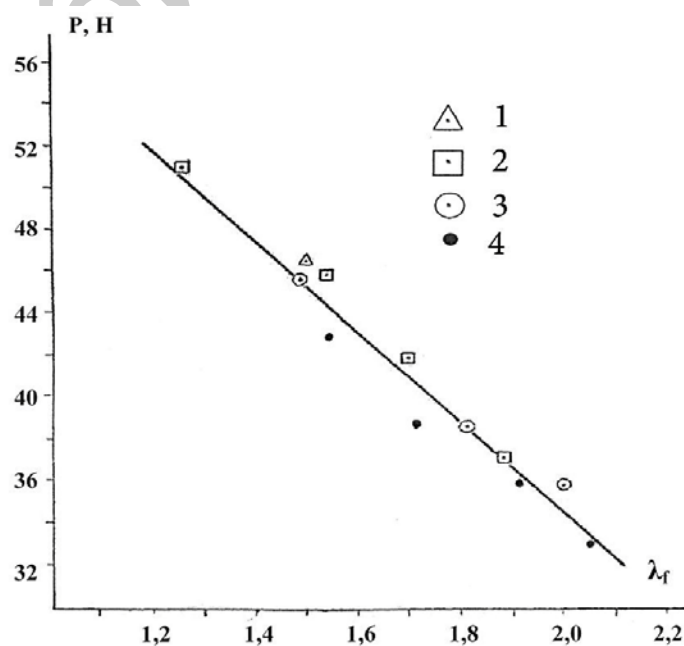


Рисунок. 6.11. Зависимость абсолютной разрывной нагрузки ПЭ гель-нити от кратности пластической деформации при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{cp}=0,032 \text{ c}^{-1}$.

ся ниже максимальной, связь между λ_f и P удовлетворительно отображается линейной зависимостью, которая является общей для всех представленных в таблице 6.1 режимов растяжения. Полученный результат выглядит вполне ожидаемым. Представляется, что развитие λ_f сопровождается пропорциональным сокращением числа передающих нагрузку цепей в поперечном сечении гель-нити и соответствующим уменьшением P .

Увеличение удельной разрывной нагрузки (прочности) гель-нити в процессе вытягивания при различных температурах показано на рисунке 6.12. Видно, что вначале рост прочности (σ_p) происходит быстро, а затем замедляется, приближаясь постепенно к предельным, индивидуальным для каждой конкретной температуры значениям. При рассмотрении рисунка 6.12 обнаруживается его сходство с рисунком 6.1. Это может означать, что зависимости $\sigma_p(\lambda)$ и $\lambda_e(\lambda)$ развиваются по совпадающим закономерностям.

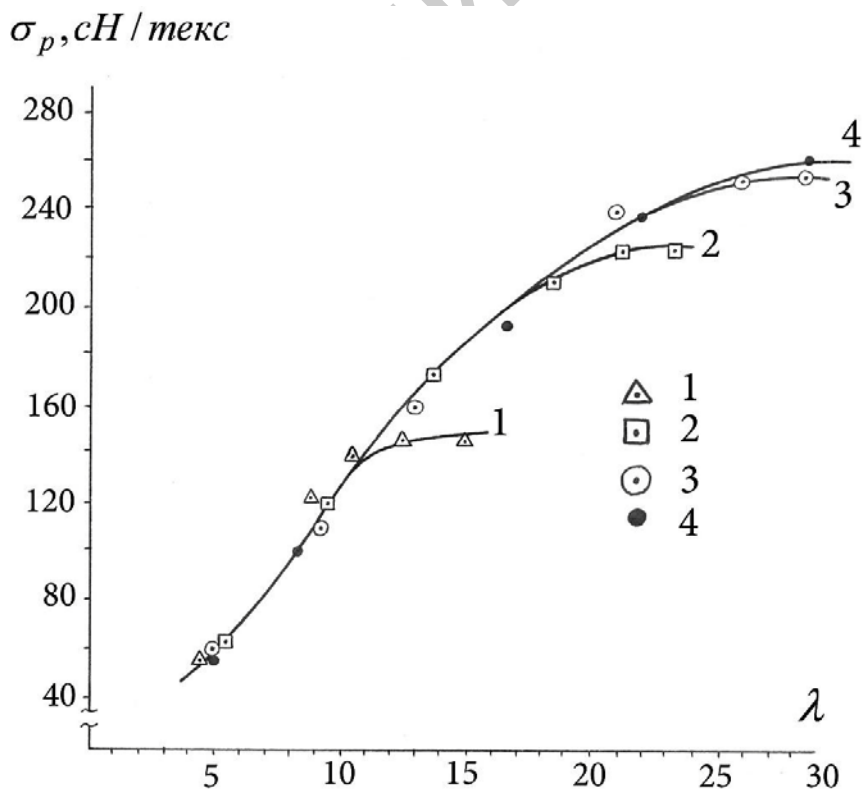


Рисунок. 6.12. Зависимость удельной разрывной нагрузки ПЭ гель-нити от общей кратности вытягивания при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{cp}=0,032 \text{ с}^{-1}$.

Влияние термовытягивания на прочностные показатели химических волокон подробно изучено в работах [280; 281; 290; 303; 416]. Показано, что ориентационное упрочнение волокон из аморфных полимеров и полипропилена вызвано не всей деформацией, а только ее высокоэластической составляющей. Между λ_e и σ_p была обнаружена линейная зависимость. Некоторый разброс результатов на завершающих этапах развития λ_e , значение которой не превышало 8, авторы относят к ошибкам эксперимента и наличию в волокнах различного рода дефектов. Зависимость σ_p (λ_e) гель-нити из СВМПЭ представлена на рисунке 6.13. Видно, что при температуре выше 100 °С и $\lambda_e < 9$ связь между λ_e и σ_p действительно линейная. В то же время с повышением λ_e отклонения от прямолинейности настолько возрастают (тем быстрее, чем ниже температура вытягивания), что не могут быть отнесены к ошибкам эксперимента.

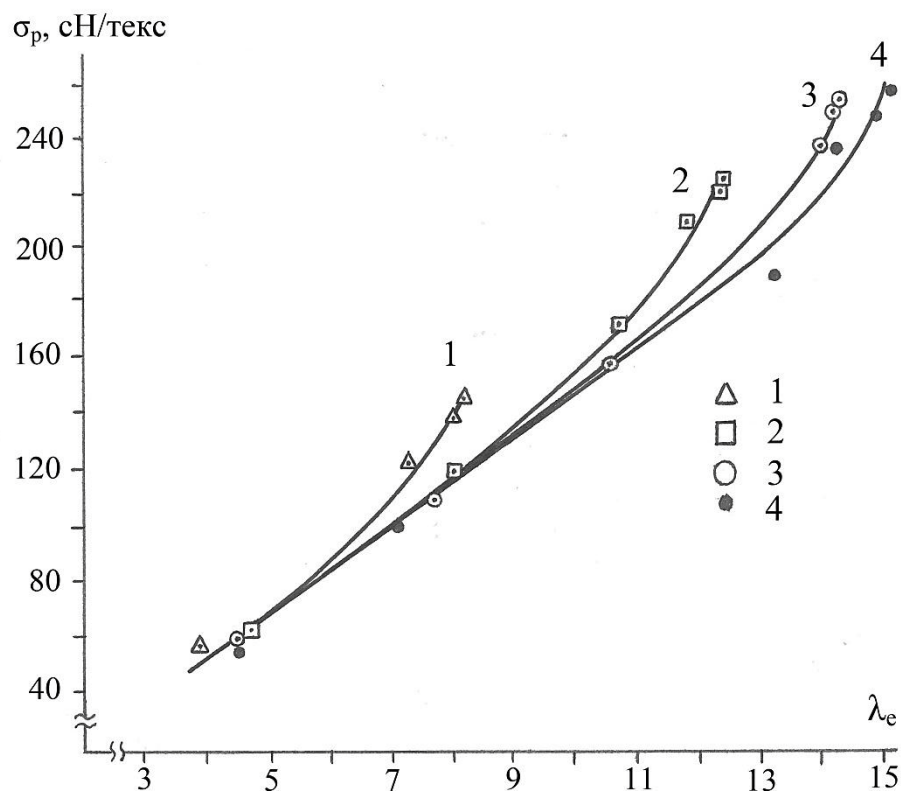


Рисунок. 6.13. Зависимость удельной разрывной нагрузки ПЭ гель-нити от кратности высокоэластической деформации при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125 °С (4) и $\dot{\epsilon}_{cp}=0,032 \text{ c}^{-1}$.

Вполне очевидно, что для гель-нити из СВМПЭ в области больших λ_e прямолинейная зависимость между λ_e и σ_p , выявленная в работах [280; 281; 290; 303; 416], не соответствует полученным нами опытными данным и нуждается в корректировке. При решении данного вопроса за основу приняты следующие результаты проведенного исследования:

- 1) внешняя растягивающая сила F уравнивается только реологической составляющей натяжения F_{theo} и передается вдоль вытягиваемой гель-нити практически без изменений;
- 2) энергия, которая накапливается внутри нити, прямо пропорциональна работе по развитию высокоэластической составляющей деформации и выражается произведением внешней растягивающей силы F на степень высокоэластической деформации $(\lambda_e - 1)$;
- 3) снижение абсолютной разрывной нагрузки P вытянутых образцов прямо пропорционально кратности пластической деформации λ_f и вызвано сокращением числа передающих нагрузку цепей в поперечном сечении нити.

Анализ полученных результатов позволил сформулировать предположение о том, что независимо от режима растяжения нити (в том числе от температуры) абсолютная разрывная нагрузка вытянутых образцов, откорректированная с учетом влияния кратности пластической деформации, будет прямо пропорциональна работе по увеличению относительной длины нити за счет развития высокоэластической составляющей деформации

$$P \lambda_f = a + b F (\lambda_e - 1). \quad (6.21)$$

Изменение удельной разрывной нагрузки (прочности) $\sigma_p = P/m$ должно описываться в этом случае следующим линейным уравнением

$$\sigma_p = c + d [F (\lambda_e - 1) / m \lambda_f], \quad (6.22)$$

где a, b, c, d – постоянные в условиях опыта числовые коэффициенты. С учетом того, что $F/m = \sigma_n = \sigma_0 \lambda$, а $\lambda = \lambda_e \lambda_f$ уравнение (6.22) легко трансформируется и может быть представлено в виде других равноценных вариантов

$$\sigma_p = c + d [\sigma_n (\lambda_e^2 - \lambda_e) / \lambda] \quad (6.23)$$

или

$$\sigma_p = c + d \sigma_0 (\lambda_e^2 - \lambda_e). \quad (6.24)$$

Экспериментальные данные обоснованность высказанного предположения подтверждают. За исключением начального участка растяжения ($\lambda < 6$), предшествующего образованию шейки, графическое изображение уравнений (6.21–6.24) действительно отображается прямыми линиями. Ход зависимости, которая описывается уравнениями (6.22–6.24), показан на рисунке 6.14.

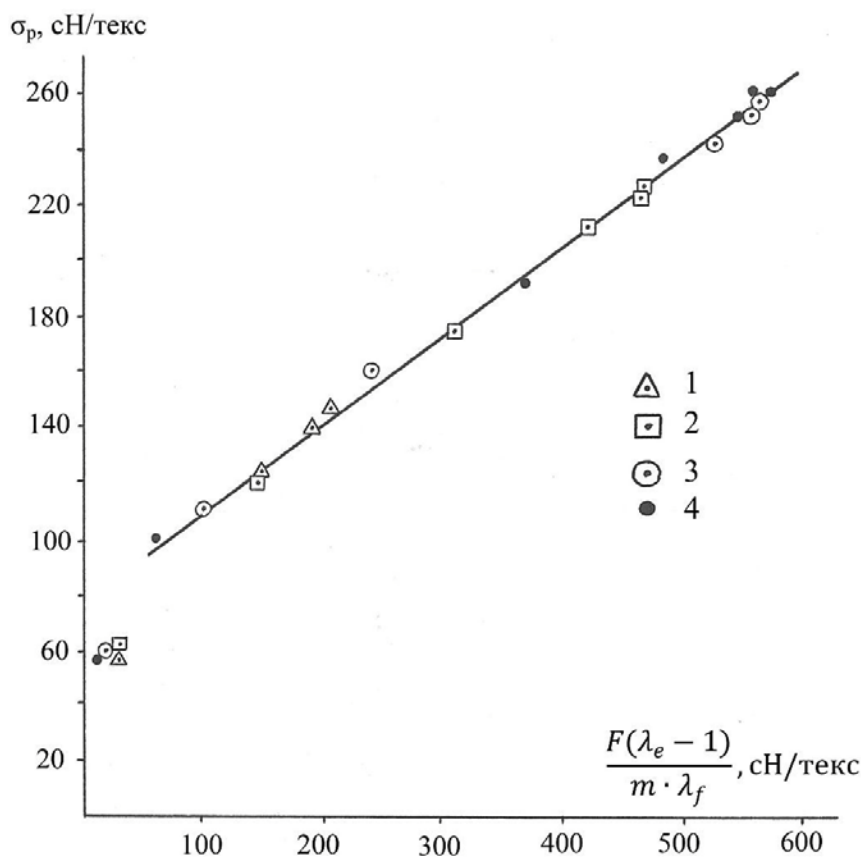


Рисунок 6.14. Зависимость удельной разрывной нагрузки ПЭ гель-нити, вытянутой при температурах: 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C (4) и $\dot{\epsilon}_{cp}=0,032 \text{ с}^{-1}$, от работы по увеличению продольных размеров образца за счет высокоэластичной составляющей растяжения, откорректированной с учетом значения пластической деформации и линейной плотности.

Видно, что для гель-нити, сформованной из 3 % прядильного раствора СВМПЭ с $M_v = 3,3 \cdot 10^6$ г/моль величина углового коэффициента d составляет 0,32, а отрезка c , отсекаемого прямой на оси ординат, – 77 сН/текс. Низкие (в сравнении с ожиданием) значения σ_p на начальном этапе деформирования

($\lambda < 6$) объясняются тем, что слабо вытянутые образцы подвержены усадке, обусловленной частичным восстановлением их размеров за счет той доли высокоэластической деформации, которая обратима даже при комнатной температуре. Линейная плотность нити при этом повышается, а абсолютная разрывная нагрузка практически не изменяется. Значения $\sigma_p = P/m$ оказываются поэтому заниженными. У нитей, вытянутых до $\lambda > 6$, усадка практически отсутствует и графики уравнений (6.22–6.24) становятся прямолинейными.

Полученные уравнения, отражающие связь между компонентами деформации, растягивающей силой (напряжением), линейной плотностью нитей и прочностью ориентированных образцов применялись на практике для оптимизации процесса вытягивания. При этом выяснилось, что изменение средневязкостной молекулярной массы СВМПЭ и средней скорости деформации гель-нитей линейность уравнений не нарушает и сказывается лишь на значениях их числовых коэффициентов.

6.5. О связи высокоэластической деформации с приведенным напряжением

Прочностные показатели гель-нити из СВМПЭ многократно повышаются в процессе ориентационного термовытягивания. Рост прочности пропорционален работе по увеличению длины нити за счет развития высокоэластической деформации (λ_e). Необходимым условием развития λ_e является разрушение кристаллических узлов пространственной сетки геля и переход части молекулярных сегментов из структурно упорядоченного состояния в аморфное (высокоэластическое). Этот процесс является, как известно [180], не чисто механическим, а кинетическим, происходящим вследствие тепловых флуктуаций, разрывающих напряженные внешней силой межмолекулярные связи в складках кристаллитов. Более высокая температура приводит к распаду кристаллитов при меньшем напряжении. Известно также [411], что в случае линейных гибкоцепных полимеров с низкой температурой стеклова-

ния (в том числе и гелей СВМПЭ) подвижность перешедших в аморфное состояние участков цепей не лимитируется величиной свободного объема полимера, а зависит от скорости, с которой кинетические сегменты преодолевают потенциальный барьер, отделяющий одно положение временного конформационного равновесия от другого. Инициированные внешней растягивающей нагрузкой гош-транс переходы сегментов обеспечивают распрямление и ориентацию макромолекул вдоль оси растяжения, что приводит к накоплению высокоэластической деформации. Развитие λ_e (то есть увеличение расстояния между концами ориентированных в направлении растяжения макромолекул) сопровождается, в свою очередь, ростом упругой силы энтропийной природы, стремящейся вернуть выпрямленные сегменты цепей в свернутое состояние. Величина усилия, необходимая для разрушения складчатых кристаллитов геля, гош-транс переходов молекулярных сегментов и предотвращения свертывания выпрямленных отрезков цепей компенсируется внешней растягивающей нагрузкой F . Представляется, что при любых фиксированных условиях одностадийного изотермического вытягивания каждому значению λ_e соответствует вполне определенное значение F . Изменение этих показателей взаимобусловлено. В то же время уравнение, удовлетворительно описывающее экспериментальные зависимости F от λ_e в области высоких кратностей растяжения, до сих пор не установлено. Попытка рассмотрения этого вопроса предпринята в настоящей работе.

Руководствуясь некоторыми аналогиями, например, формальным сходством процесса накопления λ_e с протеканием односторонней химической реакции сделаем предположение о том, что зависимость между высокоэластической деформацией и внешней растягивающей нагрузкой описывается кинетическим уравнением химической реакции первого порядка [425]. Роль независимой переменной (времени) отводится при этом λ_e , а роль функции – F . В удобном для анализа виде указную зависимость можно представить следующим образом

$$\sigma_0 = \sigma_{01} \cdot e^{K\lambda_e}, \quad (6.25)$$

где σ_0 – величина приведенного напряжения, равная отношению растягивающей нагрузки F к линейной плотности m_0 исходной, не подвергнутой ориентационному вытягиванию нити ($\sigma_0 = F/m_0$); σ_{01} и K – постоянные при выбранной температуре опыта коэффициенты. Достоверность предложенной зависимости не очевидна и нуждается в экспериментальной проверке, для осуществления которой были использованы представленные в таблице 6.1 опытные данные.

Известно [425], что отличительным признаком кинетических кривых первого порядка служит их способность спрямляться в полулогарифмических координатах. Логарифмирование зависимости (6.25) приводит к уравнению

$$\ln \sigma_0 = \ln \sigma_{01} + K \lambda_e. \quad (6.26)$$

Выясняется, что графическое изображение этого уравнения, построенное по экспериментальным данным в координатах $\ln \sigma_0$ (λ_e) действительно представляет собой серию индивидуальных для каждой температуры вытягивания прямых линий (рисунок 6.15).

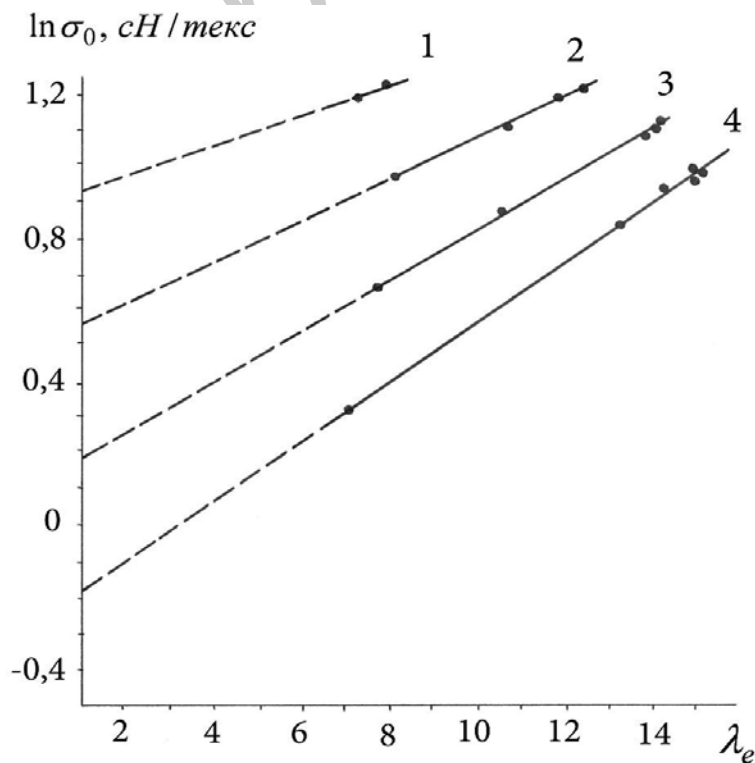


Рисунок. 6.15. Зависимость логарифма приведенного напряжения от кратности высокоэластичной деформации ПЭ гель-нити, вытянутой при температурах 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°C(4) и $\dot{\epsilon}_{cp} = 0,032 \text{ с}^{-1}$.

Угол наклона прямых к оси абсцисс дает значение K ; $\ln\sigma_{01}$ определяется по величине участков, отсекаемых прямыми на оси ординат. Вычисленные по рисунку 6.15 значения $K\sigma_{01}$ и некоторые другие, производные от K и температуры опыта, показатели, смысл которых станет ясен ниже, приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 Показатели, определяющие зависимость приведенного напряжения от кратности высокоэластической деформации при различных температурах вытягивания

T , $^{\circ}\text{K}$	λ_e	σ_{01} , сН/текс	K , сН/текс	K_0 , сН/текс	$(e^{-E/RT}) \cdot 10^{-7}$
373	$\leq 8,2$	2,53	0,041	2104	197
383	$\leq 12,3$	1,75	0,057	2183	269
393	$\leq 14,2$	1,20	0,070	2054	342
398	$\leq 15,1$	0,82	0,082	2132	389

Коэффициент K , характеризующий повышение (приращение) приведенного напряжения по мере роста λ_e , обнаруживает температурную зависимость. Это обстоятельство может быть использовано для нахождения эффективной энергии активации процесса E , которая показывает какой минимальной энергией должны обладать молекулярные сегменты, способные участвовать в актах распрямления цепей. В случае простых, протекающих в одну стадию, превращений значение E рассчитывается обычно с помощью уравнения Аррениуса [426]

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (6.27)$$

или

$$\lg K = \lg K_0 - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (6.28)$$

где R – молярная (универсальная) газовая постоянная; $e^{-E/RT}$ – доля частиц (сегментов цепей), способных участвовать в процессе накопления λ_e ; K_0 – предэкспоненциальный множитель, равный K при $E = 0$ или $T \rightarrow \infty$.

Справедливость применения уравнения Аррениуса для нахождения энергии активации процесса термовытягивания гель-нити продемонстрирована на рисунке 6.16. Видно, что измеренные при различных температурах значения K вполне удовлетворительно укладываются в координатах $\lg K$ ($1/T$) на прямую линию. Вычисленная по наклону этой прямой величина E составляет 33,6 кДж/моль. Входящий в уравнение (6.27) предэкспоненциальный множитель K_0 оказывается, как и следовало ожидать, постоянной, не зависящей от температуры вытягивания величиной (таблица 6.3).

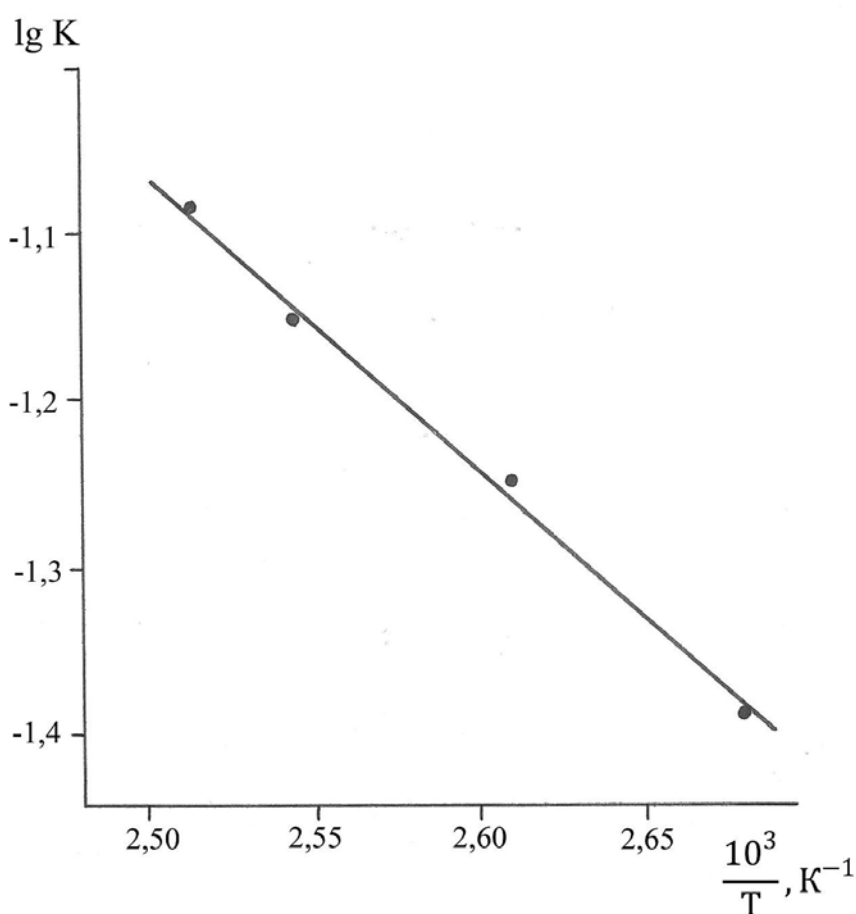


Рисунок. 6.16. Зависимость $\lg K$ от обратной температуры. Отношение масштабов по оси абсцисс и оси ординат: $(1:0,05 \cdot 10^{-3}):(1:0,1)=2000 \cdot [\text{tg} \alpha]=0,878$; $R=8,31$ Дж/моль·град; $E=2,303 R \cdot 2000 \cdot [\text{tg} \alpha]=33,6$ кДж/моль.

Примечательно, что рассчитанная из рисунка 6.16 величина E хорошо согласуется с определенной методом ЯМР широких линий энергией активации трансляционного движения сегментов цепей в структурно упорядоченных областях линейного блочного ПЭ при повышенных температурах [427].

Поскольку в исходной гели-нити единственным блочным образованием являются узлы полимерного каркаса геля, представляющие собой пластинчатые кристаллиты на складчатых цепях (КСЦ), то допустимо предположить, что накопление λ_e при термовытягивании лимитируется распадом КСЦ, ослабленных действием тепла и приложенной извне нагрузки. Указанные в таблице 6.3 значения σ_{01} характеризуют, по-видимому, минимальную для выбранной температуры вытягивания величину приведенного напряжения, по достижении которой начинается разворачивание складчатых цепей кристаллитов и их переход в высокоэластическое состояние. Справедливость высказанного предположения подтверждается тем, что σ_{01} и доля молекулярных сегментов ($e^{-E/RT}$), способных участвовать в процессе накопления λ_e , связаны между собой в исследованном интервале значений линейной зависимостью (рисунок 6.17). Чем выше доля активированных тепловым движением сегментов, тем ниже величина приведенного напряжения σ_{01} , требуемая для распада КСЦ.

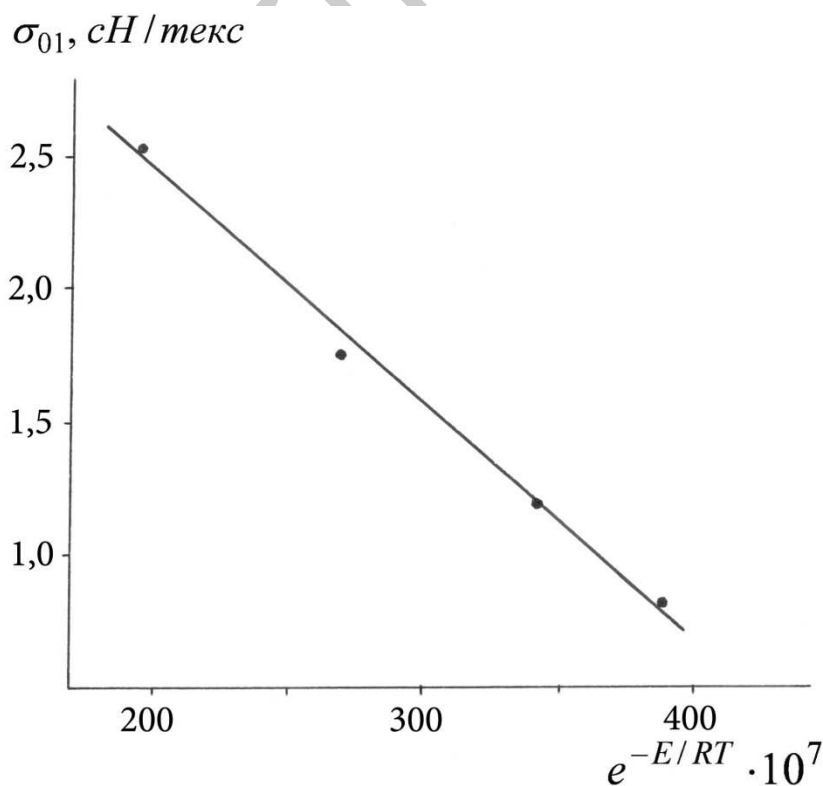


Рисунок. 6.17. Зависимость значений σ_{01} от доли активированных тепловым движением молекулярных сегментов.

Представленные выше рассуждения раскрывают, впрочем, природу только одного из входящих в уравнение (6.26) слагаемых – $\ln\sigma_{01}$. Что касается второго слагаемого – $K\lambda_e$, то его величина непосредственно связана с развитием высокоэластической деформации и определяется той долей приведенного напряжения, которая инициирует гош-транс переходы молекулярных сегментов и компенсирует упругую силу энтропийной природы, стремящуюся вернуть выпрямленные сегменты цепей в состояние равновесного статистического клубка. Из данных таблицы 6.3 и рисунка 6.15 следует, что в отличие от $\ln\sigma_{01}$ значение $K\lambda_e$ с повышением температуры не уменьшается, а возрастает, находясь таким образом в соответствии с положениями кинетической теории высокоэластичности [278].

Сопоставление вычисленных с помощью уравнения (6.25) и экспериментальных значений приведенного напряжения в широком интервале изменения кратности высокоэластической деформации гель-нити показано на рисунке 6.18.

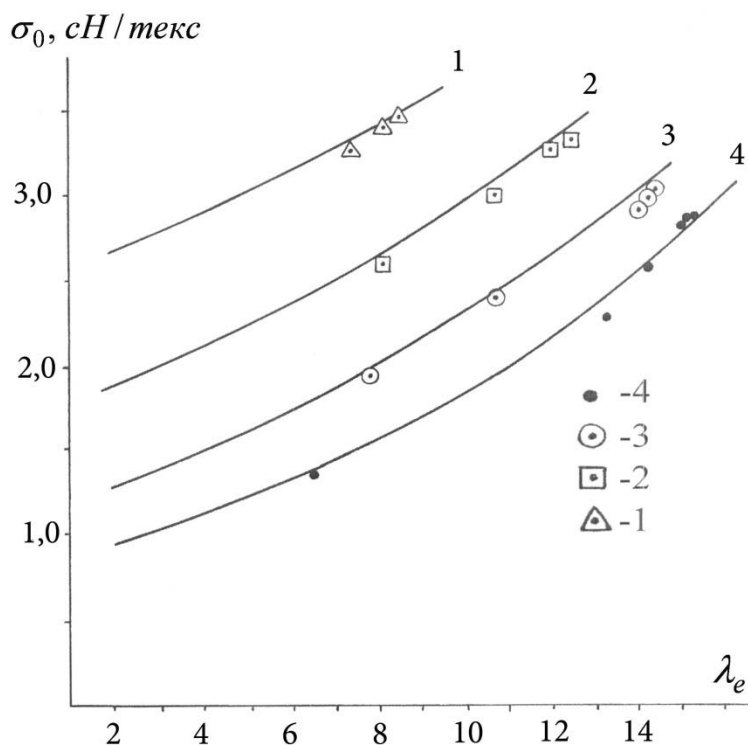


Рисунок. 6.18. Зависимость вычисленных и экспериментальных значений приведенного напряжения от кратности высокоэластической деформации ПЭ гель-нити, вытянутой при температурах: 100 (1), 110 (2), 120 (3), 125°С (4) и $\dot{\epsilon}_{ср}=0,032 \text{ с}^{-1}$ (сплошная линия – расчет; точки - эксперимент).

Как видно из рисунка 6.18, экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на теоретические кривые, что подтверждает, на наш взгляд, возможность использования кинетического уравнения первого порядка для анализа процесса ориентационного изотермического вытягивания ПЭ гель-нити.

Следует отметить, что в отличие от классической теории высокоэластичности, которая хорошо согласуется с результатами эксперимента лишь в области малых деформаций, действие рассмотренного уравнения распространяется на высокие, наиболее значимые для практики кратности вытягивания.

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 кристаллиты. 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 повышению 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 обнару-

живают 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.

В заключение считаю необходимым подчеркнуть, что экспериментальные исследования, обобщенные в настоящей работе, автор проводил совместно с многими сотрудниками ФГУП «ВНИИСВ». Особенно хочется выделить сотрудничество с к.х.н. С.А. Грибановым, к.х.н. Н.И. Кузьминым и Е.А. Ро. Ценными и плодотворными были контакты и совместные работы с учеными других организаций: А.Е. Чмелём (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН); д.х.н., проф. В.А. Захаровым и к.х.н. В.Е. Никитиным (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН); д.х.н., проф. Е.М. Антиповым (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН); к.х.н. С.Д. Хижняк (Тверской государственный университет). Всем им автор выражает свою глубокую благодарность.

Особенно многим автор обязан научному консультанту настоящей работы – д.х.н., проф. П.М. Пахомову, помощь и поддержка со стороны которого были постоянными и значительными.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л.: Химия. 1982. 80 с.
2. Дьячковский Ф.С. Катализаторы полимеризации: Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 674.
3. Н.М. Чирков, П.Е. Матковский, С.Ф. Дьячковский. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия. 1976. 230 с.
4. Б.А. Долгопоск, Е.И. Тинякова. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. 2 изд. М.: Наука, 1985. 243 с.
5. Дж. Оудиан. Основы химии полимеров. М.: Мир. 1974. С. 504-534.
6. Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия. 1980. 240 с.
7. Дьячковский Ф.С. Циглера-Натта катализаторы: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. С. 874.
8. Н.Н. Корнеев. Химия и технология алюминийорганических соединений. М.: Химия. 1979. 254 с.
9. Н.Н. Корнеев, А.Ф. Попов, Б.А. Кренцель. Комплексные металлоорганические катализаторы. М.: Химия. 1969. 208 с.
10. Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. Координация и катализ. М.: Мир. 1980. 421 с.
11. Кренцель Б.А. Координационно-ионная полимеризация: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1094.
12. Арест-Якубович А.А. Координационно-ионная полимеризация: Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 920.
13. Сигаева Н.Н., Гареев А.Р., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Распределение по стереорегулирующей способности и кинетической неоднородности активных центров титансодержащей каталитиче-

- ской системы при полимеризации бутадиена // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 231.
14. Сигаева Н.Н., Сайтова Ф.Ф., Муллағалиев И.Р., Глухов Е.А., Максютова Э.Р., Монаков Ю.Б. Кинетическая неоднородность активных центров ванадийсодержащих каталитических систем при полимеризации изопрена // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 430.
15. Полиолефины. Л.: ОНПО «Пластполимер». 1980. С. 43.
16. Катализаторы для полимеризации этилена в растворе. М.: НИИТЭХИМ. 1982. 42 с.
17. Ю.И. Ермаков, В.А. Захаров, Б.Н. Кузнецов. Закрепление комплексов на окисных носителях в катализе. Новосибирск.: Наука. 1980. С. 124.
18. Баулин А.А., Семенова А.С., Стефанович Л.Г., Чирков Н.Н., Стафеев А.В. Влияние природы и структуры носителя на активность в полимеризации этилена «нанесенного» катализатора на основе $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2688.
19. Баулин А.А., Соколов В.Н., Семенова А.С., Чирков Н.М., Шалаева Л.Ф. Определение концентрации активных центров и констант скоростей элементарных актов при полимеризации этилена на «нанесенных» катализаторах на основе $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
20. Современное состояние и тенденции развития производства полиэтилена низкого давления высокой плотности. М.: НИИТЭХИМ. 1982. 30 с.
21. Заявка Японии 7000675, C08F 10/02. Способ получения полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы / Заявитель и обладатель Mitsubishi Chem. Corp. (JP); опубл. 1995.01.11.
22. Заявка Японии 5065523, C08F 10/02. Способ получения порошкообразного полимера этилена сверхвысокой молекулярной массы / Заявитель и обладатель Mitsui Petrochemical Ind. (JP); опубл. 1996.05.14.

23. Михайлин Ю.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимерн. матер.: изделия, оборуд., технология. 2003. № 3 (46). С. 18.
24. Андреева И.Н. Этилена полимеры: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 1002.
25. Парамонков Е.Я., Лейтман М.И., Коробова Н.М., Баулин А.А., Стефанович Л.Г., Андреева И.Н. Регулирование свойств полиэтилена высокой плотности // Пласт. массы. 1973. № 5. С. 3.
26. ТУ 2211-001-98386801-2007, разработанное ООО «Тинол» (630058, г. Новосибирск, ул. Тихая, д. 1).
27. Velikova M. Study of the effect of the nature of catalyst systems on the molecular structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 1255.
28. Р. Тюдзе, Т. Каваи. Физическая химия полимеров. М.: Химия. 1977. 286 с.
29. Г.П. Андрианова. Физико-химия полиолефинов. М.: Химия. 1974. 234 с.
30. Годовский Ю.К. Кристаллизация: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1178.
31. Цванкин Д.Я. Кристаллическое состояние: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1186.
32. Vaughan A.S., Ungar G., Bassett D.C., Keller A. On hexagonal phases of paraffins and polyethylenes // Polymer. 1985. V. 26. № 5. P. 726.
33. Bassett D.C., Black S., Piermarini G.J. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4146.
34. Pennings A.J., Zwijnenburg A. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions // J. Polym. Sci. 1979. Part B: Polym. Phys. V. 17. № 6. P. 1011.
35. Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Бакеев Н.Ф., Павлов Ю.С. Моноклинная фаза в реак-

- торных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ее изменение при компактировании и монолитизации // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1005.
36. 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. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1003.
37. Антипов Е.М. Конформационно-разупорядоченные полимерные мезофазы: дис.... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР. 1990. 565 с.
38. Wunderlich B., Grebowich J. Thermotropic mesophases and mesophase transitions of linear, flexible macromolecules // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 1.
39. В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия. 1977. 240 с.
40. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Попов А. Строение неупорядоченных областей в ламелях линейного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
41. А.А. Конкин, М.П. Зверев. Полиолефиновые волокна. М.: Химия. 1966. 280 с.
42. Фочер Дж.А., Реддинг Ф.П. Соотношение между строением и основными свойствами: Кристаллические полиолефины. Т. 2. М.: Химия. 1970. С. 246.
43. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. Структура: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 555.
44. Ф.Х. Джейл. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия. 1968. 552 с.
45. Кузьмин Н.Н. Особенности строения некристаллической составляющей полиэтилена: автореф. дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 1981. 21 с.

46. Овчинников Ю.К. Дифракционное изучение ближнего порядка в аморфных полимерах: автореф. дис... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 1981. 39 с.
47. Овчинников Ю.К., Кузьмин Н.Н., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф. Рентгеновское исследование структурных особенностей аморфной составляющей в частичнокристаллическом ПЭ // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 2. С. 131.
48. Овчинников Ю.К., Кузьмин Н.Н., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф. Изучение аморфной составляющей в частичнокристаллическом ориентированном полиэтилене // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1742.
49. Кузьмин Н.Н., Овчинников Ю.К., Бакеев Н.Ф. Изучение влияния молекулярной массы ПЭ на его структуру // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1372.
50. Minoz-Eckalona A., Villiamizar C., Fias P. Structure and morphology nascent polyethylenes obtained by $TiCl_3$ heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. in structure-property relationships of polymer solids; Hiltner A., Bauer E., Eds.; Plenum Pr: New York, 1983; p. 95-112.
51. Egorov V.M., Ivan'kova E.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Baulin A.A. The peculiarities of melting process of nascent powders of ultra-high molecular weight polyethylenes synthesized on different catalytic systems // Vysokomol. Soed. A. 1999. V. 41. № 11. P. 1779.
52. Ottani S., Porter R.S. A Latent entanglement model for the draw of semicrystalline polymers // Macromol. Rapid. Commun. 1995. № 16. P. 813.
53. Chanzy H.D., Revol I.F., Marchessault R.H., Lamande A. Nascent structure during the polymerization of ethylene. I. Morphology and model of growth. // Kolloid Z.Z. Polym. 1973. № 251. P. 563.
54. Noojen A.N. On the importance of diffusion of cocatalyst molecules through heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. № 1. P. 11.

55. Keller A., Willmouth F.M. On the morphology and origin of the fibres observed in nascent Ziegler polyethylene // *Macromol. Chem.* 1969. Bd. 121. P. 42.
56. Ужинова Л.Д., Палеев О.А., Платэ Н.А., Ричмонд Б.Г. О структурообразовании полиэтилена в ходе полимеризации на гетерогенных металлоорганических катализаторах // *Высокомолек. соед. А.* 1975. Т. 17. № 7. С. 15.
57. Ivankova E.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A., Baulin A.A., Volchek B.Z. On the memory effect in UHMWPE nascent powders. // *J. Macromol. Sci-phys.* 2001. V. 40. № 5. P. 813.
58. Sheirs I., Bigger S.W., Delaticky O. Structural morphology and compaction of nascent high-density polyethylene produced by supported catalysts. // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. P. 3171.
59. Graff R.L., Kortleve G., Vonk C.G. On the size of the primary particles in Ziegler catalysis // *J. Polym. Sci.* 1970. V. 8. P. 735.
60. Баулин А.А., Гольдман А.Я., Фрейдин А.Б., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Иванчѳв С.С. Сопоставление механических свойств бесструктурного и фибриллярного полиэтилена, синтезируемого на обычном и нанесенном циглеровских катализаторах // *Высокомолек. соед. Б.* 1982. Т. 24. № 5. С. 323.
61. Uehara H., Nakae M., Kanamoto T., Ohtsu O., Sano A., Matsuura K. Structural characterization of ultrahighmolecular-weight polyethylene reactor powders based on fuming nitric acid etching. // *Polymer.* 1998. V. 39. № 24. P. 6127.
62. Б. Вундерлих. Физика макромолекул: кристаллическая структура, морфология, дефекты. М.: Мир. 1976. 623 с.
63. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. Drawing of virgin ultrahigh molecular weight polyethylene: An alternative route to high strength fibres. // *Polym. Commun.* 1985. V. 26. P. 258.

64. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. Drawing of virgin ultrahigh molecular weight polyethylene: An alternative route to high strength/high modulus materials // *J. Mater. Sci.* 1987. V. 22. P. 523.
65. Zachariades A.E., Watts M.P.C., Kanamoto T., Porter R.S. Solid-state extrusion of polymer powders illustrated with ultrahigh-molecular-weight polyethylene // *J. Polym. Sci. Lett. Ed.* 1979. V. 17. P. 485.
66. Pawlikowski G.T., Mitchell D.J., Porter R.S. Coextrusion drawing of reactor powder of ultrahigh molecular weight polyethylene // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1988. V. 26. P. 1865.
67. Kanamoto T., Ohama T., Tanaka K., Takeda M., Porter R.S. Two-stage drawing of ultra-high molecular weight polyethylene reactor powder // *Polymer.* 1987. V. 28. P. 1517.
68. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.-K., Song J.K. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 1355.
69. Selikhova V.I., Zubov Yu.A., Sinevich E.A., Chvalun S.N., Ivancheva N.I., Smol'yanova O.V., Ivanchev S.S., Bakeev N.F. Structure and thermodynamic characteristics of high-modulus polyethylene produced by drawing of compacted reactor powders // *Vysokomol. Soed. A.* 1992. T. 34. № 2. P. 151.
70. Wang L.H., Ottani S., Porter R.S. Two-stage drawing of ultra-high molecular weight polyethylene reactor powder // *Polymer.* 1991. V. 32. P. 1776.
71. Ottani S., Ferracini E., Ferrero A., Malta V., Porter R.S. SAXS investigations on uniaxially drawn fibers obtained from polyethylene reactor powder // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 9. P. 3292.
72. Келлер А. Получение высоких значений модуля упругости при сверхориентации гибких макромолекул: Сверхвысокомодульные полимеры; под ред. А. Чиферри, И. Уорда. Л.: Химия. 1983. С. 241.

- 73.Sano A., Jwanami Y., Matsuura K., Yokoyama S., Kanamoto T. Ultra-drawing of ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powders prepared by highly active catalyst system. // Polymer. 2001. V. 42. P. 5859.
- 74.U.S.Patent 4., 344, 908. Process for making polymer filaments which have a high tensile strength and a high modulus / Smith P., Lemstra P.J.; заявитель и обладатель патента фирма «DSM» (Голландия); опубл. 1982.08.17.
- 75.Smith P., Lemstra P.J., Booiij H.C. Ultradrawing of high-molecular-weight polyethylene cast from solution. II. Influence of initial polymer concentration. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 877.
- 76.Smith P., Lemstra P.J. Ultra-high-strength polyethylene filaments bu solution spinning/drawing. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 2. P. 505-514.
- 77.Заявка Японии 70177909, C08F 10/02. Способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена. / Заявитель и обладатель Nippon Oil Co Ltd (JP); опубл. 1995.03.01.
- 78.Заявка ЕПВ 0230750, C08F 10/02. Easily soluble polyethylene powder for the preparation of fibers or films having high strength and high elastic modulus / Sano A., Kuroishi T., Miyazaki Y., Matsuura K.; заявитель и обладатель Nippon Oil Co Ltd (JP); опубл. 1987.08.05.
- 79.Заявка Японии 60-51726, C08J3/12. Сверхвысокомолекулярный полимерный порошок, образующий однородный гель для получения волокон и пленок с высоким модулем / Nanri S., Kawaguchi T., Yasuda H.; заявитель и обладатель Toyo Boseki (JP); опубл. 1985.03.23.
- 80.Заявка Японии 3-67100, C08J3/12. Тонкодисперсный порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена для высокопрочной высокомодульной пленки или волокна / Заявитель и обладатель Toyo Boseki (JP); опубл. 1991.10.21.
- 81.Заявка Японии 62-141006, C08F10/02. Получение хорошо растворимых порошков полиэтилена / Sano A., Kuroishi T., Matsuura K.; заявитель и обладатель Nippon Oil Co Ltd (JP); опубл. 1987.06.24.

- 82.Иванькова Е.М. Дефекты и механические свойства ориентированного полиэтилена: автореф. дис... канд. ф.-м.наук. С.-Пб. гос. ун-т техн. и диз. 1998. 19 с.
- 83.Smook J., Pennings A.J. The effect of temperature and deformation rate on the hotdrawing behavior of porous high-molecular-weight polyethylene fibres // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 2209.
- 84.Pennings A.J., Smook J. Process of preparation and properties of ultrahigh strength polyethylene fibers // Pure and Appl. Chem. 1983. V. 55. № 5. P. 777.
- 85.Smith P., Lemstra P.J. Ultrahigh-strength polyethylene filaments by solution spinning and hot drawing // Polymer. Bulletin (Berlin, Germany). 1979. V. 1. № 11. P. 733.
- 86.Lemstra P.J., Smith P. Ultradrawing of high molecular weight polyethylene // Brit. Polym. J. 1980. V. 12. № 4. P. 212.
- 87.Савицкий А.В., Горшкова И.А., Шмикк Г.Н., Фролова И.Л. Экспериментальное достижение прочности полимера, близкой к теоретической // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 352.
- 88.Савицкий А.В., Горшкова И.А. Перспективы упрочнения волокон и пленок // Хим. волокна. 1983. № 5. С. 33.
- 89.Распопов Л.Н., Белов Г.П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства // Пласт.массы. 2008. № 5. С. 16.
- 90.Furuhata K. Drawing of ultrahigh-molecular-weight polyethylene single-crystal mats: crystallinity // J. Polym. Sci.: Phys. Ed. 1986. V. 24. № 1. P. 59.
- 91.Pennings A.J., Van der Hoof R.J., Postema A.R. High-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene // Polymer. Bull. 1986. V. 16. № 2-3. P. 167.
- 92.Hoogsteen W., Kormelink H., ten Brinke G., Pennings A.J. Gel-spun polyethylene fibers // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. № 10. P. 3467.

93. Smith P., Lemstra P.J. Ultra-high strength polyethylene filaments by solution spinning/drawing // *Polymer*. 1980. V. 21. № 11. P. 1341.
94. Hoogsteen W., ten Brinke G., Pennings A.J. The influence of the extraction process and spinning conditions on morphology and ultimate properties of gel-spun polyethylene fibers // *Polymer*. 1987. V. 28. № 5. P. 923.
95. Алексеев В.Г. Получение высокопрочной высокомолекулярной нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: дис.... канд. техн. наук. С.-Пб. гос. ун-т техн. и диз. 1994. 149 с.
96. Волков Ф.В. Исследование процессов получения волокнисто-пленочных и блочных изделий из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: автореф. дис.... канд. техн. наук. С.-Пб. гос. ун-т техн. и диз. 1999. 19 с.
97. Заявка Японии 63-51437, C 08 L 23/06. Способ получения гомогенного расплава парафинового воска и сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Харуми В., Мотосоо М; заявитель и обладатель Асахи касэй когё К.К. (Яп.); опубл. 1988.04.03.
98. U.S. Patent 4., 767, 819., C 08 L 23/06. Ultra-high-molecular-weight polyethylene solution // Yokoyama S., Torii M., Matsuura K., Sano A; заявитель и обладатель патента Nippon Petrochemicals Co. Ltd (JP); опубл. 1988.30.08.
99. Rudin A., Tchir W.J., Gadon R., Schreiber H.P., Collacott R. New process for ultradrawn polyethylene structures // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1989. V. 28. № 2. P. 174.
100. Xiao C.F. Structural changes of gel drawn, ultra-high molecular weight polyethylene fibers with kerosene as a solvent // *Polym. Eng. and Sci.* 2000. V. 40. № 1. P. 238.
101. Заявка Японии 63-53283, D 01 F 6/04. Способ получения волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Заявитель и обладатель НТН Тоё бэарингу К.К. (JP); опубл. 1988.21.10.

102. Заявка Японии 63-15838, C 08 L 23/04. Раствор сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Иокояма С., Тории С., Мацуура К., Сано А.; заявитель и обладатель Ниппон сэкию кагаку К.К. (Яп.); опубл. 1988.22.01.
103. Заявка Японии 63-15837, C 08 L 23/04. Растворитель для сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Иокояма С., Тории С., Мацуура К., Сано А.; заявитель и обладатель Ниппон сэкию кагаку К.К. (Яп.); опубл. 1988.22.01.
104. U.S. Patent 5., 342, 567., D 01 F 6/04. Process for producing high tenacity and high modulus polyethylene fibers / Chen W., Lee D., Yen M.; заявитель и обладатель патента Ind. Tech. Res. Inst. (TW); опубл. 1994.30.08.
105. U.S. Patent 5., 286, 435., D 01 F 6/00. Process for forming high strength, high modulus polymer fibers / Slutsker L., Lucas K., Bohm G.; заявитель и обладатель патента Bridgestone Firestone Ing. (US); опубл. 1994.15.02.
106. Заявка PCT 92/02668., D 01 F 6/04. Solution of ultra-high molecular weight polyethylene / Bastiaansen C.W., Simmelink I.A., Paul M.; заявитель и обладатель DSM NV (NL); опубл. 1992.20.02.
107. Chiu H.T., Wang I.H. Characterization of the rheological behaviour of UHMWPE gels using parallel plate rheometry // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. P. 1009.
108. Папков С.П. Набухание и растворение полимеров при их переработке в волокна // V Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин. 1990. Препр. Т. 1. С. 84.
109. Мясникова Л.П., Егоров Е.А., Жиженков В.В., Квачадзе Н.Г., Бойко Ю.М., Иванькова Е.М., Марихин В.А., Michler G. // Нанопористая структура реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 989.

110. Пат. РФ 2114866, С 08 F 10/02. Полиэтилен, способ его получения и способ изготовления изделий из полиэтилена / Godefridus A.K., Ostra K.; заявитель и обладатель DSM NV (NL); опубл. 1998.07.10.
111. Pat. US 5032338, D 01 F 6/04. Method to prepare high strength ultra-high molecular weight polyolefin articles dissolving particles and shaping the solution / Weedon G., Tam T., Sun I.; заявитель и обладатель Allied Signal Inc. (US); опубл. 1991.07.16.
112. Заявка Японии 5086803, С 08 F 210/16. Способ получения порошкообразного полимера этилена сверхвысокой молекулярной массы / Заявитель и обладатель Mitsui Petrochemical Ind (JP); опубл. 1993.12.14.
113. С.П. Папков. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия. 1971. С. 52-54; 213-227.
114. Таннер К. Получение порошкообразного полиэтилена непрерывным методом в двухчервячной шприц-машине: Переработка полимеров. Сборник переводов под ред. Р.В. Тонера. М-Л., 1964. 403 с.
115. Заявка Японии 62-263307, D 01 D5/08. Способ получения высокопрочного волокна или пленки / Заявитель и обладатель Toyo Boseki (JP); опубл. 1987.16.11.
116. Заявка Японии 1-280013, D 01 F6/46. Production of ultra-high-molecular weight polyolefin drawn product / Harazoe H., Shiromoto H.; заявитель и обладатель Mitsui Petrochemical Ind (JP); опубл. 1989.11.10.
117. Торнер Р.В. Смесители: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 420.
118. Торнер Р.В. Смешение: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 426.
119. С.П. Папков. Теоретические основы производства химических волокон. М.: Химия. 1990. С. 99-114.
120. Ю.И. Митченко, В.И. Кузуб, А.Н. Дьячков, Л.Д. Руднева, Р.Ф. Циперман, А.С. Чеголя. Получение сверхвысокопрочных сверхвысо-

- комодульных полиэтиленовых волокон методом гель-технологии. М.: НИИТЭХИМ. 1988. 34 с.
121. Платонов М.П., Френкель С.Я. Термофлуктуационный разрыв напряженных связей при растворении полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2177.
122. Савицкий А.В., Андреева Г.Н., Горшкова И.А., Поздняков В.М., Фролова И.Л. Влияние условий вытяжки на прочностные свойства волокон из высокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1865.
123. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия. 1990. С. 87-88.
124. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Успенский М.Д. Специфика ориентационной вытяжки гель-закристаллизованного полиэтилена // V Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин. 1990. Препр. Т. 1. С. 5.
125. П.М. Пахомов. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь. Тверской гос. ун-т. 1993. С. 8.
126. Савицкий А.В., Горшкова И.А., Демичева В.П., Фролова И.Л., Шмикк Г.Н. Модель ориентационного упрочнения полимеров и получение высокопрочных полиэтиленовых волокон. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
127. С.Р. Рафиков, В.П. Будтов, Ю.Б. Монаков. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука. 1978. 328 с.
128. Graessley W.W., Edwards S.F. Entanglement interactions in polymers and the chain contour concentration. // Polymer. 1981. V. 22. № 10. P. 1329.
129. Termonia Y., Smith P. Kinetik model for tensile deformation of polymers. 2. Effect of entanglement spacing // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2184.
130. Куличихин В.Г., Мирджанов М.Х., Антипов Е.М., Митченко Ю.И., Попова Е.В., Кузуб В.И., Купцов С.А. Структурно-реологические процессы при получении волокон из растворов высоко-

- молекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 77.
131. Мирджанов М.Х., Куличихин В.Г. Структурно-реологические особенности получения волокон из растворов СВМПЭ // Тез. докл. 15 Всес. симп. по реол., Одесса, 2-5 окт., 1990, с. 145.
132. Zhang A., Chen K., Zhao H. Rheological behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene semidilute solutions. I. Solvent effect. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 7. P. 1369.
133. Митченко Ю.И., Дьячков А.Н., Грибанов С.А., Руднева Л.Д. Структура и свойства растворов высокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 107.
134. Narh K.A., Barham P.I., Keller A. Effect of Stirring on the Gelation Behavior of High-Density Polyethylene Solutions. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 464.
135. Пеннингс А.Дж., Мейхьюизен К.Е. Сверхвысокомодульные волокна из полиэтилена с прочностью, обусловленной ориентационной кристаллизацией: Сверхвысокомодульные полимеры, под. ред. Чиффери А., Уорда И. Ленинград: Химия. 1983. С. 94.
136. U.S. Patent 4., 784, 820., В 29 С 47/10. Preparation of solution of high molecular weight polymers / Kavesh S., заявитель и обладатель патента Allied-Signal Inc (US); опубл. 1988.15.11.
137. U.S. Patent 5., 128, 415., С 08 L 23/00. Process for preparing polyethylene articles of high tensile strength and modulus and low creep and articles thus obtained / Bastiaansen C., Onta Y., Sugiyama H.; заявитель и обладатель патента Dyneema Vof (NL); опубл. 1992.07.07.
138. Заявка ЕПВ 1256641, D 01 F 6/04. Highly oriented polyethylene fibre / Gorp E., Mencke I., Simmelink I.; заявитель и обладатель патента DSM NV (NL); опубл. 2002.11.13.
139. Прядильные машины: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 238.

140. Фильера: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 744.
141. Серков А.Т. Формование химических волокон: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 748.
142. Малкин А.Я. Турбулентность высокоэластическая: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 664.
143. Пат. ФРГ 3004699, D 01 D 5/06. Process for producing high tenacity and high modulus polyethylene fibers / Smith P., Lemstra P.; заявитель и обладатель патента Stamicarbon B.V. (NL); опубл. 1980.08.21.
144. U.S. Patent 4, 413, 110., C 08 F 10/02. High tenacity, high modulus polyethylene and polypropylene fibers and intermediates therefore / Prevorsek D., Kavesk S.; заявитель и обладатель патента Allied Corp. (US); опубл. 1983.11.01.
145. Fourne F. Gel-spun // Man-Made Fiber Year Book (СТИ). 1989. P. 52.
146. Pennings A.J. Ultra-high strength polyethylene-fibers // ISF-85: Proc. Int.Symp. Fiber Sei and Tec. Technol., Hakone 20-24 Aug., 1985; Barking, 1986, p. 20-23.
147. Smook I., Savenije H.B., Pennings A.J. Effects of additives on gel-spinning of ultra-high molecular polyethylene // Polym. Bull. 1985. V. 13. № 3. P. 209.
148. Заявка ЕПВ 0407901, D 01 F 6/04. Process for the fabrication of polyethylene fibers by the high speed spinning of ultra-high molecular weight polyethylene / Pennings A.J., Roukema M.; заявитель и обладатель патента Akzo NV (NL); опубл. 1991.01.16.
149. Postema A.R. Strong and stiff polymer fibers // Ph.D. Thesis. University of Groningen. The Netherlands. 1988. 102 p.
150. Chen K., Zhang A., Lu P., Wu Z. Rheological behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene semidilute solutions. II. Effect of aluminium stearate // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 7. P. 1377.

151. La Mantia F.P., Citta V., Valenza A. Influence of low extents of degradation on the processing behaviour of high density polyethelene // Polym. Degrad. and Stab. 1989. V. 23. № 2. P. 109.
152. U.S. Patent 5106563., D 01 F 6/04. Process for producing highly oriented molded article of ultra-high-molecular-weight polyethylene / Yagi K., Naganuma S.; заявитель и обладатель патента Mitsui petrochemical ind (JP); опубл. 1992.04.21.
153. Заявка Японии 5-41723, D 01 F6/04. Способ изготовления высокопрочного с высоким модулем полиолефинового волокна. Заявитель и обладатель Торэ К.К. (Яп.); опубл. 1993.06.24.
154. Пат. РФ 1796689, С 08 F 10/02. Способ получения высокопрочной нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Галицын В.П., Напасников В.П., Микушев А.Е., опубл. 1993.03.10.
155. Федоров П.И. Кристаллическое состояние: Химическая энциклопедия, М., Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 1059.
156. Миллер Р.Л. Свойства кристаллов и сферолитов: Кристаллические полиолефины. Т. 2. Строение и свойства; под ред. Р.А. Раффа, К.В. Дока; М.: Химия. 1970. С. 165-241.
157. Л. Манделькерн. Кристаллизация полимеров. М-Л.: Химия. 1966. 336 с.
158. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Браудо Е.Е. К определению понятия «полимерный гель» // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1397.
159. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Тонкая структура полиэтилена, закристаллизованного при перемешивании раствора // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2378.
160. Гинзбург Б.М. Проблема складывания и некоторые вопросы структурной механики ориентированных полимерных систем. Дополнение III: Ф.Х. Джейл. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия. 1968. С. 524-543.

161. Hoogsteen W., Pennings A.J., Ten Brinke G. SAXS experiments on gel-spun polyethylene fibers // *Colloid and Polym. Sci.* 1990. V. 268. № 3. P. 245.
162. Yufeng Z., Changfa X., Guangxia I., Schulin A. Study on gel-spinning process of ultra-high molecular weight polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. № 3. P. 670.
163. De Gennes P.-G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. 1978. Ithaca, NY: Cornell University Press.
164. П. Де Жен. Идеи скелинга в физике полимеров. М.: Мир. 1982. 358 с.
165. A. Keller Introductory lecture. Aspects of Polymer gels // *Faraday Discussions: Chem. Soc.* 1995. V. 101. P. 1-49.
166. Френкель С.Я. Общие принципы возникновения надмолекулярной организации полимеров. Дополнение I: Ф.Х. Джейл. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия. 1968. С. 478-500.
167. В.Е. Гуль, В.М. Кулезнев. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа. 1966. С. 195.
168. Kurz M., Aerts L., Mölter M. Study of polyolefin gel in organic solvents // *Networks' 90: 10th Polym. Networks Group Meet. and IUPAC 10th Int. Symp. Polym. Networks. Ierusalem. 20-25 May. 1990: Programme and Abstr.* P. 11.
169. Uehara H., Kanamoto T., Ohtsu O., Sano A. Ламелярная характеристика, контролируемая исходной концентрацией полимера для закристаллизованного из раствора сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Polymer*. 2001. V. 42. P. 5893.
170. Савицкий А.В., Андреева Г.Н., Горшкова И.А., Окрочедлидзе Н.П., Фролова И.Л. Теоретические предпосылки и экспериментальные возможности получения сверхвысокопрочных полимерных волокон // *IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин. 1986. Препр. Т. 1. С. 32.*

171. Pennings A.J. Structure development in high-strength polyethylene fibers // IUPAC 32 nd Int. Symp. Macromol., Kyoto, 1-6 Aug. 1988.: Prepr.-Kyoto, 1988. P. 32.
172. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Успенский М.Д. Особенности ориентационной вытяжки геле-закристаллизованного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 686.
173. Г.И. Кудрявцев, В.Я. Варшавский, А.М. Щетинин, М.Е. Казаков. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М.: Химия. 1992. С. 177-182.
174. Kikutani T. Formation and structure of high mechanical performance fibers. II. Flexible polymers // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 559.
175. Пахомов П.М., Ларионова Н.В., Алексеев В.Г. ИК-спектроскопическое изучение геле-состояния высокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 5. С. 892.
176. Митченко Ю.И., Циперман Р.Ф., Руднева Л.Д., Дьячков А.Н., Грибанов С.А. Влияние растворителей на структуру высокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 10. С. 9.
177. Ота Т. Последние достижения в области сверхпрочных волокон // Сэньи гаккайси (Sen'JGakkaishi). 1984. Т. 40. № 6. С. 1.
178. Матсуо М. Механизм деформации сухого геля полиэтилена до кратности вытягивания 300 // Сэньи гаккайси (Sen'JGakkaishi). 1984. Т. 40. № 8. С. 275.
179. Краснов Е.П., Руднева Л.Д., Митченко Ю.И., Дьячков А.Н., Кузуб В.И., Чеголя А.С. Структура геле-волокон полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 8.
180. А.И. Слущер. Ориентированное состояние: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1974. Т. 2. С. 515.
181. П.М. Пахомов. Конформационная структура и механика полимеров. Тверь: Тверской гос. ун-т. 1999. 234 с.

182. Shabana H.M. Contribution of interferometry in evaluating structural parameters for drawn textile fibers // *Polym. Internat.* 2004. V. 53. P. 919.
183. А.Т. Серков. Формование химических волокон: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 751.
184. Михлер Г.Х. Молекулярная структура, морфология и механические свойства гетерогенных полимерных систем // *Высокомолек. соед.* А-Б. 1993. Т. 35. № 11. С. 1850.
185. Zhang Y. Study on gel-spinning process of ultra-high molecular weight polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. P. 670.
186. Г.П. Андрианова. Шейка: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 887.
187. Б. Ки. Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир. 1966. С. 341-360.
188. Г.М. Бартенев. Высокоэластичность вынужденная: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 568.
189. Peterlin A. Molecular interpretation of the load-elongation curve of crystalline polymers // *Int. J. Polym. Mater.* 1980. V. 8. № 4. P. 285.
190. Peterlin A. Plastic deformation of polymers with fibrous structure // *Colloid Polymer Sci.* 1975. V. 253. P. 809.
191. И. Нарисава. Прочность полимерных материалов. М.: Химия. 1987. С. 113.
192. Petermann I., Kluge W., Gleiter H. Electron microscopic investigation of the molecular mechanism of plastic deformation of polyethylene and isotactic polystyrene crystals // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1979. V. 17. № 6. P. 1045.
193. Петерлин А. Пластическая деформация твердых полимерных тел с волокнистой структурой // *Междунар. симп. по хим. волокнам.* Калинин. 15-18 мая 1974. Препр. Т. 1. С. 22.
194. Шейко С.С., Кунц М., Меллер М. Изучение процесса шейкообразования вытянутого из геля сверхвысокомолекулярного полиэтилена

- методом микроскопии атомных сил // Высокомолек. соед. А-Б. 1993. Т. 35. № 11. С. 1903.
195. Sheiko S., Magonov S., Moller M. Atomik fokce microscopy on gel drawn ultra high molecylar weight polyethylene // 34 th JUPAC Int. Symp. Macromol., Prague, 13-18 July, 1992. Book Abstr., s. I, 1992 – P. 318.
196. Oriented Polymer Materials. Ed. S. Fakirov. Hüthig & Wepf Verlag Zug, Heidelberg-Oxford CT/USA. 1996. 512 p.
197. Yeh I.T., Chang S.S. Ultradrawing behavior of gel films of ultrahigh molecular weight polyethylene and low molecular weight polyethylene blends at varying drawing conditions // Polym. Eng. and Sci. 2002. V. 42. № 7. P. 1558.
198. Yeh I.T., Lin Y.T., Jiang H.B. Drawing properties of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers prepared at varying formation temperatures // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 91. P. 1559.
199. Yeh I.T., Chang S.S. Yen M.S. Ultradrawing behavior of one- and two-stage drawn gel films of ultrahigh molecular weight polyethylene and low molecular weight polyethylene blends // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 70. № 1. P. 149.
200. Уорд И.М. Структура и свойства сверхвысокомолекулярных полимеров // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2553.
201. Glenz W., Peterlin A. Infrared studies of highly drawn linear polyethylene // J. Macromol. Sci. 1970. B. V. 4. № 3. P. 473.
202. McRae M.A., Maddams W.E. Infrared spectroscopic studies on polyethylene: 4. The examination of drawn specimens of varying stress crack resistance // Macromol. Chem. 1976. B. 177 № 2. P. 473.
203. A. Peterlin. Mechanical and transport properties of drawn semicrystalline polymers: Strength and Stiffness Polym. New York; Basel. 1983. P. 97-127.

204. А. Петерлин. Механические свойства и фибриллярная структура: Сверхвысокомодульные полимеры; под ред. А. Чиферри, И. Уорда. Л.: Химия. 1983. С. 205-240.
205. Герасимов В.И., Смирнов В.Д., Занегин В.Д. Структурные изменения при пластической деформации ориентированного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1361.
206. Герасимов В.И., Занегин В.Д., Смирнов В.Д. Сдвиговая деформация ориентированного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1615.
207. Hendra P.I., Taylor M.A., Willis H.A. Plastic deformation in linear polyethylene // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1501.
208. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Ганн Л.А., Будтов В.П. Зависимость строения некристаллических областей полиэтилена от кратности вытяжки // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.
209. Слуцкер А.И., Савицкий А.В., Исмонкулов К., Сидорович А.А. Упругое растяжение решетки кристаллитов высокоориентированного полиэтилена при разных температурах // Высокомолек. соед. Кратк. сообщ. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 140.
210. Шерматов М. Нестабильность кристаллитов при нагружении ориентированных полимеров // Механика полимеров. 1976. № 3. С. 516.
211. Кособукин В.А. К теории активационного проскальзывания полимерной цепи сквозь кристаллит со стопорами // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 3.
212. И. Уорд. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия. 1975. 357 с.
213. Glements I., Iakeways R., Ward I.M. Lattice modulus and crystallite thickness measurements in ultra-high modulus linear polyethylene // Polymer. 1978. V. 19. № 6. P. 639.

214. Вольф А.Ю. Физико-химические аспекты получения высокопрочных волокон на основе гелей сверхвысокомолекулярного полиэтилена: дис..... канд. хим. наук. Тверь: ТвГУ. 2006. 158 с.
215. Porter R.S., Soukern I.H., Weeks N. Polymer modulus and morphology. Tensile properties of polyethylene // Polym. Eng. and Sci. 1975. V. 15. № 3. P. 213.
216. Wu W., Simpson P.O., Black W. Morphology and tensile property relations of high-strength/high-modulus polyethylene fiber // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 751.
217. Savit-Hadar. Harnessing the melting peculiarities of ultra high molecular weight polyethylene fibers for the processing of compacted fiber composites // Macromol. Mater. Eng. 2005. V. 290. P. 653.
218. Xiao C. Investigation on the thermal behaviors properties of ultrahigh molecular weight (UHMW-PE) fibers // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. P. 931.
219. В.Е. Гуль. Структура и прочность полимеров. М.: Химия. 1978. С. 222-234.
220. Г.М. Бартнев, Ю.С. Зуев. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М-Л.: Химия. 1964. С. 92-113.
221. Журков С.Н., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимеров // Механика полимеров. 1974. № 5. С. 792.
222. Веттегрень В.И., Новак И.И., Чмель А.Е. Разрыв межатомных связей на поверхности нагруженных полимеров // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 665.
223. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Влияние надмолекулярной структуры на процесс разрушения полиэтилена при ориентационной вытяжке: Карбоцепные полимеры, под ред. Н.А. Платэ, П.В. Козлова. М.: Наука. 1977. С. 154.

224. Жиженков В.В., Егоров Е.А., Петрухина Т.М. О предельной кратности вытяжки полимеров. Роль молекулярной подвижности // Механика полимеров. 1973. № 3. С. 387.
225. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Молекулярная подвижность и процессы разрушения в предельно вытянутом полиэтилене высокой плотности // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 630.
226. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Пельцбауэр З. Возникновение полос сброса в процессе ориентационной вытяжки линейного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2108.
227. Мясникова Л.П. Полосы сброса и предельные свойства высокоориентированных пленок: Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л.: Химия. 1982. С. 76-86.
228. В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука. 1974. 560 с.
229. Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын. Конформация макромолекул. М.: Наука. 1964. 391 с.
230. Новак И.И., Шаблыгин М.В., Пахомов П.М., Корсуков В.Е. Связь деформации и поворотной изомерии // Механика полимеров. 1975. № 6. С. 1077.
231. Пахомов П.М., Новак И.И., Корсуков В.Е. Макро- и микродеформация гибкоцепных полимеров // II Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин. 1977. Препр. Т. 1. С. 43.
232. Даринский А.А., Корсуков В.Е., Новак И.И., Пахомов П.М. Конформационные превращения в полиэтилене // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. № 1. С. 299.
233. Пахомов П.М. Связь конформационного состояния с механикой гибкоцепных полимеров: дис.... д-ра хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 1987. 442 с.

234. Новак И.И. Изменение конформационного набора при удлинении гибкоцепных полимеров // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 17.
235. Пахомов П.М., Корсуков В.Е., Шаблыгин М.В., Новак И.И. Связь между механическими свойствами и конформационным составом полимеров // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1288.
236. Губанов А.И. Зависимость коэффициента перегрузки цепей полимера от степени ориентации // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 7. С. 1192.
237. Anandakumaran K., Roy S.K., Manley R.St.J. Drawing-induced changes in the properties of polyethylene fibers prepared by gelation/crystallization // *Macromolecules*. 1988. № 21. P. 1746.
238. А.В. Тобольский. Свойства и структура полимеров. М.: Химия. 1964. 322 с.
239. Ward I.M. Preparation, properties and structure of high modulus polyolefines and polyoxymethylene // *Strong Fibres*. 1985. № 1. P. 1-33.
240. Grubb D.T., Prasad K. High-modulus polyethylene fiber structure as shown by X-ray diffraction // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 18. P. 4575.
241. Grubb D.T., Prasad K. X-ray diffraction from high modulus fibers: orientation and structure // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1992. V. 33. № 1. P. 302.
242. Ward I.M. High-modulus polyethylene // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1981. V. 22. № 2. P. 218.
243. Capaccio G., Ward J.M. Structural studies of ultra-high-modulus linear polyethylene using nitric acid etching and gel permeation chromatography // *J. Polymer Sci: Polym. Phys. Ed.* 1982. V. 20. № 8. P. 1107.
244. Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Ширец В.С., Селихова В.И., Озерина Л.А., Чичагов А.В., Ауолов В.А., Бакеев Н.Ф. Особенности структуры высокоориентированного полиэтилена // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.

245. Бакеев Н.Ф., Зубов Ю.А., Кабанов В.А. Особенности структуры высокомолекулярных ориентированных гибкоцепных полимеров // IV Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин. 1986. Препр. Т. 7. С. 19.
246. Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Озерин Н.А., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. Структура высокоориентированных образцов полиэтилена, полученных одноосным растяжением матов монокристаллов // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
247. Чвалун С.Н., Ширец В.С., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. Некоторые особенности одномерной дифракции в ориентированном полиэтилене // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 18.
248. Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Константинопольская М.Б., Бакеев Н.Ф. Структура ориентированного высокомолекулярного полиэтилена // Ж. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2815.
249. Азриэль А.Е., Васильев В.А., Казарян Л.Г. Дифракция рентгеновских лучей на линейной системе когерентно расположенных кристаллитов в полимерной микрофибрилле // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 810.
250. Чвалун С.Н., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. Расчет рентгеновской дифракции и структурное изучение упругого нагружения высокоориентированного полиэтилена // V Междунар. симпозиум по хим. волокнам. Калинин. 1990. Препр. Т. 1. С. 26.
251. Чвалун С.Н., Синевич Е.А., Константинопольская М.Б., Ширец В.С., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. Сравнительное изучение структурных процессов при деформации монокристаллических матов и блочных образцов полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1962.
252. Куксенко В.С., Овчинников В.А., Слуцкер А.И. Упругость межкристаллитных аморфных прослоек и механические свойства ориентированных полимеров // Механика полимеров. 1969. № 6. С. 1002.

253. Веттегренъ В.И., Савицкий А.В. Механизм упрочнения полимеров при ориентационной вытяжке // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 186.
254. Куксенко В.С., Слущер А.Л. Изучение плотности межкристаллитных прослоек в ориентированных полимерах // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. С. 838.
255. Van Aerle N.A.J.M., Lemstra P.I. Melting and relaxation behaviour of chain-extended polyethylene // IUPAC 32nd Int. Symp. Macromol. Kyoto. 1-6 Aug. 1988. Prepr. P. 428.
256. Kwon W.K., Boller A., Ryda M., Wunderlich B. Melting and heat capacity of gel-spun, ultra-high molar mass polyethylene fibers // Polymer. 2000. V. 41. № 16. P. 6237.
257. Rein D.M., Khalfin R.L. Analysis of melting transitions in extended-chain polymer crystals // I. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2004. V. 42. P. 2238.
258. Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Термодинамические, рентгеноструктурные и прочностные характеристики ориентированного полиэтилена, полученного разными способами // IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин. 1986. Препр. Т. 1. С. 132.
259. Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Связь между параметром кооперативности плавления, структурой и прочностью ультраориентированного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2380.
260. Дж. Ферри. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Издательство ИЛ. 1963. 536 с.
261. А. Лодж. Эластичные жидкости. М.: Наука. 1969. 324 с.
262. Фихман В.Д. Одноосное растяжение полимеров.: Теория формирования химических волокон; под ред. А.Т. Серкова. М.: Химия. 1975. С. 61.

263. Фихман В.Д. Одноосное растяжение расплавов и растворов полимеров: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров; под ред. А.Я. Малкина и С.П. Папкова. М.: Химия. 1980. С. 229.
264. К.Е. Перепелкин. Физико-химические основы процессов формирования химических волокон. М.: Химия. 1978. 320 с.
265. А. Зябицкий. Теоретические основы формирования волокон. М.: Химия. 1979. С. 87; 95; 292; 438.
266. Высокоскоростное формирование волокна; под ред. А. Зябицкого и Х. Каваи. М.: Химия. 1988. С. 181.
267. П.П. Кобеко. Аморфные вещества. М-Л.: Изд-во АН СССР. 1952. С. 137.
268. Г.М. Бартенев. Высокоэластическое состояние: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 562.
269. Пахомов П.М., Шаблыгин М.В. ИК-спектроскопическое изучение деформации полимеров. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2564.
270. Пахомов П.М., Напасников В.П., Шаблыгин М.В., Чеголя А.С. Молекулярная природа обратимой и необратимой деформации в гибкоцепных полимерах // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 132.
271. А.А. Аскадский. Деформация: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 688.
272. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Процессы вязкого течения при деформации высокополимерных материалов: Структура и механические свойства полимеров. Избранные труды. В.А. Каргин. М.: Наука. 1979. С. 214.
273. Каргин В.А., Соголова Т.И. Исследование процесса вязкого течения полиизобутилена // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 5. С. 551.
274. Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. Реология полимеров. М.: Химия. 1977. 440 с.

275. А.А. Аскадский. Деформация полимеров. М.: Наука. 1973. С. 225-232.
276. 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: Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. Тверь. Твер. гос. ун-т. 2006. Вып. 12. С. 164.
277. Л.Р.Г. Трелоар. Физика упругости каучука. М.: Издательство ИЛ. 1953. 240 с.
278. И.И. Перепечко. Введение в физику полимеров. М.: Химия. 1978. 312 с.
279. Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленев. Курс физики полимеров. Л.: Химия. 1976. 288 с.
280. Фихман В.Д. Исследование и разработка процессов получения поливинилхлоридных волокон: дис... д-ра техн. наук. Калинин. ВНИИСВ. 1974. 341 с.
281. Фихман В.Д. Вытягивание и термическая обработка поливинилхлоридных волокон: Карбоцепные синтетические волокна, под ред. К.Е. Перепелкина. М.: Химия. 1973. С. 403-405.
282. Носов М.П. Закономерности ориентационного упрочнения химических волокон из аморфно-кристаллических полимеров: Теория формирования химических волокон, под ред. А.Т. Серкова. М.: Химия. 1975. С. 178-204.
283. Шехтер П.Д. Зависимость физико-химических свойств полипропиленового волокна от условий вытягивания: Волокна из синтетических полимеров, под ред. А.Б. Пакшвера. М.: Химия. 1970. С. 154-157.
284. Геллер В.Э., Айзенштейн Э.М. Процесс ориентационного упрочнения полиэфирных волокон: Производство синтетических волокон, под ред. В.Д. Фихмана. М.: Химия. 1971. С. 75-82.

285. Бараш А.Н., Зверев М.П., Кострова К.А. Упрочнение и свойства волокон, полученных из растворов полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде и диметилформамиде // Хим. волокна. 1969. № 1. С. 39.
286. Баскакова Г.В., Фихман В.Д., Алексеева В.М. Пластификационная и термическая вытяжка поливинилхлоридных волокон: Синтетические волокна, под ред. А.Б. Пакшвера. М.: Химия. 1969. С. 140-146.
287. Полатовская Р.А. Термопластификационная вытяжка полиакрилонитрильных волокон: Синтетические волокна, под ред. А.Б. Пакшвера. М.: Химия. 1969. С. 120-126.
288. Шишкин Н.И., Милагин М.Ф., Габараева А.Д. Молекулярная сетка и ориентационные процессы в аморфном полистироле // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 12. С. 3452.
289. Радушкевич Б.В. Растяжение полимеров в текучем состоянии: дис... канд. техн. наук. Калинин. ВНИИСВ. 1970. 197 с.
290. Алексеева В.М. Исследование процессов получения поливинилхлоридных волокон повышенной теплостойкости: дис... канд. техн. наук. Калинин. ВНИИСВ. 1972. 190 с.
291. Пакшвер Э.А. Вытягивание и термообработка полиакрилонитрильных волокон: Карбоцепные синтетические волокна, под ред. К.Е. Перепелкина. М.: Химия. 1973. С. 94-95.
292. Савицкий А.В., Левин Б.Я., Фролова И.Л. Общность ориентационного упрочнения гибкоцепных и ароматических теплостойких полимеров // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 5. С. 333.
293. Каргин В.А., Михайлов Н.В., Елинек В.И. Релаксационные явления при формировании гидратцеллюлозных волокон: Структура и механические свойства полимеров. Избранные труды. В.А. Каргин. М.: Наука. 1979. С. 269.
294. Александрийский С.С., Петухов Б.В. Ориентационная вытяжка полиэфирного волокна // Хим. волокна. 1969. № 6. С. 13.

295. Габараева А.Д., Милагин М.Ф., Шишкин Н.И. Ориентационная вытяжка и прочность кристаллизующихся полимеров // Механика полимеров. 1974. № 6. С. 971.
296. А.А. Тагер. Физико-химия полимеров. М.: Химия. 1968. С. 171; 218-220.
297. Г.Л. Слонимский. Релаксационные явления: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 327.
298. Г.Л. Слонимский. Релаксации время: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 327.
299. Г.Л. Слонимский. Релаксационный спектр: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 333.
300. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Особенности физических свойств высокополимеров: Структура и механические свойства полимеров. Избранные труды. В.А. Каргин. М.: Наука. 1979. С. 218.
301. Пугач Б.М., Перепелкин К.Е., Лобанов Н.В., Сорокин Е.Я. Исследование поля скоростей в зоне вытягивания химических волокон // Хим. волокна. 1968. № 3. С. 14.
302. Малькова Г.Н., Фильберт Д.В., Пакшвер А.Б. Фракционирование полипропилена // Пластмассы. 1964. № 2. С. 42.
303. Напасников В.П. Закономерности одноосного растяжения в процессе вытягивания химических волокон: дис... канд. техн. наук. Калинин. ВНИИСВ. 1983. 181 с.
304. Т. Факс, С. Гратч, С. Лошек. Вязкость полимеров и их концентрированных растворов: Реология. М.: Издательство. 1962. С. 528-536.
305. Ю.Г. Яновский. Суперпозиции принцип: Энциклопедия полимеров: М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 567.
306. Напасников В.П., Радущкевич Б.В., Фихман В.Д. Прочностные и вязкоупругие характеристики аморфного полимера при одноосном растяжении // II Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Калинин. 1977. Препр. Т. 1. С. 5.

307. Фихман В.Д., Радущкевич Б.В., Галдина Е.Г., Виноградов Г.В. Вязкостные свойства аморфных полимеров при продольном течении в режимах постоянных скоростей растяжения и деформации // Механика полимеров. 1974. № 1. С. 137.
308. Савицкий А.В., Левин Б.Я. Изменение прочности капрона при переориентации // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 6. С. 409.
309. Журков С.Н., Новак И.И., Левин Б.Я., Савицкий А.В., Веттегрень В.И. Связь прочности полимера с молекулярной ориентацией // Высокомолек. соед. А. 1965. Т. 7. № 7. С. 1203.
310. Савицкий А.В., Левин Б.Я., Демичева В.П. Закономерности ориентационной вытяжки кристаллизующихся полимеров // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 6. С. 1286.
311. V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. Structural basis of high-strength high-modulus polymers. // Oriented Polymer Materials. Ed. S. Fakirov. Hüthig & Wepf Verlag Zug, Heidelberg – Oxford CT/USA. 1996. P. 38.
312. Корсуков В.Е., Мясникова Л.П., Марихин В.А., Новак И.И. Влияние надмолекулярной структуры на прочность и долговечность полиэтилена: Механические свойства полимерных материалов при эксплуатации в различных средах. Львов. 1972. С. 73-75.
313. Журков С.Н., Левин Б.Я., Савицкий А.В. Высокопрочные полимерные волокна // ДАН СССР. 1969. Т. 186. № 1. С. 132.
314. Корсуков В.Е., Веттегрень В.И., Новак И.И., Зайцева Л.П. Кинетика деструкции полимеров в механически напряженном состоянии // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1538.
315. Веттегрень В.И., Новак И.И., Чмель А.Е. Разрыв межатомных связей на поверхности нагруженных полимеров // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 665.
316. Абдульманов Р.Р., Веттегрень В.И., Воробьев В.М. Фоновая температура перенапряженных межатомных связей в полимерах // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1830.

317. Пахомов П.М., Пантаев В.А., Шаблыгин М.В. Роль молекулярных разрывов в ориентационном вытягивании полимеров // Хим. волокна. 1979. № 2. С. 32.
318. Hofman D., Schulz E. Investigations on supermolecular structure of gel-spun/hot-drawn high-modulus polyethylene fibres // Polymer. 1989. V. 30. № 11. P. 1964.
319. Жиженков В.В., Егоров Е.А., Петрухина Т.М. О предельных кратностях вытяжки полимеров. Роль молекулярной подвижности. // Механика полимеров. 1973. № 3. С. 387.
320. Егоров Е.А., Жиженков В.В. Торможение молекулярной подвижности и оптимальные режимы ориентационной вытяжки полимеров. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 398.
321. Левин Б.Я., Савицкий А.В., Демичева В.П. Зависимость прочности капроновых волокон от степени вытяжки. // Хим. волокна. 1966. № 1. С. 29.
322. Bigg D.M. Mechanical property enhancement of semicrystalline polymers-a review // Polym. Eng. and Sci. 1988. V. 28. № 13. P. 830.
323. Pelzbauer Z., Hott M. A new analytical method of zone drawing for the optimization of conditions of the ultraorientation of polymers // 9 Tag. Polymer-phys., Potsdam, 24-28 Apr., 1989: Kurfass. Vortr und Poster. - Teltow-Seehof, 1989, p. 180.
324. Kunugi T. Высокопрочные высокомодульные волокна из полиэтилена // Кагаку когё, Chem. Ind. (Jap.). 1987. V. 38. № 6. P. 509.
325. Пат. РФ № RU 2388856, D 01 F/04. Полиэтиленовая пряжа и способ ее вытяжки (варианты) / Там Т., Мур Р., Тумей К.Дж., Арнетт Ч., Тан Ч.; заявитель и обладатель патента Honeywell Int (US); опубл. 2010.10.05.
326. Takahashi T., Takahiro U. Comparison between continuous zone-drawing and continuous roll-drawing methods for preparing high modulus

- and high tenacity polyethylene fibers // Сэнъи гаккайси, J. Soc. Fiber Sci. and Technol. Jap. 1988. V. 44. № 4. P. 165.
327. Kacvinsky V. Vlakna s vysokymi užitkovymi vlastnostami pre technicke aplikacie. II. Vlakna-pripravene gelovym postupom zvlaknovania // Chemicke vlakna. 1992. 37. № 3. С. 207.
328. U.S. Patent 4, 551, 296., D 01 F 6/00. Producing high tenactty, high modulus crystalline article such as fiber or film / Kavesh S., Prevorsek D.C.; заявитель и обладатель патента Allied Corporation (US); опубл. 1985.05.11.
329. Заявка Японии 62-41341, D 01 F 6/06. Высокоскоростное вытягивание гель-волокна / Ода Я., Кавагути Т., Сугаяма Х.; заявитель и обладатель Тоё босэки К.К. (Яп.); опубл. 1987.23.02.
330. Vaykhansky L.E., Cohen Y. Retardation of dissolution and surface modification of high-modulus poly(ethylene) fiber by the synergetic action of solvent and stress // J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Physics. 1995. V. 33. № 7.P. 1031.
331. Lemstra P.I., Van Aerie N.A.I.M., Bastiansen C.W.H. Chain-extended polyethylene // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 85.
332. Заявка Японии 62-257414, D 01 F 6/04. Способ получения нитей из полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы / Яги К., Наганума К.; заявитель и обладатель Мицуо сэкию кагаку когё К.К., опубл. 1987.10.11.
333. Yagi K. High-modulus/strength polyethylene fiber // 3 rd Annu. Meet., Stuttgart, Apr. 7-10. 1987. Polym. Process. Soc. Program and Abstr., s.a. 10/3.
334. Specialty organic fibers // Chemical Economics Handbook – SRJ Consulting. July 2008.
335. Prevorsek D.S., Kavech S., Kwon Y.D. Properties of high modulus PE fibers and their composites at high deformation rates // Spec. Polym. '88: 3rd

- Int. Conf. New. Polym. Mater. Cambridge, 13-15 Sept. 1988: Programme and Abstr. Book-Cuildford. 1988. P. 26.
336. High-Strength, ultrahigh-molecular-weight polyethylene fiber // New. Mater. Dev. Jap. 1987. Tokyo. P. 340-342.
337. Zhang H. Effects of sunshine UV irradiation on the tensile properties and structure of ultrahigh molecular weight polyethylene fiber // Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 2757.
338. К.Е. Перепелкин. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. С.-Пб.: Научные основы и технологии. 2009. 380 с.
339. М.Л. Кербер, Г.С. Головкин, Ю.А. Горбаткина. Полимерные композиционные материалы; под ред. А.А. Берлина. С.-Пб.: Профессия. 2008. 560 с.
340. Н.Н. Трофимов, М.З. Канович. Основы создания полимерных композитов. М.: Наука. 1999. 539 с.
341. А. Иоффе. Структура и механические свойства волокна Кевлар фирмы Дюпон // Пластические массы. 2009. № 3. С. 11.
342. Weedon G.G., Tam T.Y. Properties and applications of extended chain polyethylene // High Perform. Fibers; Text and Compos. UNIST Dep. Text. Symp. 25-27 June. 1985. Manchester, s.a. 35-75.
343. Van Gorp E.H., Scholle K.F. Высокомодульные полиэтиленовые нити с улучшенной ударной прочностью для композитов // Chemiefasern/Textilind. 1990. № 3. P. 12.
344. Харченко Е.Ф. Получение сверхлегких органопластиков на основе высокоориентированных ПЭ волокон // Пластмассы. 1992. № 5. С. 13.
345. Харченко Е.Ф. Проблемы получения органопластиков на основе высокоориентированных ПЭ волокон // Хим. волокна. 1990. № 4. С. 36.

346. Харченко Е.Ф. Предельное армирование органопластиков на основе высокоориентированных ПЭ волокон // Механика композ. материалов. 1990. № 6. С. 1014.
347. Натрусов В.И., Шацкая Т.Е., Беляева Е.А., Гильман А.Б., Усов В.В., Галицын В.П. Исследование путей реализации упругопрочностных свойств волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в композиционном материале на его основе // 29 Межд. конференция «Композиционные материалы в промышленности», 1-5 июня 2009, Ялта, Крым. Сборник докладов: Киев. 2009. С. 175.
348. Karian S.L., Rose P.W., Chang H.W. Gas plasma treatment of spectra fiber // SAMPE Quart. 1988. V. 19. № 4. P. 55.
349. Polymere stark wie Stahl // Spectrum. 1989. V. 20. №№ 7-8. P. 22.
350. М.М. Сущинский. Комбинационное рассеяние света: Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия. 1988. С. 303.
351. J.M. Hollas. Modern spectroscopy. Fourth edition. J. Wiley & Sons. England. 2004. 452 p.
352. Olf H.G., Peterlin A., Peticolas W.L. Laser-Raman study of the longitudinal acoustic mode in polyethylene // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 2. P. 359.
353. Hendra P.I., Marsden E.P. On the factors controlling lamellar thickness in quenched melts of polyethylene // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. № 5. P. 259.
354. Hsu S.L. Longitudinal acoustic mode in isotactic polypropylene // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 4. P. 195.
355. Wang V.K. Longitudinal acoustic mode in linear aliphatic polyesters // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 11. P. 2287.

356. Peterlin A., Snyder R.S. Accordion-type-laser-Raman scattering by drawn linear polyethylene // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 1727.
357. Snyder R.S., Peterlin A. Distribution of straight-chain lengths in unannealed and annealed solution – crystallized polyethylene by Raman-spectroscopy // Polymer. 1982. V. 23. № 9. P. 1286.
358. Strobl G.R. Effect of amorphous sequences on the longitudinal acoustic modes in partially crystalline polymers. I. Transfer matrix method // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1357.
359. 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. № 44. P. 4651.
360. Schaufele R.F., Schimmanchi T. Longitudinal acoustical vibrations of finite polymethylene chains // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 3605.
361. Capaccio G., Wilding M.A., Ward J.M. Morphology oriented linear polyethylene: a study by Raman spectroscopy // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1489.
362. 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. V. B. 41. № 2. P. 229.
363. Я. Рабек. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир. 1983. Т. 1. С. 134; 257-260.
364. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 7 ueberarbeitete Auflage. Stuttgart – New York. 2005. 456 s.
365. А. Смит. Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир. 1982. 328 с.
366. Спектроскопический пакет программ [Текст]: версия 1.0. – Bruker Optik GmbH. 1998. 162 с.

367. П.М. Пахомов. Спектроскопия полимеров: учебное пособие. Тверь: ТвГУ. 1997. 143 с.
368. Б.К. Вайнштейн. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: АН СССР. 1963. 372 с.
369. Цванкин Д.Я. Рентгеноструктурный анализ: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 334.
370. Hermans P.H., Weidinger A. On the Determination of the Crystalline Fraction of Polyethylenes from X-Ray Diffraction // Macromol. Chem. 1961. Bd. 44-46. P. 24.
371. Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. М.: Химия. 1982. 280 с.
372. В.А. Берштейн, В.М. Егоров. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия. 1990. 256 с.
373. Р. Драго. Физические методы в химии. М.: Мир. 1981. Т. 1. 423 с.
374. Г. Шрам. Основы практической реологии и реометрии. М.: КолосС. 2003. 312 с.
375. Кристаллические полиолефины. Т. 2. Строение и свойства; под ред. Р.А. Раффа и В.К. Дока. М.: Химия. 1970. С. 142.
376. Соловьев А.Н. Испытания химических волокон: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 908.
377. ГОСТ 6611.1-73 «Нити текстильные. Метод определения линейной плотности».
378. ГОСТ 10681-75 «Материалы текстильные. Климатические условия для кондиционирования и испытания проб и методы их определения».
379. ГОСТ 6611.2-73 «Нити текстильные. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве».
380. К.Е. Перепелкин. Структура и свойства волокон. М.: Химия. 1985. С. 103.

381. И.Я. Слоним, А.Н. Любимов. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия. 1966. С. 340.
382. K. Tsobkallo, V. Vasilieva, S. Khiznyak, P. Pakhomov, V. Galitsyn, E. Ruhl, V. Egorov, A. Tshmell. 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.
383. Pakhomov P., Khiznyak S., Galitsyn V., Ruhl E., Vasilieva V., Tshmell A. Comparative low-frequency Raman study of straight-chain segment length distributions in gel-derived and melt crystallized polyethylenes. // *J. Macromol. Sci. – Phys.* 2002. B, V. 41. № 2. P. 229.
384. Tsobkallo K., Vasilieva V., Kakiage M., Uehara H., Tshmell A. Raman features in melt-crystallized samples of polyethylenes originated from reactor powders. // *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 2006. V. 45. P. 407.
385. Galitsyn V., Griбанov S., Kakiagake M., Uehara H., Pakhomov P., Moeller E., Nikitin V., Zakharov V., Tshmell A. Straight-chain segment length distributions in UHMWPE reactor powders of different morphological types. // *Int. J. Polymer Anal. Charact.* 2007. № 12. P. 1.
386. Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкости. Л.: Химия. 1975. 592 с.
387. А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия. 1979. С. 111-115.
388. Баранов В.Г. Влияние молекулярной ориентации на кинетику и морфологию отверждения полимерных систем // *Международ. симп. по хим. волокнам. Калинин.* 1974. Препр. Т. 1. С. 11.
389. Pennings A.J., van der Hooft R.J., Postema A.R. High-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene. // *Polymer Bull.* 1986. V. 16. P. 167.

390. Hoogsteen W., Kormelink H., ten Brinke, Pennings A.J. Gel-spun polyethylene fibers // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. № 10. P. 3467.
391. Okabe M., Matsuda H., Kashiwagi R. Study of polyolefin gel in organic solvents // Polymer. J. 1988. V. 20. № 3. P. 189.
392. Okabe M., Mitsui K., Sasai F., Matsuda H. Study of polyolefin gel in organic solvents // Polymer. J. 1989. V. 21. № 4. P. 313.
393. M.J. Miles. Gelation dev crystalline polymers. 2. London-New York. 1988. P. 233-295.
394. Kyu T., Fyjita K., Myng C., Takeshi K. Melting and crystallization of gelation crystallized ultrahigh molecular weight polyethylene // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2238.
395. Pakhomov P., Khiznyak S., Reuter H., Lechner M., Tshmell A. Gel-to-solid transition in polyethylene from the viewpoint of the crystallization Process // Macromolecules. 2003. V. 36. № 13. P. 4868.
396. Rotenburg H., Хижняк С.Д., Lechner M.D., Пахомов П.М. Изучение тонкого конформационного строения гелей полиэтилена методом Фурье-ИК спектроскопии // Физикохимия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 1999. С. 22.
397. Пахомов П.М., Галицын В.П., Крылов А.Л., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Структурные переходы при получении высокопрочных полиэтиленовых волокон методом гель-технологии. Тез. докл. Междунар. конференции: Волокнистые материалы 21 век. С-Пб. 2005. С. 98.
398. 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. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 652.
399. 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.
400. Pakhomov P., Khiznyak S., Reuter H., Tshnell A. Crystalline phase in the ultrahigh molecular-weight polyethylene gel and xerogel // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. P. 373.
401. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Структурные перестройки при переходе от геля к ксерогелю полиэтилена // ДАН. 2003. Т. 391. № 1-3. С. 180.
402. Дж.Л. Уайт, Д.Д. Чой. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. С-Пб. Профессия. 2007. С. 59.
403. Ч. Банн. Полиэтилен и другие полиолефины. М.: Химия. 1964. С. 431-497.
404. М.А. Мартынов, К.А. Вылежанина. Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 94 с.
405. Дроздов Г.В. Декалин: Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 17.
406. Дарошевский В.Я. Ксилолы: Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 1092.
407. Хижняк С.Д., Nierling W., Nordmeier E., Lechner M.D., Галицын В.П., Пахомов П.М. Реология термообратимых гелей полиэтилена // Физикохимия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 1999. С. 27.
408. 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 II. Реология и термический анализ гелей // Физикохимия полимеров: синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2000. С. 35.

409. Сидорович Е.А. Связь параметров сетки зацеплений линейных эластомеров различных классов с их молекулярным строением // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2020.
410. Termonia Y., Smith P. Kinetic model for tensile deformation of polymers. 1. Effect of molecular weight // *Macromolecules*. 1987. V. 20. P. 835.
411. М.В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М-Л.: Изд. АН СССР. 1959. 466 с.
412. Kitamaru R., Horii F., Nakagawa M. Structural analysis of semicrystalline polymers by solid-state high resolution $c\text{-}^{13}$ NMR // *JUPAC 32nd Int. Symp. Macromol. Kyoto; 1-6 Aug. 1988: Prepr. Kyoto. 1988. P. 349.*
413. Prasad K., Grubb D.T. Direct observation of taut tie molecules in high-strength polyethylene fibers by Raman spectroscopy // *J. Polym. Sci. B*. 1989. V. 27. № 2. P. 381.
414. Galitsyn V., Khiznyak S., Pakhomov P., Tshmell A. LAM Study of chain straightening during stress relaxation in gel-spun polyethylene fibers // *J. Macromol. Sci. – Physics*. 2003. V. B 42. № 5. P. 1085.
415. Pakhomov P., Khiznyak S., Galitsyn V., Ruhl E., Vasilieva V., Tshmell A. Comparative low-frequency Raman-study of straight-shain-segment length distributions in gel-derived and melt-crystallized polyethylenes. // *J. Macromol. Sci. – Phys*. 2002. V. B 41. № 2. P. 229.
416. Фихман В.Д. Одноосное растяжение полимеров: Теория формирования химических волокон. Под ред. А.Т. Серкова. М.: Химия. 1977. С. 88.
417. Радушкевич Б.В., Фихман В.Д., Виноградов Г.В. Вязкостные и релаксационные свойства полимеров в процессе растяжения: Успехи реологии полимеров. Под ред. Г.В. Виноградова. М.: Химия. 1970. С. 24.

418. Г. Кларе, Э. Фрицше, Ф. Грёбе. Полиамидные волокна. М.: Мир. 1966. 683 с.
419. Зверев М.П. Полиолефиновые и полистирольные волокна: Карбоцепные синтетические волокна. Под ред. К.Е. Перепелкина. М.: Химия. 1973. С. 491.
420. Перепелкин К.Е. Поливинилспиртовые волокна: Карбоцепные синтетические волокна. Под ред. К.Е. Перепелкина. М.: Химия. 1973. С. 165.
421. 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 // Физикохимия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 2002. Вып. 8. С. 3.
422. 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 // Физикохимия полимеров: сб. науч. тр. / Твер. гос. ун-т. – Тверь. 1996. Вып. 2. С. 18.
423. Папков С.П. Студни: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 556.
424. Матсуи М. Процесс структурообразования при высокоскоростном формовании нитей из полиэтилентерефталата: Высокоскоростное формование волокон; под ред. А. Зябицкого, Х. Каваи. М.: Химия. 1988. С. 131.
425. Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1969. 432 с.
426. Е.Т. Денисов. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа. 1978. С. 25.
427. Грюневедж М.П., Шуйер Д., Шмидт Д., Тьюджман К.А.Ф. Абсорбционные и релаксационные спектры полиолефинов: Кри-

сталлические полиолефины. Т. 2. Строение и свойства; под ред.
Р.А. Раффа и К.В. Дока. М.: Химия. 1970. С. 341.

Научная библиотека ТВГУ