

14,11

Формирование и трансформация моноклинной и орторомбической фаз в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена

© М.В. Байдакова¹, П.В. Дороватовский², Я.В. Зубавичус², Е.М. Иванькова³, С.С. Иванчев³, В.А. Марихин¹, Л.П. Мясникова^{1,¶}, М.А. Яговкина¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: liu2000@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2018 г.)

При использовании интенсивного синхротронного излучения на линии „Белок“ в НИЦ „Курчатовский институт“ проведено рентгенодифракционное исследование исходной („virgin“) частицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена, взятой непосредственно из порошкообразных продуктов синтеза и не подвергавшейся никаким внешним механическим воздействиям. Обнаружено, что наряду с пиками от орторомбической фазы наблюдаются пики моноклинной фазы, стабильной только под напряжением. Это свидетельствует о развитии напряжений в процессе синтеза полимера, ответственных за формирование моноклинной фазы, которые не релаксируют при комнатной температуре. Зафиксировано постепенное исчезновение моноклинной фазы при ступенчатом нагревании исследуемой частицы с шагом 5 К, и полное исчезновение пиков при 340 К. Сравниваются результаты исследований фазового состава „virgin“ частицы и таблетки, полученной из того же реакторного порошка при компактовании при комнатной температуре под давлением. Рентгенодифракционные исследования таблетки проводили и на дифрактометре D2 Phaser Bruker. Обнаружено, что параметры моноклинной фазы, образующейся при синтезе, отличаются от параметров моноклинной фазы, возникающей в таблетке в процессе компактирования. Обсуждаются механизмы образования разных моноклинных фаз в этих процессах.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 32 „Наноструктуры: физики, химия, биология, основы технологий“ с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ и УНУ „Курчатовский источник синхротронного излучения“, поддержанных Минобрнауки России (идентификаторы проектов RFMEFI62114X0007 и RFMEFI61917X0007 соответственно)

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46409.096

1. Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) (UHMWPE) представляет собой уникальный материал благодаря своим исключительным механическим свойствам. В последние десятилетия в ряде стран (Голландия, США, Китай, Япония) при использовании метода гель-технологии налажено промышленное производство сверхпрочных сверхвысокомолекулярных волокон UHMWPE, являющихся рекордсменами по удельной (на единицу веса) прочности, что делает их незаменимыми в производстве различных видов брони, пуленепробиваемых жилетов, рыболовных сетей, композиционных материалов, спортивных изделий, канатов, искусственных суставов и др. Однако производство волокон по этому методу является дорогостоящим и экологически вредным, поскольку в нем используются слабо концентрированные растворы UHMWPE, что требует рекуперации больших объемов растворителя.

В конце XX века был предложен альтернативный, так называемый безрастворный, метод производства сверх-

прочных волокон UHMWPE непосредственно из порошкообразных продуктов синтеза UHMWPE, реакторных порошков (РП) путем их монолитизации и последующей ориентационной вытяжки [1–4]. Однако оказалось, что не из всех РП получают высокопрочные высокомолекулярные нити.

Несмотря на большое количество работ, посвященных строению РП на разных уровнях сложной иерархической надмолекулярной и молекулярной организаций [5–9], вопрос о параметрах структуры, контролирующей способность полимера к достижению высоких ориентационных удлинений, остается спорным. В частности, одним из критериев пригодности РП к получению из них сверхвысокопрочных высокомолекулярных нитей считают наличие в РП моноклинной фазы (МФ). Ее существование связывают с особенностями кристаллизации при полимеризации в условиях ограниченного пространства, препятствующей образованию молекулярных зацеплений, отрицательно сказывающихся на деформационно-механических свойствах реакторного порошка [10,11].

Как уже говорилось, МФ термодинамически нестабильна, и, как следует из опубликованных экспериментальных данных, дифракционные пики МФ перестают регистрироваться на рентгенодифракционных кривых после нахождения полимера в течение нескольких недель даже при комнатной температуре [10]. Обнаружение МФ в РП UHMWPE, синтезированных задолго до исследования, заставляет предполагать возникновение МФ не при синтезе, а в процессе приготовления образцов для рентгенодифракционного анализа (например, при приготовлении таблетки для исследования на отражение или при уплотнении порошка в контейнере из аморфной пленки при исследовании „на просвет“). Использование интенсивного рентгеновского синхротронного излучения позволит определить фазовый состав отдельной частицы РП, не подвергнутой никаким внешним воздействиям, и разрешить спорные вопросы.

2. Экспериментальная часть

Чтобы избежать методических эффектов при приготовлении образцов, в настоящей работе проведено рентгенографическое исследование отдельной достаточно крупной ($0.2 \times 0.3 \times 1$ mm) „девственной“ („virgin“) частицы порошка UHMWPE, выбранной из порошка IVA-4, синтезированного в 2017 г. в Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург, Россия). Порошок UHMWPE был получен путем суспензионной полимеризации в толуоле по методике, описанной в [12] с использованием титан-галлоидных феноксиминных катализаторов особого строения, активированных метилалюмоксаном. Молекулярная масса (M_w) полученного РП составляла $6.5 \cdot 10^6$ g/mole, насыпная плотность $\rho = 0.062$ g/cm³.

Исследуемую частицу с помощью клея закрепляли на иголке, а свободный конец вводили в рентгеновский пучок синхротрона (линия „Белок“ в НИЦ „Курчатовский институт“) сечением 0.4×0.4 mm, который проходил через образец и обеспечивал „омывание“ исследуемой частицы излучением с $\lambda = 0.962593$ Å. Дифракционные картины получали в геометрии съемки „на просвет“ при комнатной температуре, а затем при ступенчатом нагреве от температуры 300 К до 353.5 К с шагом 5 К. Нагретый образец охлаждали до 300 К со скоростью 100 К/ч и записывали дифракционную картину охлажденного до этой температуры образца.

Для сравнения в ФТИ им. А.Ф. Иоффе получали дифракционные кривые от таблетки из того же РП, компактированного при комнатной температуре в течение 15 min под давлением 15 МПа, на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser, Bruker (Германия) в геометрии „на отражение“ с использованием медного излучения с $\lambda = 1.5418$ Å. Затем проводили отжиг таблетки в свободном состоянии последовательно по 30 min при температурах 70, 80 и 90°C и 2 h при 100°C, каждый раз записывая дифракционные кривые.

Для обработки синхротронных дифракционных кривых использовали программу Fit2d, а для расчетов

кристалличности и содержания орторомбической и моноклинной фаз программу TOPAS [13,14].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a, b, c* представлены дифракционные кривые от отдельной частицы реакторного порошка IVA-4.

Для лучшей визуализации изменений в фазовом составе свободной частицы на рис. 1, *b* приведены только три дифракционные картины: полученные при 300 К до нагревания частицы (0001), при 300 К после нагревания частицы и ее охлаждения до 300 К (0008) и при максимальной температуре — 353.3 К (0007) в области интенсивного пика 110 орторомбической фазы.

Видно, что в исходной частице порошка существует небольшой по интенсивности пик моноклинной фазы (010). Его интенсивность уменьшается с нагревом образца и при температуре 353.3 К (0007) уже перестает регистрироваться детектором. Обычно регистрируемые дифракционные пики МФ (200) и ($\bar{2}01$) менее интенсивные, чем (010) пик, не детектируются уже и при 300 К. В то же время, дифракционный пик МФ ($\bar{4}01$), который, как правило, не приводится в статьях, при описании МФ, хорошо виден на дифрактограммах вплоть до $T_{cp} = 349.6$ К (рис. 1, *c*).

Характеристики структуры, рассчитанные для выше приведенных дифракционных картин с использованием программы TOPAS [10], приведены в таблице.

Для расчетов орторомбической составляющей использовался специализированный файл (ICSD), содержащий полную структурную информацию по данной модификации полиэтилена. Поскольку таких данных по моноклинной модификации не найдено, были использованы методы уточнения структуры по Pawley и Le Bail [15,16]. Для расчетов были использованы следующие параметры орторомбической ячейки: $a = 7.4166$ Å; $b = 4.9407$ Å; $c = 2.5504$ Å. Моноклинная фаза рассчитывалась при параметрах: $a = 7.4166$ Å; $b = 4.9407$ Å; $c = 2.5504$ Å; $\beta = 108.64^\circ$. Содержание моноклинной фазы приведено в относительных % от кристаллической составляющей, принятой за 100%.

Анализ приведенных результатов показал, что МФ в исследуемой „virgin“-частице данного порошка все же существует, но содержание ее крайне мало (около 2%), причем при нагреве оно постепенно уменьшается и при температуре около 353 К даже самый интенсивный моноклинный пик 010 уже не детектируется. Поскольку МФ нестабильна и, вероятнее всего, существует только под напряжением, можно предположить, что в процессе кристаллизации в условиях ограниченного пространства (confinement condition), когда полимерная цепь начинает кристаллизоваться, оставаясь еще одним концом прикрепленной к частице катализатора, в части образовавшихся кристаллитов сохраняются остаточные напряжения. Эти напряжения передаются кристаллитам через натянутые проходные молекулы (taut tie molecules), которые соединяют соседние кристаллиты. Повышение

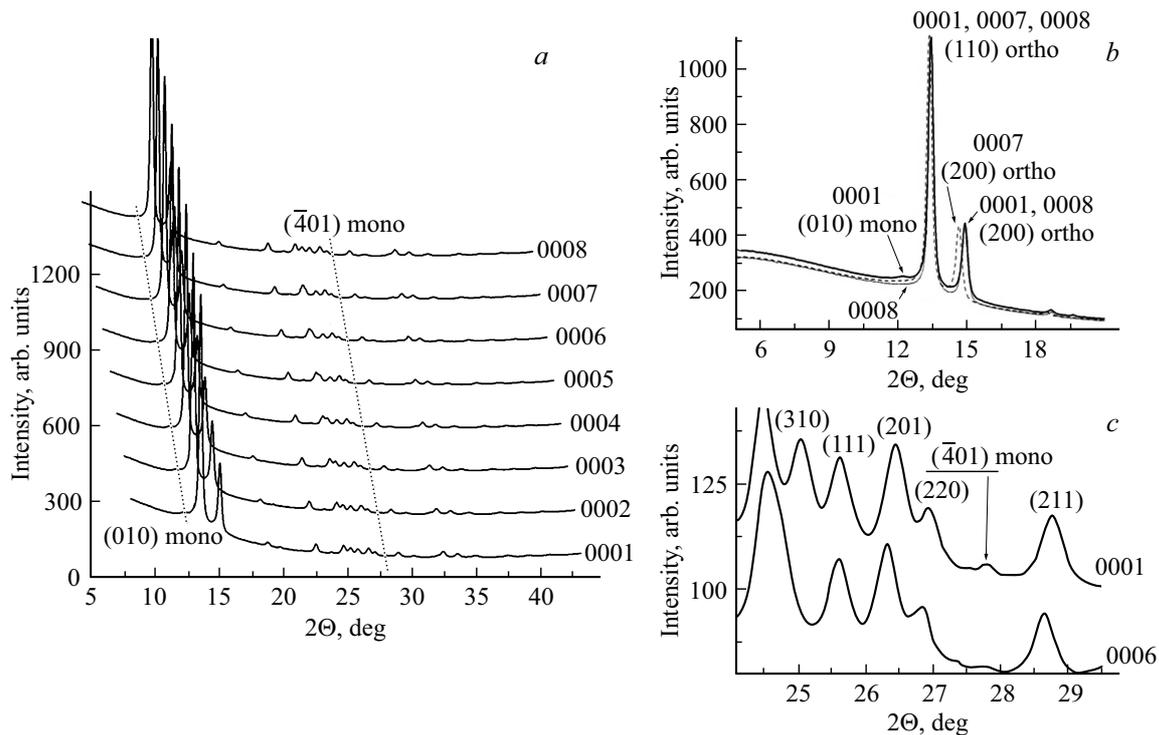


Рис. 1. Дифракционные картины от „virgin“-частицы IVA-4, полученные с использованием синхротронного излучения при пошаговом нагреве (T среднее): 305 (0001), 314.4 (0002), 322.7 (0003), 331.0 (0004), 340.2 (0005), 349.3 (0006), 353.3 К (0007) и последующем охлаждении до 297.4 К (0008) со скоростью 100 К/ч. *a* — штриховые линии проведены через угловые положения дифракционных пиков от плоскостей (010) и $(\bar{4}01)$ моноклинной модификации; *b* — дифракционные картины, полученные при комнатной температуре до нагревания частицы (0001), при комнатной температуре после нагревания частицы и ее охлаждения вновь до комнатной (0008) и при максимальной температуре — 353.3 К (0007) в области интенсивного пика 110 орторомбической фазы; *c* — угловой диапазон дифракционной картины от „virgin“-частицы порошка IVA-4, в котором хорошо виден пик моноклинной фазы $(\bar{4}01)$.

температуры увеличивает сегментальную подвижность, что приводит к релаксации напряжения и переходу моноклинной фазы в орторомбическую. Обращает на себя внимание тот факт, что кристалличность образца после нагрева и быстрого охлаждения возрастает практически до 80%, что связано, по-видимому, с докристаллизацией сегментов цепей, находящихся в промежуточной (intermediate) фазе, образовавшейся в процессе синтеза.

Рассмотрим теперь рентгенодифракционные кривые, полученные от массивных образцов того же реакторного порошка IVA-4 на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser (Germany) в геометрии „на отражение“ с использованием медного излучения (рис. 2).

Оказалось, что при съемке „на отражение“ насыпанного в кювету и ничем не придавленного порошка дифракционные пики становятся широкими и асимметричными

Изменение содержания орторомбической и моноклинной фазы в частице РП

№ записи	Температура		Средняя температура образца во время пятиминутной записи	Содержание моноклинной фазы, %	Степень кристалличности, %
	начала записи	конца записи			
0001	300	310.28	305.14	2.2	73.5
0002	310.28	318.54	314.41	2.1	73
0003	318.54	326.89	322.715	2.1	74
0004	326.89	335.21	331.05	2	75
0005	335.21	345.2	340.205	< 0.5	73
IVA-4 при отжиге и быстром охлаждении					
0006	345.2	353.44	349.32	—	*
0007	353.44	353.13	353.285	—	*
0008	353.13	299.11	326.12	—	79

Примечание. * — надежное вычисление степени кристалличности при повышенных температурах по дифракционным картинам 0006 и 0007 затруднительно вследствие смещения пиков из-за термического расширения.

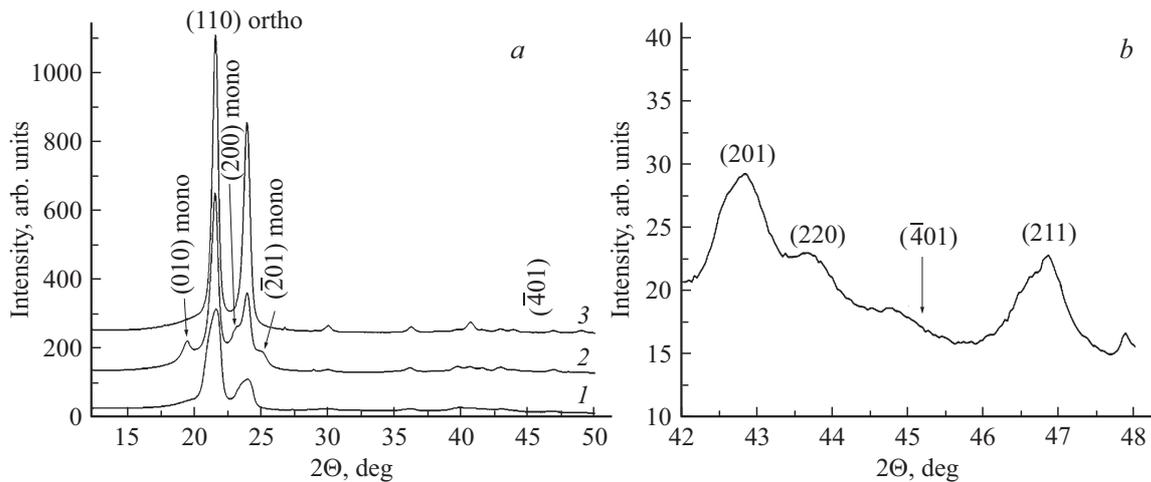


Рис. 2. *a* — дифракционные кривые порошка, насыпанного в кювету (1), таблетки, спрессованной при комнатной температуре в течение 15 min под давлением 15 МПа (2) и той же таблетки, отожженной при 100°C (3); *b* — показана часть дифракционной кривой, в которой мог бы быть обнаружен дифракционный пик моноклинной модификации (401), наблюдаемый в дифракционной картине единичной частицы этого же РП.

(рис. 2, *a*, кривая 1), что не позволяет провести их достоверный анализ. В то же время рентгеновские кривые от спрессованной таблетки (рис. 2, *a*, кривая 2) содержат интенсивные дифракционные пики как орторомбической (110) и (200), так и моноклинной фазы (010), (200) и (201), которые уменьшаются и полностью исчезают после 30-минутного отжига при 100°C (рис. 2, *a*, кривая 3). Однако дифракционный пик моноклинной фазы (401), который наблюдался в „virgin“-частице (рис. 1, *c*) и уменьшался с нагревом, в рентгеновской кривой от монолитной таблетки отсутствует (рис. 2, *b*). Это дает основание предполагать, что в UHMWPE при монолитизации порошка под давлением образуется МФ, отличная от той, которая возникает в процессе полимеризации. Это предположение подтверждается разным количеством и разным поведением этих фаз при нагреве. Уменьшение количества моноклинной фазы в компактированном порошке (МФК) и в „virgin“-частице (МФЧ) с температурой отжига приведено на рис. 3. Содержание МФ, так же, как и в таблице, приведено в % от кристаллической составляющей, принятой за 100%.

Как мы видим, количество МФ в таблетке, приготовленной из того же РП под давлением 15 МПа, более чем в 10 раз превышает содержание МФ в частице порошка, не подвергнутой никаким физическим воздействиям. Отсюда однозначно следует вывод о формировании большей части МФ при компактировании порошка, а не при кристаллизации, происходящей практически одновременно с ростом цепи в случае проведения синтеза при температуре ниже 60°C. Эта фаза значительно более стабильна, чем та, которая возникает при синтезе, так как ее рефлексы перестают регистрироваться только после отжига при 100°C, а в частице они уже не детектируются при 60°C. Что же обуславливает разницу между МФЧ и МФК?

Стабильность первой при комнатной температуре, как мы уже говорили, обусловлена структурным механиз-

мом стабилизации метастабильного состояния МФ, а именно наличием проходных натянутых молекул между кристаллитами, образовавшихся при кристаллизации в условиях ограниченного пространства. Такая структура стабильна и не меняется со временем. Можно думать, что в отличие от МФЧ МФК образуется в процессе компактирования порошка при пластической деформации под действием сдвиговых сил. Даже при исследовании порошка „на просвет“ возникает необходимость незначительного его уплотнения, что может привести к образованию некоторого количества МФ, поскольку энергия активации, рассчитанная теоретически для перехода орторомбической фазы в моноклинную достаточно мала (–0.5 kcal/mole в полиэтилене при 0 К и 0.25 kcal/mole в этилене около температуры плавления, 411 К) [17].

Некоторые авторы полагают, что МФ возникает не при компактизации, а при снятии давления. Под давле-

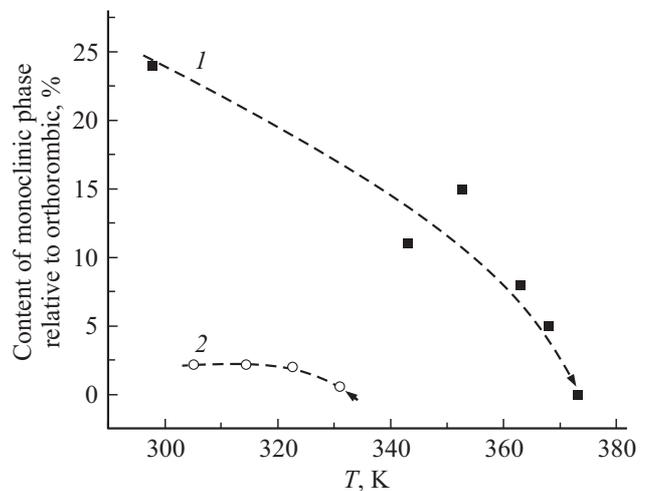


Рис. 3. Зависимость содержания МФ от температуры отжига в компактированном РП (1) и в свободной частице РП (2).

нием возникают когезионные связи между частицами, которые препятствуют релаксации объема при снятии давления. Возникшие на связях напряжения передаются на кристаллиты, что ведет к переходу орторомбической фазы в моноклинную [10]. Поэтому к оценкам содержания МФ в реакторных порошках UHMWPE надо относиться с осторожностью и различать истинное ее содержание в порошке и в исследуемом образце.

Механизм образования МФК при пластической деформации полимерных частиц еще недостаточно изучен. Однако уже сейчас можно предположить, что по аналогии с поликристаллическими твердыми телами большую роль в этом процессе должно играть строение приповерхностных нанослоев порошинок, обеспечивающих зернограничный фазовый переход, который изменяет диффузионную проницаемость границ, скорость их миграции, хрупкость, скорость пластической деформации и другие свойства материала [18]. Поэтому важно выяснить, как распределена МФ по объему насцентных частиц. В работе [19] на основании сравнительного анализа кривых свечения плазмоиндуцированной и радиотермолюминесценции было высказано предположение о преимущественной локализации МФ в приповерхностных нанослоях частиц реакторного порошка. Аналогичное предположение было высказано в [10].

Рентгеноструктурное исследование отдельной частицы с использованием рентгеновского пучка с сечением, гораздо меньшим сечения частицы, может решить эту проблему.

4. Заключение

На основании сравнения данных рентгеноструктурного анализа отдельной свободной частицы реакторного порошка UHMWPE IVA-4 с данными, полученными для монолитной таблетки, приготовленной из того же самого РП, сделан вывод о неодинаковом механизме формирования метастабильной МФ, приводящем к образованию разных модификаций МФ, обладающих к тому же и разной термостойкостью.

Возникновение МФ в процессе полимеризации обусловлено, вероятно, структурным механизмом стабилизации метастабильного состояния, а именно наличием проходных натянутых молекул между кристаллами, образовавшихся при кристаллизации в условиях ограниченного пространства. Содержание ее в РП незначительно (около 2%). Переход МФ в стабильную орторомбическую фазу происходит при температуре около 340 К.

МФ, регистрируемая в образцах РП, полученных при монолитизации порошка под давлением, имеет совсем другое происхождение. Можно думать, что она возникает в результате пластического течения на границах между частицами РП под действием сдвиговых усилий, причем ее количество более чем в 10 раз больше того, которое было обнаружено в РП, из которого она приготовлена. Полный переход ее в орторомбическую фазу завершается только после двухчасовой выдержки ее при 373 К.

Принимая во внимание данные наблюдения, можно заключить, что наличие моноклинной фазы, детектируемой в образцах РП UHMWPE при использовании рентгеноструктурного анализа, не может служить абсолютным критерием пригодности порошка для получения из него сверхпрочных сверхвысокомодульных нитей безрастворным методом, поскольку ее присутствие, фиксируемое при помощи рентгеноструктурного анализа, отражает скорее способ приготовления, а не характеристику структуры. В то же время сведения о генерации МФ в порошках при монолитизации могут свидетельствовать о возникновении когезионных связей между отдельными частицами и помочь в нахождении оптимального температурно-силового режима для создания монолитного материала.

Список литературы

- [1] P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger. *Polym. Commun.* **26**, 258 (1985).
- [2] P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger. *J. Mater. Sci.* **22**, 523 (1987).
- [3] Yong Lak Joo, Huajun Zhou, Seung-Goo Lee, Hwan-Koo Lee, Jae Kyung Song. *J. Appl. Polym. Sci.* **98**, 718 (2005).
- [4] G. Forte, S. Rastogi, S. Ronca, H.J. Tjaden. The Netherlands patent WO 2012072780 A1 (2012).
- [5] L.P. Myasnikova, Yu.M. Boiko, E.M. Ivan'kova, V.A. Marikhin, O.Yu. Solov'eva, E.I. Radovanova, A.A. Kalachev. In: *Reactor Powder Morphology* / Eds P. Lemstra, L. Myasnikova. Nova Sci. Publishers, USA (2011). Ch 5.
- [6] G.F. Morin, G. Delmas, D.F.R. Gilson. *Macromolecules.* **28**, 3248 (1995).
- [7] B.P. Rotzinger, H.D. Chanzy, P. Smith. *Polymer* **30**, 1814 (1989).
- [8] Y.M.T. Tervoort-Engelen, P.J. Lemstra. *Polym. Commun.* **32**, 343 (1991).
- [9] X.-Y. Wang, R. Salovey. *J. Appl. Polym. Sci.* **34**, 593 (1987).
- [10] В.В. Аулов, М.А. Щербина, С.Н. Чвалун, С.В. Макаров, И.О. Кучкина, А.А. Пантюхин, Н.Ф. Бакеев, Ю.С. Павлов. *ВМС* **46**, 1005 (2004).
- [11] Y.L. Joo, O.H. Han, H.-K. Lee, J.K. Song. *Polymer* **41**, 1355 (2000).
- [12] А.Н. Озерин, С.С. Иванчев, С.Н. Чвалун, В.А. Аулов, Н.И. Иванчева, Н.Ф. Бакеев. *ВМС А* **54**, 1735 (2012).
- [13] R.W. Cheary, A.A. Coelho. *J. Appl. Cryst.* **25**, 109 (1992).
- [14] A.A. Coelho. *J. Appl. Cryst.* **36**, 86 (2003).
- [15] A. LeBail. *Powder Diffraction.* **20**, 316 (2005).
- [16] G.S. Pawley. *J. Appl. Cryst.* **14**, 357 (1981).
- [17] T. Yemny. R.L. McCullough. *J. Pol. Sci. Pol. Phys. Ed.* **11**, 1385 (1973).
- [18] Б.Б. Страумал. Тез. докл. XIII Петербургских чтений **23** (2002).
- [19] L.P. Myansikova, Yu.M. Boiko, E.M. Ivan'kova, V.A. Marikhin, O.Yu. Solov'eva, E.I. Radovanova, A.A. Kalachev. *Adv. Mater. Sci. Res.* / Ed. M.C. Wythers. Nova Sci. Publishers, USA (2015). V. 20. P. 1.

Редактор Т.Н. Василевская