

14,11

Локализация моноклинной фазы в насцентных частицах сверхвысокомолекулярного полиэтилена

© Д.В. Анохин^{1,2,3}, К.Н. Графская^{2,3}, Д.А. Иванов^{1,2,3,4}, Е.М. Иванькова⁵,
В.А. Марихин⁶, Л.П. Мясникова⁶, С.С. Иванчев⁵

¹ Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

³ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Москва, Россия

⁴ Institute of Material Science of Mulhouse,
Mulhouse, France

⁵ Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

⁶ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: liu2000@mail.ru, Liuba.Myasnikova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 8 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 8 апреля 2020 г.

Принята к публикации 9 апреля 2020 г.

При использовании нанофокусной линии ID13 Европейского центра синхротронного излучения (Гренобль, Франция) проведено рентгенодифракционное исследование исходной („virgin“) частицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), взятой непосредственно из порошкообразных продуктов синтеза и не подвергавшейся никаким внешним механическим воздействиям. В рентгенодифракционных кривых, полученных при сканировании произвольно выбранного участка частицы размером $(100 \times 20) \mu\text{m}$ микроручком $(0.3 \times 0.3) \mu\text{m}$ с шагом $2 \mu\text{m}$ по горизонтали и $0.5 \mu\text{m}$ по вертикали, наряду с рефлексами от орторомбической фазы наблюдались рефлексии от метастабильной моноклинной фазы. Предполагают, что причиной ее появления, могут быть напряжения, развивающиеся при специфическом структурообразовании во время суспензионного синтеза и сохраняющиеся при охлаждении до комнатной температуры и испарении растворителя. Обсуждается возможность локализации моноклинной фазы в различных морфологических образованиях.

Ключевые слова: реакторный порошок, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, синхротронное излучение, микрофокус, моноклинная фаза.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49622.066

1. Введение

В последнее время активно разрабатывается сухой (безрастворный) способ получения высокопрочных высокомолекулярных нитей непосредственно из реакторного порошка (РП) сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), альтернативный дорогому и экологически небезопасному методу гель-технологии. Несмотря на то что в этой области достигнуты значительные успехи [1–9] и даже налажено коммерческое производство пленок Endumax (фирма Teijin-Aramid), прочностные характеристики производимого безрастворным методом материала все же остаются ниже (2.5 GPa), чем прочности коммерческих волокон СВМПЭ Dyneema (DSM, The Netherlands) и Spectra (Honeywell, USA), получаемые методом гель-технологии (3.7–4.7 GPa). Для получения высокопрочных пленочных нитей СВМПЭ сухим методом из реакторного порошка СВМПЭ сначала изготавливают монолитную заготовку, которую затем подверга-

ют многоступенчатой ориентационной вытяжке при повышенной температуре. Создание монолитной заготовки происходит в два этапа (компактирование и спекание), которые преследуют цель уничтожения границ между частицами за счет их коалесценции и создания между ними когезионных связей, не позволяющих заготовке преждевременно разорваться в процессе ориентационного упрочнения, не достигнув предельно возможного удлинения и, соответственно, высоких механических характеристик. Порошок компактируется при комнатной температуре, а спекается при повышенной температуре, но ниже температуры плавления, чтобы по возможности сохранить исходную структуру, полученную при синтезе полимера. Ключевую роль в получении хорошей заготовки для ориентационного упрочнения играет выбор РП, поскольку, как известно, не все РП СВМПЭ хорошо спекаются и ориентируются [10]. Для получения рекордных результатов несомненно необходима и оптимизация температурно/силового/временного режима спекания.

В нашей предыдущей работе [11] мы изучали вопрос о существовании моноклинной фазы (МФ) в РП СВМПЭ, наличие которой различные авторы рассматривают, как критерий пригодности порошка к переработке в высокопрочный материал безрастворным методом. В научной литературе можно найти много данных относительно содержания МФ в насцентном СВМПЭ. Однако наблюдается огромный разброс в оценках процентного содержания МФ в порошках (от нескольких процентов до 50%) [12,13]. С одной стороны, это можно объяснить тем, что исследовались РП, полученные при использовании различных каталитических систем или синтезированные в разных условиях (скорость перемешивания, давление газа, растворитель, температура, сокатализатор и пр.). С другой стороны, учитывая, что МФ может возникать под давлением, разница в оценках содержания МФ может быть вызвана неодинаковым приложенным давлением при компактировании порошка в таблетку, используемой в современных дифрактометрах для исследования материалов методом порошковой дифрактометрии в моде на отражение. Надо сказать, что и при работе „на просвет“ избежать некоторого уплотнения порошка для исследования невозможно, а это тоже может повлечь за собой образование МФ. Использование мощного синхротронного излучения на линии „Белок“ в НИЦ „Курчатовский институт“ позволило нам ранее [14] записать рентгенодифракционные кривые от отдельной частицы порошка, не подвергнутой никаким внешним механическим воздействиям, и показать, что в „virgin“ частице порошка содержание моноклинной фазы гораздо меньше, чем в компактной таблетке, и высказать предположение о разном механизме возникновения МФ при синтезе и при компактировании. В работе [15] на основании сравнительного анализа кривых свечения плазмоиндуцированной и радиотермолюминесценции было высказано предположение о преимущественной локализации МФ в приповерхностных нанослоях частиц реакторного порошка. Поскольку в коалесценции частиц и возникновении когезионных связей участвуют приповерхностные слои частиц важно было выяснить как действительно распределена МФ по объему насцентной частицы. Проблема анализа локализации МФ состоит в том, что поверхность реакторного порошка чрезвычайно развита, а размеры частиц составляют десятки микрометров. Для анализа структуры таких образцов оптимальным методом является микрофокусная рентгеновская дифракция с использованием синхротронного излучения. Как нами было показано ранее на примере различных гибко- и полужесткоцепных полимеров, данный метод позволяет определять фазовый состав образцов на шкале в единицы микрометров, а также изучать эволюцию структуры в ходе сверхбыстрых нагревов и охлаждений [16–18].

Целью настоящей работы было изучение распределения моноклинной фазы по объему частицы реакторного порошка СВМПЭ при использовании микрофокусной рентгеновской дифракции.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Объектом исследования являлась отдельная, не подвергавшаяся никаким внешним воздействиям достаточно крупная (virgin) частица реакторного порошка СВМПЭ, выбранная из продуктов суспензионной полимеризации ПЭ в толуоле по методике, описанной в [19] с использованием титан-галоидных фенокси-иминных катализаторов особого строения, активированных метилалюмоксаном. Синтез проведен в Институте высокомолекулярных соединений РАН (С-Петербург, Россия). Молекулярная масса (M_w) полученного РП составляла $3.5 \cdot 10^6$ g/mol, а насыпная плотность 0.065 g/cm³.

2.2. Рентгенографические исследования

Измерения методом микрофокусной рентгеновской дифракции проводились на линии ID13 Европейского центра синхротронного излучения (Гренобль, Франция) с длиной волны $\lambda = 0.83 \text{ \AA}$. Осуществляли сканирование произвольно выбранного участка частицы размером $(100 \times 20) \mu\text{m}$ микропучком $(0.3 \times 0.3) \mu\text{m}$ с шагом $2 \mu\text{m}$ по горизонтали и $0.5 \mu\text{m}$ по вертикали. Время экспозиции составляло 2 с. Двумерные дифрактограммы регистрировали при помощи детектора Frelon CCD. Модуль волнового вектора s ($s = 2 \sin \theta / \lambda$, где θ — угол Брэгга) и калибровали, используя несколько дифракционных порядков калибранта $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Анализ одномерных дифрактограмм, полученных интегрированием двумерных картин дифракции, проводили с помощью пакета программ, созданных авторами в среде Igor Pro (Wavemetrics Inc.).

3. Электронномикроскопические исследования

Частицы РП СВМПЭ помещались на проводящую клейкую подложку и покрывались слоем золота толщиной 10–15 nm путем катодного распыления в приборе EDWARDS Sputter Coater S150B. Исследование проводилось в растровом электронном микроскопе SUPRA55VP-35-49 при напряжении 15 kV. Разрешение микроскопа составляет 3 nm.

4. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена микрофотография частицы ПЭ с обозначенной на ней областью сканирования (окантованный белыми линиями прямоугольник). Размер микрофотографии 576×768 pixels ($144 \times 192 \mu\text{m}$), увеличение $\times 50$. Область сканирования составила $100 \times 20 \mu\text{m}$ (400×80 pixels) (В области сканирования проанализировано 200×10 точек). На почти всех дифрактограммах наблюдались рефлекссы, как орторомбической, так и моноклинной фаз ПЭ. Одна из таких дифрактограмм

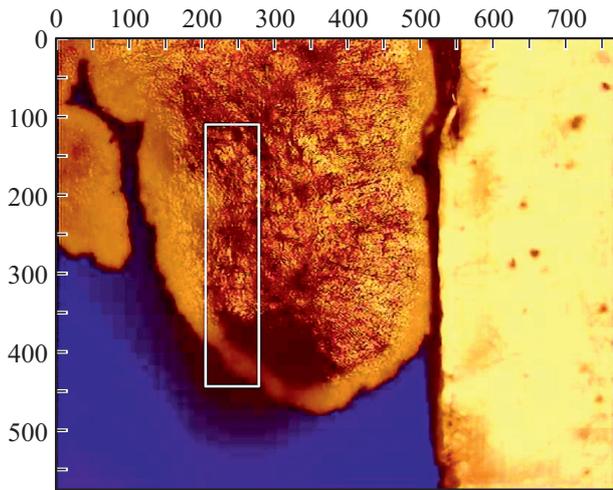


Рис. 1. Микрофотография частицы ПЭ с увеличением 50 с выделенной областью сканирования.

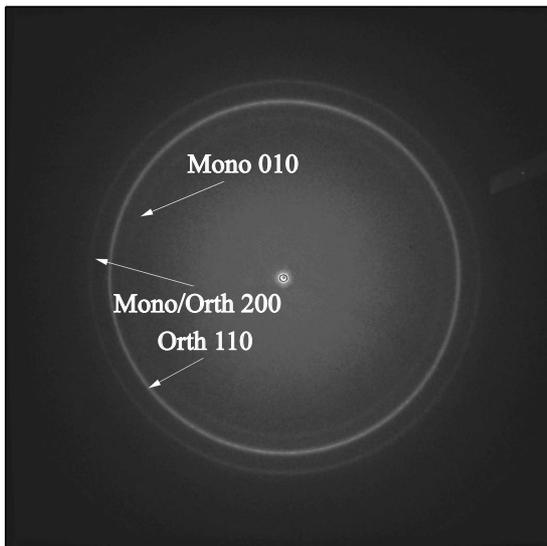


Рис. 2. Двумерная дифрактограмма от одной из точек частицы СВМПЭ. Стрелками показаны рефлексы орторомбической (Orth) и моноклинной (Mono) фазы и их индексы.

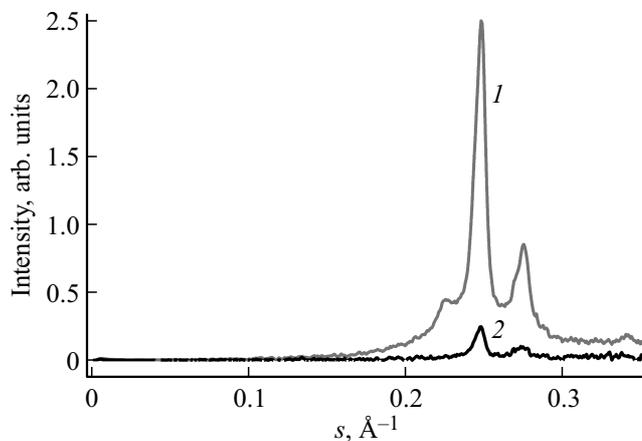


Рис. 3. Одномерные интегральные рентгенодифракционные кривые, записанные в центре (1) и на краю частицы (2) СВМПЭ.

приведена на рис. 2. Стрелками обозначены рефлексы моноклинной и орторомбической фаз и их индексы.

Однако вид 2D-рентгенограмм, полученных от разных точек, заметно отличался. Разница в интенсивности и в форме профиля рентгенодифракционных кривых, полученных интегрированием двумерных картин дифракции, особенно видна для точек в центре (1) и на краю частицы (2), приведенных на рис. 3.

Для оценки содержания моно и орторомбических фаз необходимо было провести разложение экспериментальных дифракционных кривых на отдельные пики, соответствующие этим фазам. Однако при попытке осуществить разложение экспериментальных кривых с использованием различных профильных функций на пики, соответствующие наиболее интенсивным рефлексам 001/200 моноклинной фазы и 110/200 орторомбической фазы (интенсивность остальных рефлексов крайне мала и по масштабу сопоставима с шумами) не удалось добиться хорошего совпадения экспериментальной и аппроксимированной кривых. Причиной этого оказалась асимметричность записанных рефлексов, имеющая, по-видимому, инструментальную природу, обусловленную неоднородным распределением интенсивности по сечению нанопучка из-за его многостадийной фокусировки. Данное предположение подтверждается результатами аппроксимации рефлекса (012) калибранта (α -Al₂O₃). Оказалось, что аппроксимация пика тремя типами симметричных функций (Гаусс, Лоренц, Фойт), не может в полной мере компенсировать асимметричность рефлекса.

В связи с имеющей место асимметрией рентгенодифракционных пиков, усиливающейся с увеличением угла рассеяния, мы ограничились анализом рентгенодифракционных кривых в области вектора рассеяния s от 0.21 до 0.26 \AA^{-1} . Для аппроксимации экспериментальных данных использовали профильную функцию Фойта. Из результатов анализа были определены положения и интегральные интенсивности рефлексов с индексами 001 для моноклинной фазы и с индексами 110 для орторомбической фазы. В связи с перекрытием рефлексов с индексами 200 для моноклинной и орторомбической фаз, аппроксимация этих пиков затруднена и не проводилась. Пример разложения экспериментальной кривой на составляющие представлен на рис. 4. Исходная экспериментальная кривая была скорректирована на фактор Лоренца.

Для определения фазового состава была построена карта распределения объемной доли моноклинной фазы $\varphi_{mon\ 001}$ (рис. 5). Значения в каждой точке карт рассчитывались по следующей формуле:

$$\varphi_{mon\ 001} = \frac{V_{mon\ 001}}{V_{orth\ 110} + V_{mon\ 001}} = \frac{\frac{V_{mon\ 001}}{V_{orth\ 110}}}{1 + \frac{V_{mon\ 001}}{V_{orth\ 110}}}$$

$$\frac{V_{mon\ 001}}{V_{orth\ 110}} = \frac{I_{mon\ 001}(S_{mon}) \cdot F_{orth\ 110}^2}{I_{orth\ 110}(S_{orth}) \cdot F_{mon\ 001}^2},$$

где s_i — вектор обратной решетки для соответствующего значения интенсивности i фазы, $I_{ij}(s_i)$ — интеграль-

ная интенсивность j рефлекса i фазы, определенная из результатов аппроксимации, F_i — структурный фактор для i фазы. Структурный фактор для $F_{mon001} = 16$ [20], для $F_{orth110} = 0.51$ [21]. Как видно из карты на рис. 6, значения φ_{mon001} не превосходят 0.2 на всей области сканирования, что соответствует 20% содержанию моноклинной фазы. Однако преимущественно объемная доля моноклинной фазы составляет от 5 до 15%. Расчеты показывают отсутствие моноклинной фазы на краю частицы. Однако, однозначно утверждать, что на краю частицы нет кристаллитов моноклинной фазы в настоящее время не представляется возможным. Полученный результат вероятнее всего обусловлен очень малым количеством дифрагирующего объема и, вследствие этого, низкой интенсивностью рентгеновского рассеяния, не позволяющей разрешить пик моноклинной фазы. При удалении от края видно, что распределение моноклинной фазы по объему частицы неоднородно.

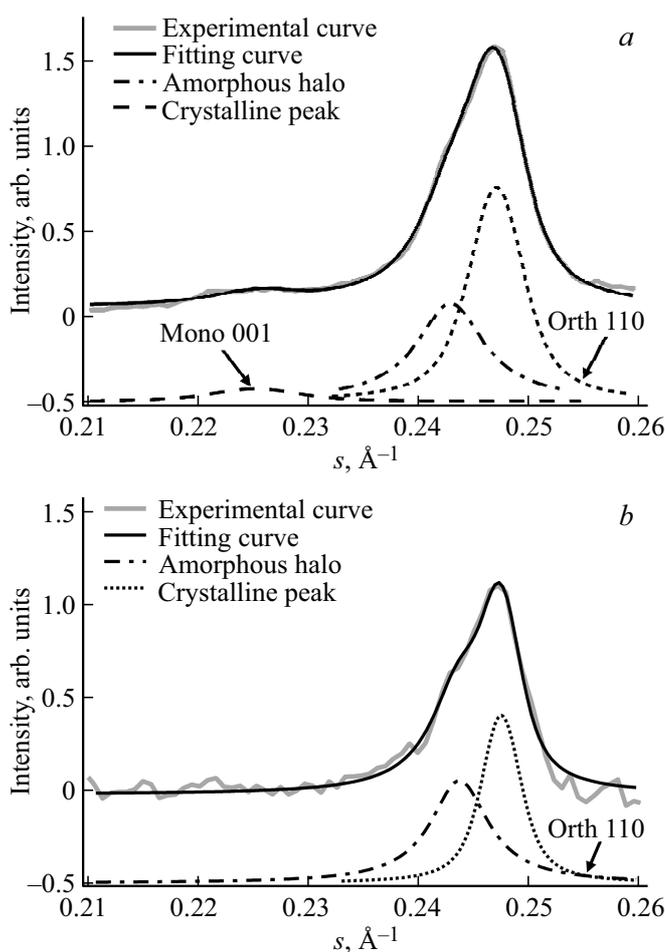


Рис. 4. Пример разложения одномерной рентгенодифракционной (серая сплошная) кривой на аморфное гало (черная штрихпунктирная), кристаллические рефлексы 001 моноклинной фазы (черная штриховая линия) и 110 орторомбической фазы (черная пунктирная) в центре (a) и на краю частицы (b). Суммарная аппроксимационная кривая показана черной сплошной линией.

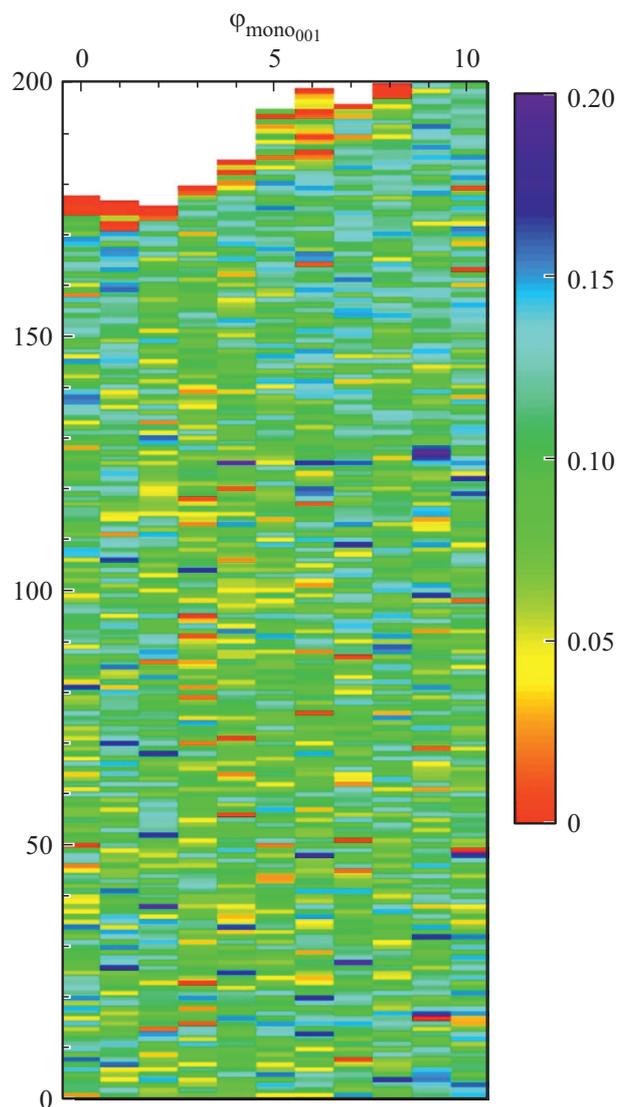


Рис. 5. Карта распределения объемной доли моноклинной фазы φ_{mon001} в сканируемом объеме частицы СВМПЭ.

Возникает вопрос о причинах возникновения метастабильной моноклинной фазы при синтезе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ее локализации. На растровых электронномикроскопических снимках частицы (рис. 6), сделанных при разных увеличениях (масштаб показан на каждом снимке), наряду с ламеллярными образованиями отчетливо можно различить фибриллярные тяжи, со структурой типа shish-kebab [22]. Отдельный шис-кебаб хорошо виден на нижнем правом снимке.

Если сопоставить размер рентгеновского пучка с неоднородностью распределения надмолекулярных структурных единиц и принять во внимание масштаб перемещения, то становится очевидным возможность регистрации рентгеновской дифракции от участков с преимущественной локализацией фибриллярных или ламеллярных элементов структуры. На рис. 7 схематически изображены конформации молекулярных сегмен-

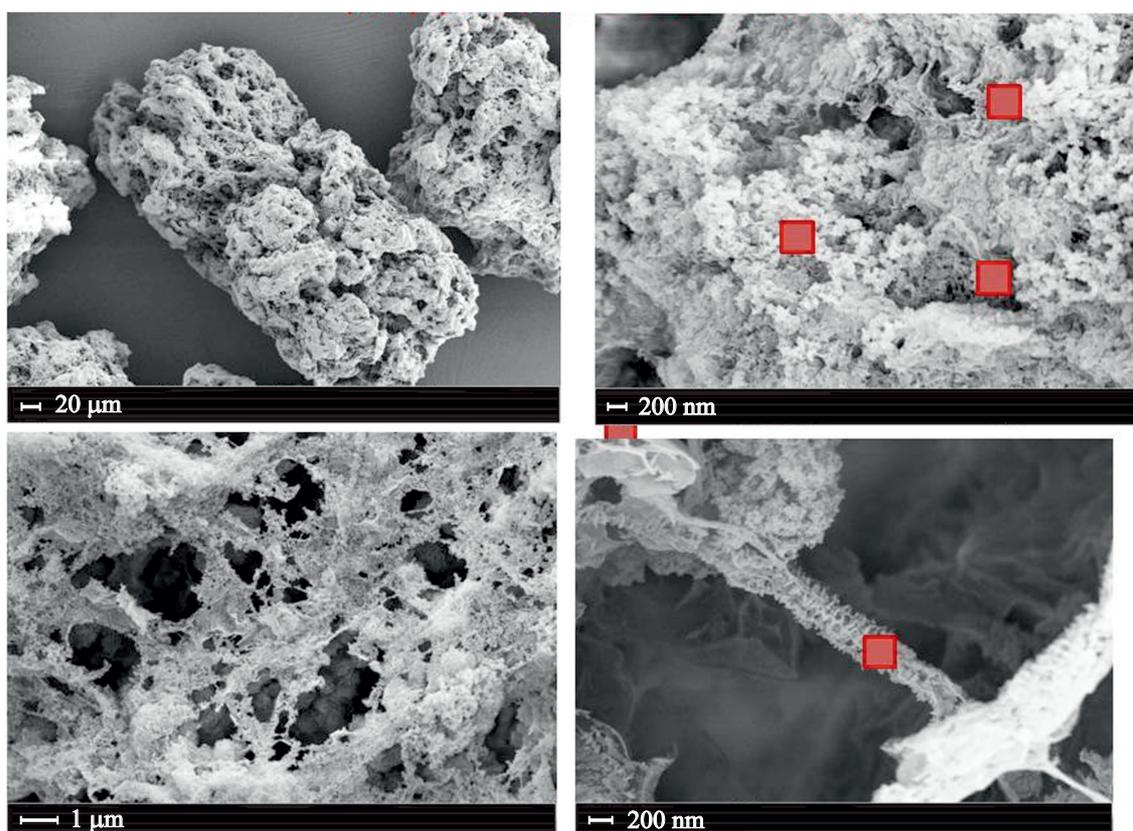


Рис. 6. Растровые электронномикроскопические снимки частицы СВМПЭ при разных увеличениях (масштабы показаны на каждом снимке, размер квадратов соответствует сечению рентгеновского нанопучка).

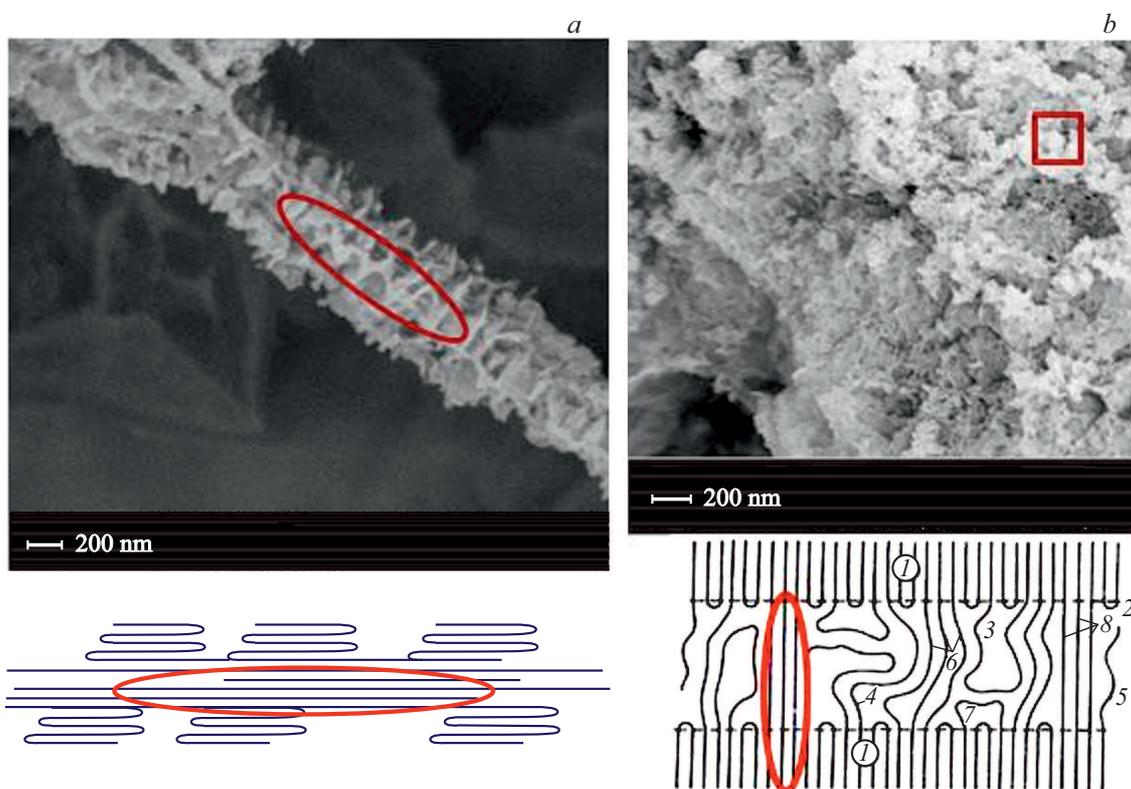


Рис. 7. Электронномикроскопические снимки шиш-кебаба (*a*) и скопления ламелей (*b*), а также схематическое изображение конфигураций молекулярных сегментов в этих надмолекулярных образованиях.

тов в отдельных структурных. Поскольку моноклинная фаза стабильна только под напряжением, то следует искать кластеры напряженных молекулярных сегментов, проходящих из одних кристаллитов в другие, в неупорядоченных областях. Такими кластерами могут быть распрямленные молекулы в центральной области шиш-кебабных образований (рис. 7, *a*) и наномостики в межламеллярных областях (рис. 7, *b*), которые перекашивают прямоугольную орторомбическую ячейку. Предположение о локализации моноклинной фазы в подобных областях уже высказывалось авторами на основании анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии [27]. Однако однозначно утверждать, в каких именно областях преимущественно образуется моноклинная фаза, в настоящее время не представляется возможным.

5. Заключение

На основании проведенных исследований можно заключить, что в реакторном порошке исследуемого СВМПЭ сосуществуют две кристаллические модификации: орторомбическая и моноклинная. Распределение моноклинной фазы по объему частицы неоднородно. Содержание ее колеблется от 5 до 20%. Сопоставление размера пучка с размерами ламеллярных и фибриллярных морфологических образований, неоднородно распределенных по объему частицы, не позволяет однозначно утверждать, в каких именно морфологических единицах преимущественно локализуется моноклинная фаза. Высказано предположение, что моноклинная фаза может возникать как в центральной части фибриллярных тяжей типа шиш-кебабов, которые предположительно могут образовываться под действием растягивающих усилий в процессе роста полимерной массы, так и в межламеллярных наномостиках, образованных напряженными проходными цепями. Такая моноклинная фаза стабильна и не меняется со временем. Ее можно аттестовать, как структурно-стабилизированную модификацию, в отличие от моноклинной фазы, которая возникает при пластической деформации полиэтилена из-за сдвига и скольжения кристаллографических плоскостей.

Благодарности

Авторы статьи благодарны персоналу станции ID13 Европейского Центра Синхротронного Излучения (ESRF) в Гренобле (Франция) за техническую поддержку в ходе экспериментов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 19-03-00789, 19-29-12049 и 18-29-17023 мк.) Работа выполнена в рамках госзаданий № 0089-2019-0012 (номер госрегистрации № ААА-А19-119032690060-9) и № 0074-2019-0014 (номер госрегистрации № АААА-А19-119101590029-0).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger. *Polym. Commun.* **26**, 258 (1985).
- [2] Y.L. Joo, H. Zhou, S-G. Lee, J.K. Song. *J. Appl. Polym. Sci.* **98**, 718 (2005).
- [3] S. Rastogi, Y. Yao, S. Ponca, van der Eem, J. Bos. *Macromol.* **44**, 5558 (2011).
- [4] A. Pandey, Y. Champouret, S. Rastogi. *Macromol.* **44**, 4952 (2011).
- [5] S. Ronca, D. Romano, G. Forte, E. Andablo-Reyes. *Adv. Polymer Technol.* **31**, 193 (2012).
- [6] D. Romano, N. Tops, E. Andablo-Reyes, S. Ronca, S. Rastogi. *Macromol.* **47**, 4750 (2014).
- [7] Н.И. Иванчева, С.Н. Чвалун, С.С. Иванчев, А.Н. Озерин, Н.Ф. Бакеев, Н.Ф. Еремеева, Д.А. Николаев, Д.А. Пахомов, И.В. Олейник, Н.Ф. Толстиков. Патент РФ № 2459835 С2. Бюл. № 24 (2012).
- [8] С.С. Иванчев, А.Н. Озерин, Н.И. Иванчева, С.Н. Чвалун, И.И. Олейник, Н.Ф. Бакеев, М.Г. Еремеева, Е.В. Свиридова, В.А. Аулов, И.В. Олейник, А.С. Кечекьян. Патент РФ № 2552636 С2. Бюл. № 16 (2015).
- [9] A.N. Ozerin, S.S. Ivanchev, S.N. Chvalun, V.A. Aulov, N.I. Ivancheva, N.F. Bakeev. *Polymer Sci. A* **54**, 950 (2012).
- [10] L.P. Myansikova, Yu.M. Boiko, V.M. Egorov, E.M. Ivan'kova, D.V. Lebedev, V.A. Marikhin, E.I. Radovanova, G.H. Michler, V. Seidewitz, S. Goerlitz. Ch.5 In *Reactor powder Morphology*. Nova Science Publishers, N. Y., USA, (2011).
- [11] M.V. Baidakova, P.V. Dorovatovskii, Ya.V. Zubavichus, E.M. Ivan'kova, S.S. Ivanchev, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, M.A. Yagovkina. *Phys. Solid State* **60**, 897 (2018). doi: 10.1134/S1063783418090044
- [12] V.A. Aulov, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, S.V. Makarov, I.O. Kuchkina, A.A. Pantyukhin, N.F. Bakeev, Yu.S. Pavlov. *Polymer Sci. A* **46**, 620 (2004).
- [13] Y.L. Yoo, O.H. Han, H.-K. Lee, J.K. Song. *Polymer* **41**, 1355 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00272-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00272-4)
- [14] L.P. Myasnikova, M.V. Baidakova, V.F. Drobot'ko, S.S. Ivanchev, E.M. Ivan'kova, E.I. Radovanova, M.A. Yagovkina, V.A. Marikhin, Y.V. Zubavichus, P.V. Dorovatovskii. *J. Macromol. Sci. B* **58**, 847 (2019). <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1654692>
- [15] D.V. Lebedev, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, P.N. Yakushev, E.M. Ivankova. *J. Macromol. Sci. B* **52**, 1770 (2013).
- [16] A.P. Melnikov, M. Rosenthal, A.I. Rodygin, D. Doblak, D.V. Anokhin, M. Burghammer, D.A. Ivanov. *Eur. Polymer J.* **81**, 598 (2016). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.12.031
- [17] D. Ivanov, M. Rosenthal, A. Melnikov, A. Rychkov, D. Doblak, D. Anokhin, M. Burghammer. Design of an In Situ Setup Combining Nanocalorimetry and Nano- or Micro-focus X-Ray Scattering to Address Fast Structure Formation Processes. Ch. 9 in book: *Fast Scanning Calorimetry*. Springer Int. Publ. Switzerland / Eds V.B.F. Mathot, C. Schick. (2016).
- [18] A.P. Melnikov, M. Rosenthal, D.A. Ivanov. *ACS Macro Lett.* **7**, 1426 (2018). DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00754
- [19] С.С. Иванчев, Е.И. Руппель, А.Н. Озерин. *ДАН* **468**, 538 (2016).

- [20] T. Seto, T. Hara, K. Tanaka. Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1968).
- [21] C.W. Bunn. Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939).
- [22] T. Kanaya, K. Kaj. In: High-Performance and Specialty Fibers: Concepts, Technology and Modern Application of Man-made Fibers for the Future. Jpn Soc. Fiber Sci. Technology (2016). P. 16.
- [23] V.A. Berstein, V.M. Egorov, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. Vysokomol.Soed. **27A**, 771 (1985).
- [24] V.A. Berstein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. Ellis Hoorwood Ltd, (1994).
- [25] D.T. Grubb, M.J. Hill. J. Crys. Growth **48**, 321 (1980). doi.org/10.1016/0022-0248(80)90219-5
- [26] Crystallization in Multipahse Polymer Systems/Eds S. Thomas, A.P. Mohammed, E.B. Gowd, N. Kalarikkal. Elsevier, (2018).
- [27] V.M. Egorov, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, A.K. Borisov, E.M. Ivan`kova, S.S. Ivanchev. Phys. Solid State **61**, 1927 (2019)

Редактор Т.Н.Василевская