08,12,11,14

Монолитизация реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена

© Ю.М. Бойко [1], А.К. Борисов [1], Д.В. Гранкин [2], Е.М. Иванькова [3], В.А. Марихин [1], Л.П. Мясникова [1,¶], В.Л. Преображенский [4], Е.И. Радованова [1], В.И. Сиклицкий [1], Т.Д. Шидловский [1], М.М. Цыганков [1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Gwint Consulting Inc. Торонто,
Канада, Рино / США
[3] Филиал федерального государственного бюджетного учреждения .Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“ —
Институт высокомолекулярных соединений,
Санкт-Петербург, Россия
[4] ООО Коннектор Оптикс,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Liuba.Myasnikova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 14 июля 2025 г.
В окончательной редакции 16 июля 2025 г.
Принята к публикации 17 июля 2025 г.

Изучена возможность получения механически когерентных пленок (прекурсоров для последующего деформационного упрочнения) из реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), синтезированных на металлоценовом и на нанесенном модифицированном циглер-наттовском катализаторах. Варьировалось давление компактирования при комнатной температуре, а также температура спекания компактов. Проведено комплексное исследование тонкой структуры порошков, их теплофизических свойств, молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях и изменения при монолитизации в различных температурно-силовых условиях. Показано, что в найденном оптимальном режиме компактирования/спекания порошки СВМПЭ, синтезированные на металлоценовом катализаторе, лучше компактируются и спекаются, чем порошки СВМПЭ, синтезированные на катализаторе циглер-наттовского типа. Обсуждаются структурно-кинетические критерии пригодности реакторных порошков к монолитизации.

Ключевые слова: компактирование/спекание, плазмоиндуцированная термолюминесценция, диффернциальная сканирующая калориметрия, сканирующая электронная микроскопия, прекурсоры для деформационного упрочнения.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61335.195-25

1. Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) представляет собой очень перспективный материал, благодаря сочетанию уникальных физических свойств (высокой износостойкости, устойчивости к агрессивным средам, низкому коэффициенту трения, высокой ударной вязкости, гидрофобности, низкой температуре хрупкости, а также возможности получения из него высокопрочных высокомодульных волокон, которые используются в средствах бронезащиты). В то же время, вязкость расплава СВМПЭ η_o, которая подчиняется известному степенному закону $\eta_o = M_w^{3/4}$ [1] и на 2−3 порядка выше, чем у расплава обычного полиэтилена низкого давления, делает невозможным переработку расплава СВМПЭ с $M_w > 10^6$ g/mol традиционными методами, такими, как плунжерная экструзия или горячее прессование.

Для получения сверхпрочных высокомодульных волокон СВМПЭ в 1980-х гг. в Голландии был разработан и коммерциализован метод гель-технологии, в котором прядение волокон осуществлялось из слабо концентрированного раствора СВМПЭ в декалине с последующим деформационным упрочнением гель-закристаллизованных волокон [2]. Ввиду его дороговизны и экологической небезопасности в настоящее время в мире активно разрабатывается безрастворный („сухой“) метод получения сверхпрочных высокомодульных пленочных нитей непосредственно из продуктов синтеза СВМПЭ, т.н. реакторных порошков (РП), заключающийся в спекании порошка при температуре ниже температуры плавления полимера с последующей ориентационной вытяжкой монолитизованного материала.

Первоначальная идея создания наиболее подходящих условий для сухой переработки РП была сформулирована P. Smith *et al.*, который показал, что если проводить синтез ПЭ при низкой температуре, то получается полимер с низкой плотностью молекулярных зацеплений (entanglements), который потом можно растянуть до высоких значений ориентационной вытяжки и получить ориентированную пленочную нить с механическими характеристиками, не уступающими гель-волокнам [3,4].

Отсюда возникло представление о РП такого насцентного ПЭ, как о порошке из кристаллов с выпрямленными цепочками (КВЦ). Хотя эта работа была

только демонстрацией возможностей синтеза, далекая от практики, но она сработала как триггер, запустивший работу химиков-синтетиков по всему миру в поисках .правильного. катализатора и реальных условий синтеза, при которых получается хороший РП, пригодный для монолитизации и последующего эффективного ориентационного упрочнения. Фирме Tejin-Aramid (Нидерланды) уже в 2012 г. удалось освоить твердофазный способ переработки РП СВМПЭ в достаточно высокопрочные и высокомодульные ленты Endumax, несколько уступающие, однако, по прочности σ ($\sigma = 2.5$ GPa) волокнам Dyneema ($\sigma = 3.6$ GPa), производимым по гель-технологии фирмой DSM (Нидерланды) и Spectra (Honeywell, США). В лабораторных же условиях, как за рубежом [5,6], так и в России [7–11], из РП СВМПЭ, синтезированных на пост-металлоценовых катализаторах, были получены ориентированные нити СВМПЭ с гораздо лучшими механическими характеристиками. Прочность пленочных нитей достигала 4.0 GPa, а модуль упругости — 200 GPa. Близкие результаты были получены и для пленочных нитей из РП СВМПЭ, синтезированных на катализаторах, модифицированных соединениями Mg [11].

В последующих работах предположение о низкой плотности зацеплений РП из КВЦ было подвергнуто критике. Было найдено, что в большинстве РП, синтезированных на самых разных, как нанесенных, так и металлоценовых катализаторах, наблюдается сложная иерархическая надмолекулярная структура, элементарной морфологической единицей в которой являются ламели. Было установлено, что очень важную роль играют также такие параметры РП, как форма частиц, размеры частиц, распределение частиц по размерам, насыпная плотность порошка и морфологические образования, формирующиеся при синтезе [9,12].

В то же время, как показала практика, достижение высоких прочностных характеристик зависит не только от структуры частиц РП, оптимальной для ориентационного вытягивания, но и от возможности создания прочных когезионных связей между частицами, препятствующих преждевременному разрыву образца в процессе вытяжки до достижения предельно возможной степени удлинения.

Несмотря на огромное количество работ по сухой переработке СВМПЭ в прочные пленочные нити, механизм спекания частиц еще недостаточно исследован, и определенного алгоритма приготовления прекурсоров из РП не существует. При этом важным является сохранение минимального количества зацеплений, существовавших в исходной структуре. Число их зависит от температуры полимеризации, типа катализатора и многих других условий синтеза [12–14].

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование физико-механических свойств прекурсоров для деформационного упрочнения, полученных в разных условиях из РП СВМПЭ, синтезированных на разных катализаторах.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы

Исследования проводились на:

1. РП СВМПЭ (Oz4838) синтезированном в лабораторных условиях на металлоценовом катализаторе путем суспензионной полимеризации в толуоле по методике, описанной в [6], и любезно предоставленном нам проф. А.Н. Озериным (Институт синтетических полимерных материалов, Москва).

2. РП СВМПЭ (M3659), синтезированном на модифицированном титан-магниевом катализаторе (ТМК) циглер-наттовского типа, любезно предоставленном нам проф. М.А. Мацько (Новосибирск, Институт катализа им. А.А. Борескова).

Молекулярная масса РП Oz4838 составляла $M_w = 4.4 \cdot 10^6$ g/mole, $T_{polym} = 40\,^\circ$C, насыпная плотность (green density) $\rho_{gd} = 0.083$ g/cm^3, фракция $250 < d < 850\,\mu$m. Такой порошок для исследований был выбран на основании литературных данных, свидетельствующих о формировании структуры РП СВМПЭ, пригодной для твердофазной переработки [6]. Молекулярная масса РП M3659 $= 3.5 \cdot 10^6$ g/mol, насыпная плотность $\rho_{gd} = 0.158$ g/cm^3.

2.2. Приготовление образцов

Образцы для исследования готовили по принципу порошковой металлургии, давно применяемой в промышленности при переработке тугоплавких металлов, керамики и нерастворимых и неплавких полимеров типа политетрафторэтилена, полибензимидазола и др.

Схема приготовления исходных образцов (прекурсоров) для последующего ориентационного упрочнения из РП СВМПЭ включает два этапа:

1. Компактирование (уплотнение) РП при комнатной температуре для создания наиболее плотного контакта между поверхностями ближайших соседних частиц РП СВМПЭ и увеличения адгезионной прочности компакта за счет максимально возможного уменьшения свободного объема и изгнания „пойманного“ воздуха.

2. Спекание полученного компакта с целью создания наибольшего количества когезионных связей между исходными частицами РП, обеспечивающих механическую прочность прекурсора, позволяющую в дальнейшем осуществлять деформационное упрочнение прекурсора путем высокотемпературной многостадийной ориентационной вытяжки без преждевременного разрыва ориентируемого образца по границам частиц до достижения им предельных ориентационных удлинений. Спекание осуществляется при одновременном воздействии давления и температуры, не превышающей T_{melt} исходного РП.

2.2.1. Компактирование

Первый этап, компактирование РП, осуществлялся методом холодного прессования (при комнатной температуре) при использовании специально изготовленной

закрытой цилиндрической пресс-формы с внутренним диаметром 20 mm и с двумя тщательно подогнанными по диаметру пуансонами. Торцевые поверхности плоскопараллельных пуансонов полировались до шероховатости менее 1 μm.

Для компактирования между пуансонами помещали навеску порошка СВМПЭ весом 30–35 mg и устанавливали пресс-форму в гидравлический пресс. Компактирование проводили при комнатной температуре под давлением $P \approx 50$ или 95 MPa в течение 15 min. Затем давление на прессе сбрасывалось. В результате получали исходные компактированные пленки диаметром $d = 20$ mm и толщиной $h_1 = 0.10–0.18$ mm.

Оба порошка СВМПЭ (O4838 и M3659) после компактирования становятся механически целостными, несмотря на то, что компакты M3569 остаются непрозрачными (т. е. имеют микро-неоднородности с размерами, сопоставимыми с длиной волны света). Компакты O4838 неоднородны: есть прозрачные и непрозрачные места, по-видимому, потому, что не удается равномерно распределить порошок в пресс-форме.

2.2.2. Спекание

Второй этап, спекание компактированных РП, проводили при давлении 95 MPa в различных температурных условиях.

Пленку помещали в разогретую до необходимой температуры пресс-форму, поднимали давление до 95 MPa и выдерживали при этих условиях 30 min. После чего сбрасывали давление, извлекали пленку и быстро охлаждали до комнатной температуры.

2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Исследования образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились при использовании калориметра ДСК-500 „Спецприбор“ (Россия), в атмосфере азота. Сканирование осуществляли со скоростью 1 K/min. Для уменьшения методических погрешностей минимизировалось термосопротивление образцов и калориметрических капсул за счет использования малой массы образцов (1–3 mg) и малой массы калориметрических капсул (16 mg).

2.4. Сканирующая электронная микроскопия

Структуру РП, компактов и спеченных монолитных пленок и их криосколов исследовали в растровом электронном микроскопе SUPRA 55VP 32-49. Для предотвращения скапливания заряда на поверхности частиц последние помещались на специальные проводящие подложки и покрывались тонким слоем Pt (не более 10 nm) путем катодного распыления. Для уменьшения деградирующего воздействия на полимерные образцы электронов сканирующего электронного зонда исследования проводились при ускоряющем напряжении не более 5 kV. Разрешающая способность микроскопа при таком напряжении не менее 5 nm.

2.5. Плазмо-индуцированная термолюминесценция

Молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях компактированных и спеченных образцов СВМПЭ изучали при использовании недавно сконструированного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и запатентованного прибора нанолюминографа [15,16].

Образцы исследуемых порошков крепились в вакуумной камере к цилиндрическому держателю, охлаждаемому жидким азотом. После вакуумирования камеры до давления $1.33 \cdot 10^{-4}$ Pa и охлаждения образца до 77 K в камеру напускали аргон до давления 13.3 Pa и на 1 s зажигали высокочастотный тлеющий разряд (13.56 MHz), служивший источником активирования поверхности. Для минимизации модифицирующего действия плазмы на образец мощность разряда в экспериментах была уменьшена до величины 4 ± 0.1 mW/cm^3. Камеру вновь откачивали до давления 13.3 Pa и сначала регистрировали при помощи фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) изотермическую люминесценцию, а после спада ее интенсивности до уровня шумов ФЭУ включали нагрев держателя и записывали зависимости интенсивности люминесценции от температуры (т. н. кривые свечения). Использовали ФЭУ Hamamatsu R-6095 (Япония), работающий в режиме счета одноэлектронных импульсов, с максимумом чувствительности в диапазоне от 400 до 600 nm. Для уменьшения интенсивности шумов ФЭУ охлаждали до 5 °C при помощи элемента Пельтье. Запись кривых свечения осуществляли в интервале температур от 77 до 300 K при линейном нагреве образца со скоростью 10 K/min.

Для предотвращения загрязнения поверхности исследуемых образцов парами масла от форвакуумного насоса откачку камеры осуществляли безмасляным турбомолекулярным насосом (HCube-80, Pfeiffer, Германия). Для всех образцов условия проведения эксперимента были одинаковыми.

2.6. Механические испытания

Из-за небольшого размера спеченных пленок (около 20 mm в диаметре) не представлялось возможным изготавливать обычные двусторонние лопатки, используемые для определения по ГОСТу механических характеристик в разрывных машинах. Для измерения прочности прекурсоров полученные спеченные пленки разрезались на миллиметровые полоски при помощи специального приспособления, и прочность их измерялась на японской разрывной машине Shimadzu при комнатной температуре при скорости раздвижения зажимов 10 cm/min.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Дифференциально сканирующая калориметрия

Анализ термограмм исследуемых компактов РП нужен в первую очередь для определения температуры,

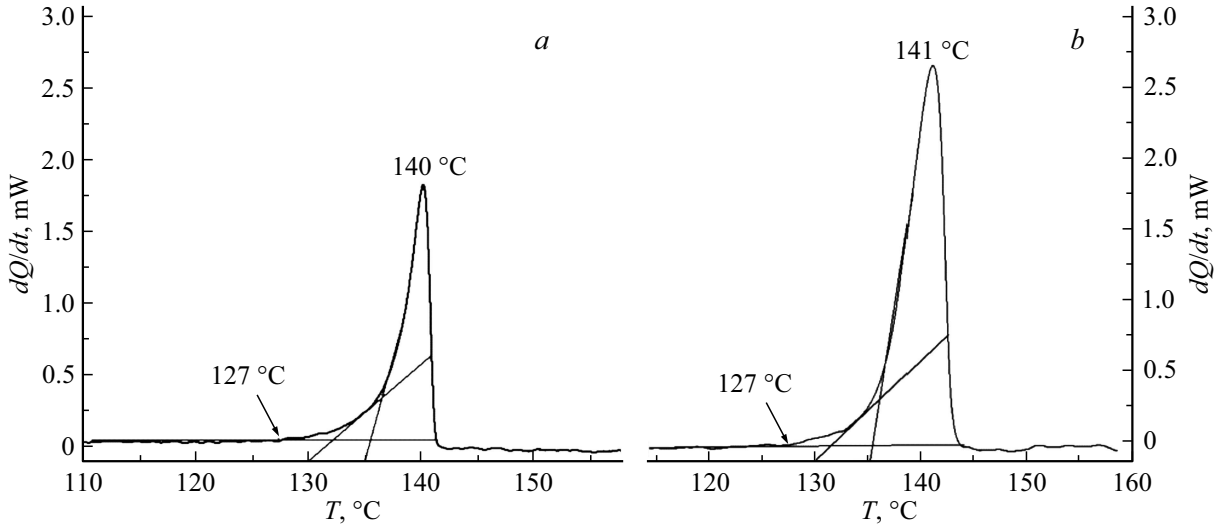

Рис. 1. ДСК-термограммы компактов РП *a*) М3659 и *b*) О4838.

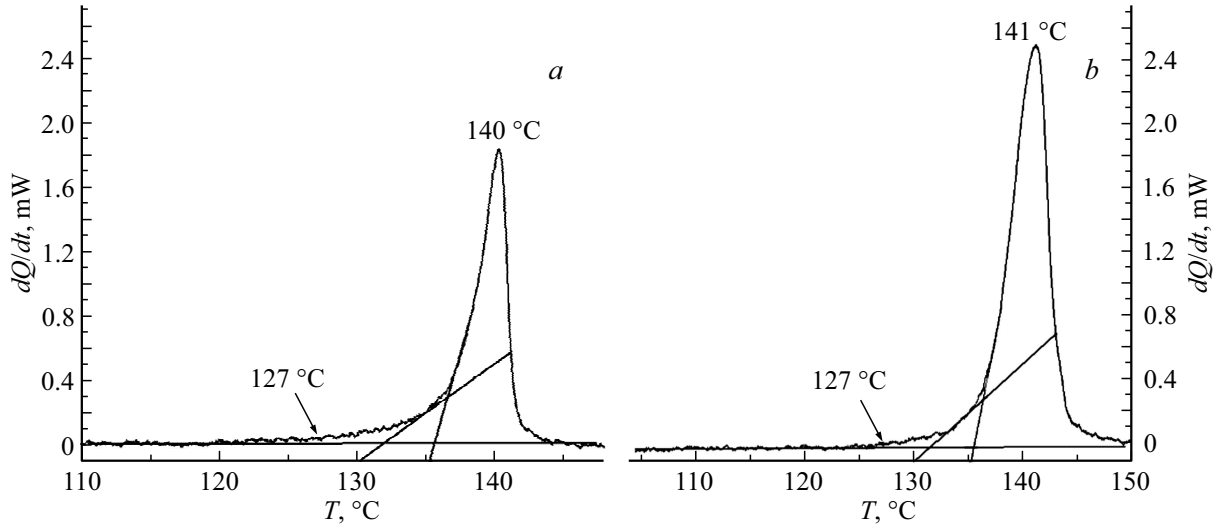

Рис. 2. ДСК-термограммы образцов, спеченных при 130 °C из компактов РП *a*) М3659 и *b*) О4838.

при которой можно производить спекание без изменения их внутренней структуры (по идее, не выше температуры отклонения базовой линии от горизонтали). Термограммы записывали при одной и той же скорости нагревания $v = 1$ K/min. Сравнивали характеристики эндотермического пика у исследуемых образцов — значения температуры в максимуме пика плавления, ширину пика плавления и форму эндотермического „плеча“, примыкающего к пику плавления со стороны низких температур.

На рис. 1 представлены термограммы компактированных пленок.

Видно, что температуры плавления исследованных РП СВМПЭ (140–141 °C) выше равновесной температуры плавления обычного полиэтилена (135 °C), что свидетельствует, по мнению многих авторов, о малой плотности зацеплений в полимере [17]. Известно, что спекание образца при температуре выше температуры плавления приводит к переплавке исходной структуры с образованием складчатых кристаллов и потере способности к достижению высоких ориентационных удлинений.

В термограммах обоих компактированных порошков отклонение базовой линии от горизонтали начинается при температуре 127 °C; при температуре 130 °C начинают плавиться дефектные или очень мелкие кристаллиты, а при 135 °C, по-видимому, тоже дефектные, но более крупные кристаллиты. Однако пленки, спеченные при 127 °C, оказались довольно хрупкими, и дальнейшая работа с ними была прекращена. Поскольку термограммы образцов, спеченных при 130 °C под давлением 95 MPa, практически не изменились (рис. 2), а значит, нежелательной перестройки исходной структуры в этих условиях не происходило, все дальнейшие эксперименты проводились в основном с образцами СВМПЭ, спеченными при 130 °C, 95 MPa в течение 30 min.

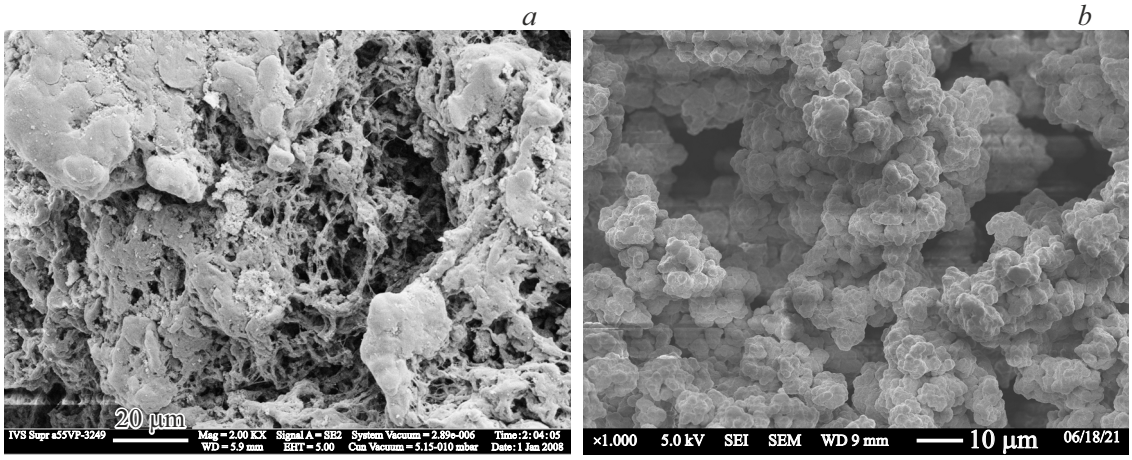

Рис. 3. Микрофотографии частиц РП *a*) O4838 и *b*) M3659.

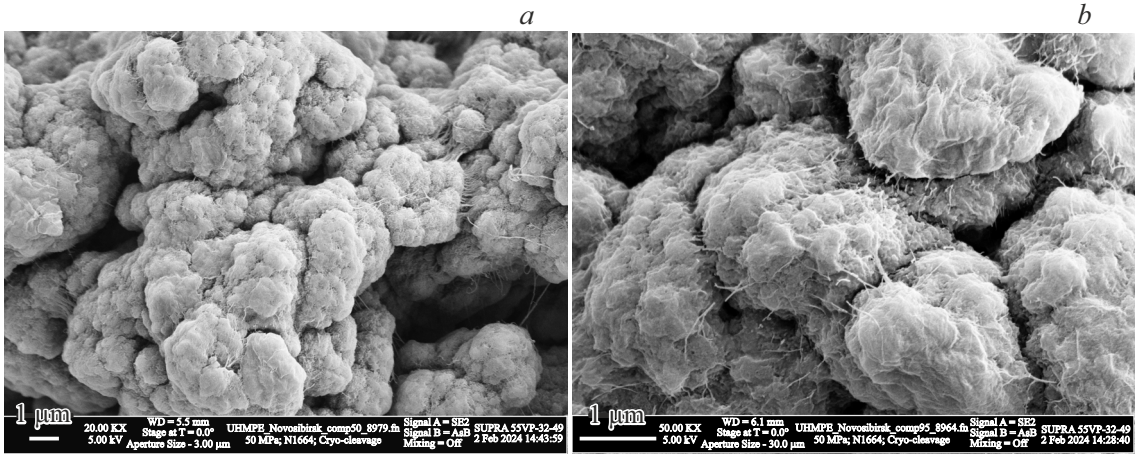

Рис. 4. Криосколы компактов из РП M3569, полученных под давлением *a*) 50 MPa и *b*) 95 MPa.

Выбор достаточно высокой температуры спекания РП СВМПЭ обусловлен желанием интенсифицировать микроброуновское движение молекул на границах между частицами, что позволит, казалось бы, увеличить прочность межчастичных границ, поскольку механизм залечивания заключается во взаимодиффузии молекулярных сегментов на границах частиц. В то же время существенную роль в залечивании границ может играть сдвиговая пластическая деформация. Измерение прочности спеченных образцов (прекурсоров) позволит нам оценить степень залечивания межчастичных границ прекурсоров, поскольку предположительно именно эти области должны разрушаться в первую очередь.

3.2. Сканирующая электронная микроскопия

На микрофотографиях отдельных частиц, сделанных при больших увеличениях, видно, что они имеют сложную внутреннюю структуру и состоят из различных морфологических единиц: ламеллярных глобул, соединенных фибриллярными тяжами, ламеллярных стопок, отдельных фибрилл, „шиш-кебабов (shish-kebabs)“ и др. Однако размеры, количество, степень связанности, целостность и взаимное расположение этих морфологических образований в разных РП различаются.

РП O4838 (рис. 3, *a*) демонстрирует сложную иерархическую надмолекулярную структуру, состоящую из отдельных протяженных ламелей, ламеллярных кристаллов, фибрилл и шиш-кебабов; структура рыхлая, неоднородная.

В РП M3659 (рис. 3, *b*), наблюдается довольно плотная структура из ламеллярных глобул, связанных между собой немногочисленными фибриллярными тяжами.

Для получения сведений о взаимодействии частиц РП при холодном прессовании и при спекании проводили исследование структуры поверхности сколов частиц, полученных при разломе при температуре жидкого азота $-196\,^{\circ}$C.

На рис. 4 представлены микрофотографии криосколов исследованных компактов.

Из приведенных микрофотографий, видно, что в компактах РП M3569, полученных при 50 MPa, никаких

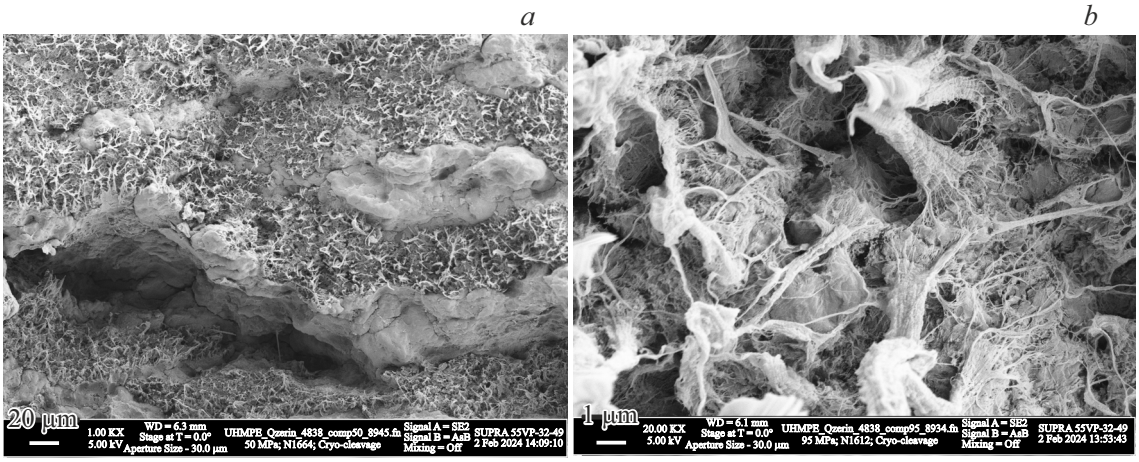

Рис. 5. Криосколы компактов из РП О4838, полученных под давлением *a*) 50 MPa и *b*) 95 MPa.

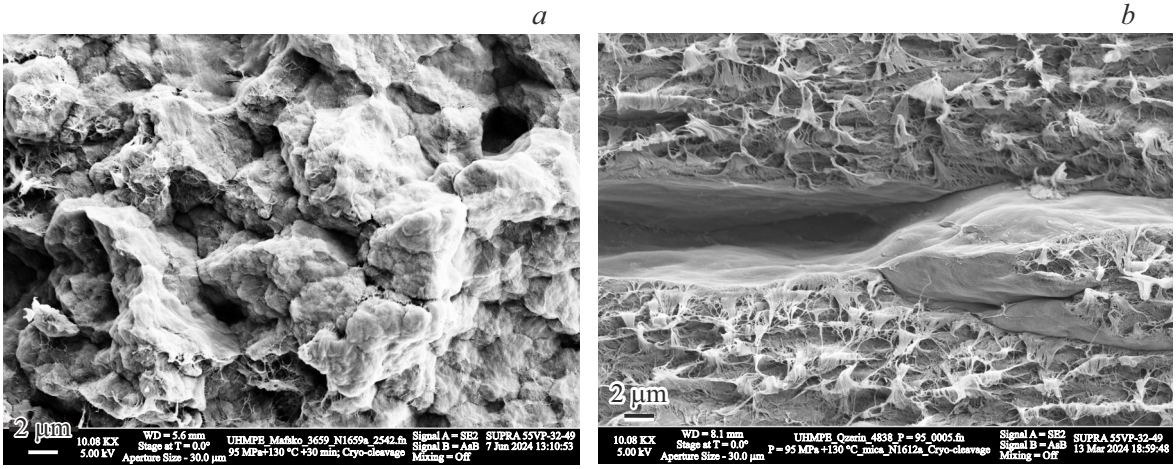

Рис. 6. Криосколы спеченных при 130 °C образцов, *a*) М3659 и *b*) О4838.

связей между морфологическими образованиями практически не возникло (рис. 4, *a*). В то же время в компактах, полученных под давлением 95 MPa, между ламеллярными глобулами видны фибриллярные тяжи, которые, по-видимому, образовались при разломе компакта (рис. 4, *b*), а значит, между глобулами под давлением могли образовываться когезионные связи под действием сдвиговых усилий.

В компактах РП О4838 с хлопьеобразными частицами при компактировании образовалось намного больше связей, что заметно по оборванным фибриллярным образованиям в местах разлома даже при компактировании при давлении 50 MPa (рис. 5, *a*). В криосколах образцов, компактированных под давлением 95 MPa, видны, однако, при больших увеличениях места, в которых прослеживается структура исходных частиц. Это, по-видимому, места, в которых на прозрачной пленке видны белые включения, свидетельствующие о неоднородном компактировании.

Если обратиться к микрофотографиям криосколов РП, спеченных в одинаковых условиях ($T = 130\,^\circ$C, P = 95 MPa, время спекания 30 min), то также наблюдается явная разница в структуре изломов (рис. 6).

После спекания компактов О4838 образовалась слоистая структура, местами сохранившая морфологию компакта, а у спеченного компакта М3659 сферические частицы стали менее гладкими и уплотнились без образования слоистых впадин, в отличие от спеченного РП О4838.

Важно отметить, что приведенные снимки не являются непосредственным отображением внутренней структуры РП. Они представляют собой результат взаимодействия растущей трещины с внутренней структурой образца при изломе. Возможен различный механизм образования рельефа поверхности скола за счет затупления и торможения трещины вследствие локального пластического деформирования материала. Накопив энергию, трещина может прорасти на некоторое расстояние, затем снова затормозиться. В результате этого на поверхности разрушения могут образовываться „валики“, то есть вершины трещины. В отдельных случаях скорость распространения трещины может достигать

скорости звука, при которой происходит достаточное выделение энергии для переплавки поверхности излома образца [18]. Поэтому к интерпретации микрофотографий криосколов надо подходить с осторожностью. Пока с уверенностью можно утверждать только то, что прорастание магистральной трещины происходит поразному, что, по-видимому, обусловлено существенной разницей структуры в объеме монолитизированных РП, синтезированных на разных каталитических системах.

3.3. Плазмо-индуцированная термолюминесценция

Как ранее упоминалось, метод термолюминесценции позволяет получать уникальную информацию о молекулярной подвижности (релаксационных переходах) в приповерхностных нанослоях полимеров. Очевидно, что от молекулярной подвижности зависит возможность создания качественной механически когерентной пленки из РП СВМПЭ.

На рис. 7 представлены кривые свечения РП СВМПЭ О4838 и М3659, скомпактированных при разных давлениях.

Видно, что увеличение давления компактирования в 2 раза мало изменяет общую светимость компакта (площадь под кривой свечения) РП М3659 с плотной глобулярной структурой (кривые *3* и *4*), тогда как молекулярная подвижность в приповерхностных нанослоях РП О4838 с хлопьевидной рыхлой гетерогенной надмолекулярной структурой при увеличении давления компактирования заметно уменьшается. Кроме того, все кривые свечения имеют сложный профиль, что заставляет предполагать наложение нескольких релаксационных процессов, причем соотношение между интенсивностями низко- и высокотемпературных пиков зависит от типа РП и давления компактирования. Изменения профилей

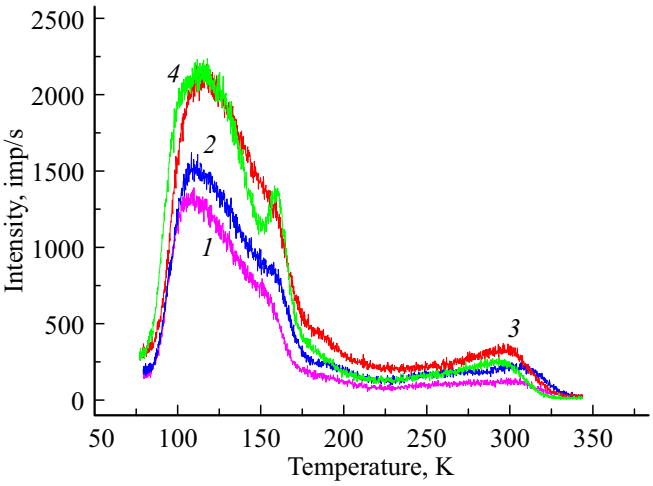

Рис. 7. Кривые свечения компактов, полученных при давлении 50 MPa (РП О4838, кривая *1*, и РП М3659, *3*) и при давлении 95 MPa (РП О4838, *2*, и РП М3659, *4*).

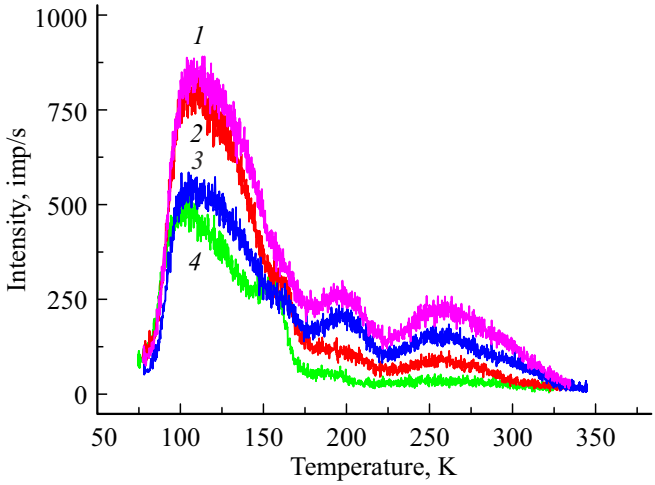

Рис. 8. Кривые свечения прекурсоров, спеченных при давлении 95 MPa в течение 30 min при 130 °C из компактов, приготовленных при разных давлениях: О4838 (кривая *1* — 50 MPa; *3* — 95 MPa) и М3659 (*2* — 50 MPa; *4* — 95 MPa).

кривых свечения наблюдаются и при исследовании спеченных компактов в зависимости от типа РП и условий приготовления компакта (рис. 8).

Заметим, что общая светимость спеченных образцов меньше по сравнению со светимостью компактированных. Это свидетельствует о том, что спекание приводит к уменьшению количества дефектов на поверхности прекурсоров.

Известно, что низкотемпературные пики в ПЭ в области 90–130 K соответствуют размораживанию торсионных колебаний участков цепочек в масштабе двух-трех мономерных единиц, локализованных вблизи дефектов в кристаллитах или в неупорядоченных областях. Релаксационные переходы в области температур 140–220 K относят к квазинезависимому движению сегментов молекул (порядка десятка мономерных единиц), сравнимых в полиэтилене с сегментом Куна (β-релаксация), а переходы в области 240–310 K соответствуют уже кооперативному движению таких участков (α-релаксация) [19].

Как уже говорилось, сложный характер кривых свечения исследуемых образцов позволяет предположить, что экспериментальные кривые являются наложением нескольких релаксационных процессов, в ходе которых происходит опустошение электронных ловушек. Разложение экспериментальных кривых на элементарные пики позволило бы получить сведения об энергетических характеристиках этих „элементарных“ процессов и дополнительную информацию относительно молекулярной динамики поверхностных слоев насцентных частиц исследуемых реакторных порошков. Вопрос о разложении кривой свечения на элементарные пики весьма сложен. В известной мере разложение есть достаточно волюнтаристская процедура, поскольку, в конечном счете, неизвестно, сколько же элементарных релаксационных процессов происходит в изучаемом температурном диапазоне.

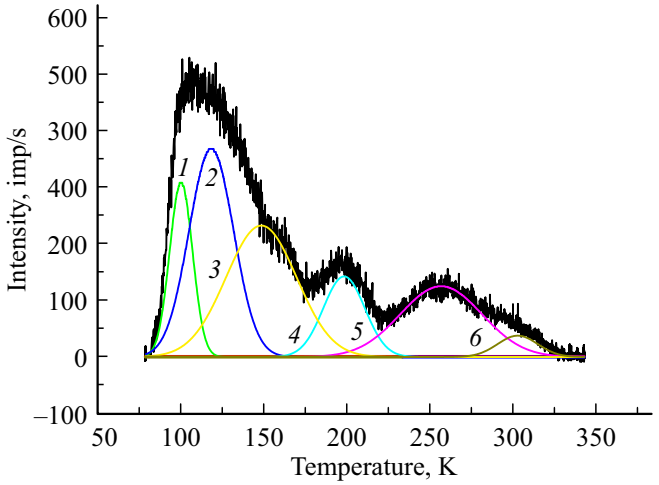

Рис. 9. Разложение кривой свечения прекурсора, спеченного под давлением 95 MPa при 130 °C в течение 30 min из компакта O4838, полученного холодным прессованием под давлением 95 MPa, на релаксационные переходы: γ_1 (кривая *1*), γ_2 (*2*), β_1 (*3*), β_2 (*4*), α_1 (*5*), α_2 (*6*).

Все кривые свечения, полученные от компактированных и спеченных образцов исследованных РП СВМПЭ, могли быть разложены на пять-шесть максимумов с помощью программы Fityk 1.0 с коэффициентом корреляции не менее 0.99.

На рис. 9 приведен пример одного из разложений.

Ранее было показано, что разгорание люминесценции при линейном нагреве образцов, наблюдаемое в отдельных температурных областях, совпадает с релаксационными переходами в материале, регистрируемыми другими методами [18].

В процессе релаксационных переходов происходит разрушение электронных ловушек тепловым движением и высвобождение из них „пойманных“ электронов. Освобожденные электроны мигрируют вдоль цепочки, пока не рекомбинируют с родительским или иным противоионом, что приводит к возбуждению молекулы и испусканию кванта света при ее возврате на основной энергетический уровень.

Из анализа разложений кривых свечения следует, что температуры всех α-, β-, γ-релаксационных переходов в данных спеченных образцах практически одинаковы (рис. 10).

Единственное исключение составляет спеченный образец O4838, который демонстрирует дополнительный высокотемпературный α_2-переход. Это может быть связано с наличием протяженных проходных молекул, вовлекаемых в кооперативное движение при размораживании. По-видимому, в порошках O4838 есть достаточно большое количество более длинных молекулярных сегментов, например, в центральной части шиш-кебабов, подвижность которых размораживается при T выше 300 K. Шиш-кебабные образования в РП M3659 отсутствуют. В принципе, зная температуру разрушения электронной ловушки, можно рассчитать длину сегментов её образующих, что будет проделано в дальнейшем.

Однако, несмотря на одинаковость температур релаксационных переходов, вклад подвижности отдельных элементов структуры в общую светимость образца может быть различным. Отношение площади каждого элементарного пика к общей площади кривой свечения позволяет оценить вклад соответствующего релаксационного перехода в общую светимость образца. Мы провели эту оценку для образцов, компактированных при разных давлениях (рис. 11), и для спеченных образцов (рис. 12).

Анализ результатов показывает, что вклад в общую светимость порошков M3659, компактированных при

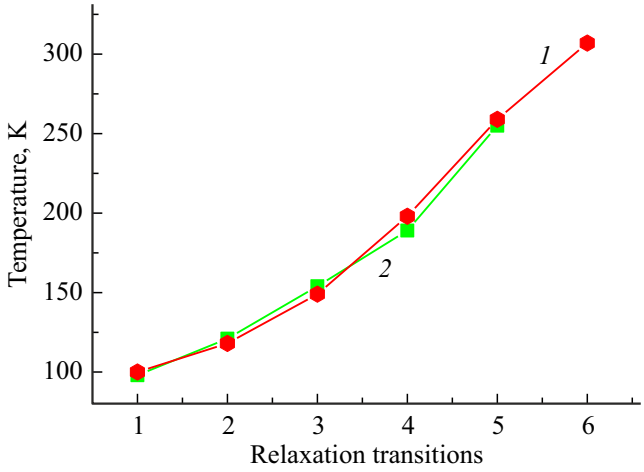

Рис. 10. Сравнение температур релаксационных переходов в прекурсорах, спеченных под давлением 95 MPa при 130 °C в течение 30 min: РП O4838 (кривая *1*, красная) и M3659 (*2*, зеленая). Релаксационные переходы обозначены цифрами на оси X: 1 (γ_1), 2 (γ_2), 3 (β_1), 4 (β_2), 5 (α_1), 6 (α_2).

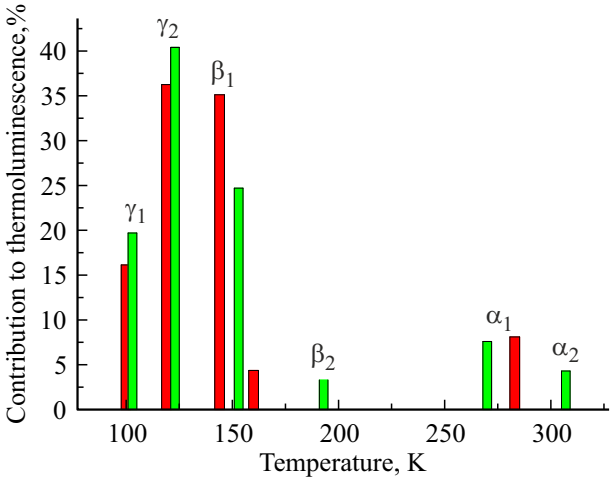

Рис. 11. Вклад релаксационных процессов в молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях РП O4838 (зеленые столбцы) и M3659 (красные), компактированных при 95 MPa.

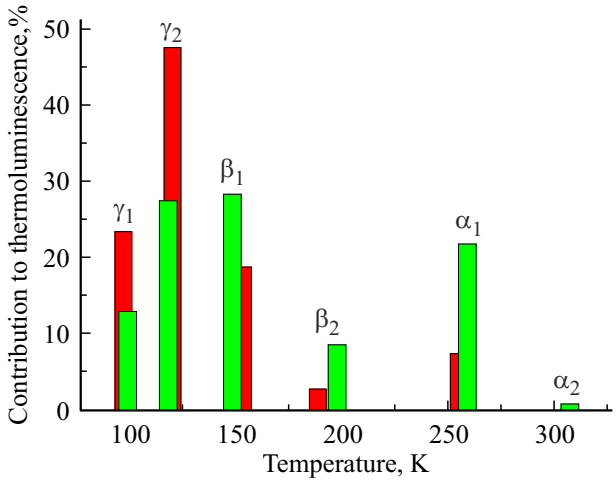

Рис. 12. Вклад релаксационных процессов в молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях образцов РП M3659 (красные столбцы) и O4838 (зеленые), компактированных под давлением 95 MPa и спеченных под тем же давлением при 130 °C.

95 MPa, в области γ-перехода меньший, а в области α- и β-переходов больший, чем у компактов O4838.

После спекания соотношения между этими пиками меняется (рис. 12). У спеченных образцов M3659 возрастает вклад γ релаксации β.

На первый взгляд это наблюдение кажется удивительным. Возникает вопрос, почему спекание приводит к увеличению самых мелких дефектов на поверхности (концов молекул и отдельных атомных групп), хотя, казалось бы, спекание должно приводить к более совершенному состоянию поверхности полимера. В то же время похожие наблюдения были получены нами при сравнительном исследовании поверхности ПЭ, закристаллизованного в течение длительного времени при температуре, близкой к температуре плавления ПЭ и ПЭ, закаленного из расплава. Было обнаружено, что поверхность длительно закристаллизованного ПЭ содержит большее количество дефектов, чем поверхность закаленного образца. Было высказано предположение, что при длительной кристаллизации происходит выталкивание дефектов на поверхность (расстекловывание поверхности). По-видимому, похожий эффект имеет место и в данном случае. В то же время вклад γ-релаксации в общую светимость у образца O4838 после спекания, напротив, уменьшается, как и вклад α-релаксации, тогда как вклад β-релаксации растет. Однако сейчас затруднительно сказать, какие характеристики релаксационных переходов и соотношение их вкладов в общую подвижность поверхности образца обеспечат высокие ориентационные удлинения и, соответственно, рекордные механические характеристики конечного продукта. Ответ на этот вопрос будет получен только после проведения деформационного упрочнения прекурсоров, которое планируется провести при использовании метода многостадийной ориентационной зонной вытяжки. В настоящий момент проведены только сравнительные измерения прочности прекурсоров, спеченных в течение 30 min под давлением 95 MPa при 127 и 130 °C.

3.4. Механические испытания

Измерить прочности прекурсоров, спеченных при 127 °C, не удалось, т. к. они рвались в зажимах. Были измерены только прочности прекурсоров, спеченных при 130 °C под давлением 95 MPa в течение 30 min. Усреднение проводилось по 5–8 образцам. Прочность прекурсоров O4838, из РП, синтезированного на металлоценовом катализаторе, оказалась несколько выше (23.9 ± 0.9 MPa), чем прочность M3659 из РП, синтезированного на модифицированном ТМК циглеровского типа (21.5 ± 2.0 MPa), что может быть объяснено наличием большего количества концов цепочек и коротких молекулярных сегментов в приповерхностных нанослоях прекурсора M3659. Наблюдаемая разница в прочности невелика и требует более надежного статистического подтверждения. Оценку структурных и механических характеристик прекурсоров, влияющих на свойства конечного продукта, можно будет дать в дальнейшем после проведения ориентационного упрочнения.

4. Заключение

Проведено комплексное исследование процессов монолитизации реакторных порошков (РП) сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), синтезированных на катализаторах циглер-наттовского и металлоценового типов. Основное внимание уделено изучению влияния условий компактирования и спекания на структурные, термические и механические свойства получаемых прекурсоров для последующего деформационного упрочнения.

Результаты исследования показали, что РП СВМПЭ, синтезированные на металлоценовом катализаторе, демонстрируют лучшую способность к компактированию и спеканию по сравнению с порошками, полученными на модифицированном титан-магниевом катализаторе (ТМК). Это подтверждается более высокой прочностью прекурсоров (23.9 MPa против 21.5 MPa) после спекания при оптимальных условиях (130 °C, 95 MPa, 30 min). Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии показал, что выбранные температурные режимы спекания не приводят к нежелательной перестройке исходной структуры полимера.

Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии выявили различия в морфологии частиц порошков: порошки, синтезированные на металлоценовом катализаторе, имеют хлопьеобразную форму и состоят из разнообразных морфоз, что, как мы полагаем, способствует более интенсивной сдвиговой деформации при монолитизации порошка, сопровождающейся образованием когезионных связей, по сравнению с РП

М3659 на основе ТМК, частицы которого состоят из плотно упакованных глобул.

Особый интерес представляют данные, полученные методом плазмо-индуцированной термолюминесценции, который позволил детально изучить молекулярную подвижность в приповерхностных нанослоях полимера.

Разложение кривых свечения ($R^2 \geq 0.99$) с помощью программы Fityk показало, что в РП на основе ТМК (М3659) преобладает вклад β-релаксации, тогда как в металлоценовых порошках (О4838) наблюдается дополнительный α_2-переход (~ 307 K), что может быть связано с бóльшим разнообразием морфологических структур. После спекания интенсивность свечения снижается, что свидетельствует об уменьшении количества дефектов в материале. При этом соотношение вкладов γ-, β- и α-переходов меняется, что указывает на перераспределение молекулярной подвижности в приповерхностных нанослоях.

Окончательный вывод относительно пригодности РП для твердофазной переработки можно будет сделать только после результатов ориентационного упрочнения. На основании анализа полученных данных можно будет сформулировать научно обоснованный режим изготовления прекурсоров для ориентационного упрочнения.

Финансирование работы

Госбюджет. 29.19.04: Структура твердых тел, 29.19.13: Механические свойства твердых тел.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Ю.И. Матвеев, А.А. Аскадский. ВМС Б **36**, *10*, 1750 (1994).
[2] P.J. Lemstra, P. Smith. Brit. Poly. J. **12**, *4*, 212 (1980). https://doi.org/10.1002/pi.4980120415
[3] B.P. Rotzinger, H.D. Chanzy, P. Smith. Polymer **30**, *10*, 1814 (1989). https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90350-9
[4] H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger, P. Smith. US Patent 4769433 (1988).
[5] S. Rastogi, K. Sharma, R. Duchateau, G.J.M. Gruter, D.R. Lippits. US Patent 0142521 (2006).
[6] S. Rastogi, Y. Yao, S. Ronca, J. Bos, J. van der Eem. Macromolecules **44**, *14*, 5558 (2011). https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma200667m
[7] A.N. Ozerin, S.S. Ivanchev, S.N. Chvalun, V.A. Aulov, N.S. Ivancheva, N.F. Bakeev. Polym. Sci. Ser. A **54**, *12*, 950 (2012).
[8] А.Н. Озерин, Е.К. Голубева, С.С. Иванчев, В.А. Аулов, А.С. Кечекьян, Т.С. Куркин, Е.М. Иванькова, Н.Ю. Адонин. ВМС А **64**, *2*, 83 (2022).
[9] L.P. Myasnikova, V.A. Marikhin, A.K. Gladkov, O.Yu. Solov'eva, E.I. Radovanova, Yu.M. Boiko, E.M. Egorov. J. Phys.: Conf. Ser. **1697**, *1*, 012251 (2020). https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012251
[10] В.Ф. Дроботько,Л.П. Мясникова, А.П. Борзенко, В.А. Марихин, Ю.М. Бойко, В.М. Ткаченко, И.М. Макмак, Н.Е. Письменова, Е.И. Радованова, С.А. Терехов. ФТВД **33**, *2*, 86 (2023).
[11] M. Dermeneva, E. Ivan'kova, V. Marikhin, L. Myasnikova, M. Yagovkina, E. Radovanova. J. Phys.: Conf. Ser. **1038**, *1*, 012058 (2018). https://doi.org/10.1088/1742-6596/1038/1/012058
[12] T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Kanaka, M. Takeda, R.S. Porter. Polym. J. **15**, *4*, 327 (1983). https://doi.org/10.1295/polymj.15.327
[13] М.Б. Константинопольская, С.Н. Чвалун, В.И. Селихова, А.Н. Озерин, Ю.А. Зубов, Н.Ф. Бакеев. ВМС Б **27**, *7*, 538 (1985).
[14] A.S. Maxwell, A.P. Unwin, I.M. Ward. Polymer **37**, *15*, 3293 (1996). https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)88475-8
[15] А.А. Калачев, Н.М. Блашенков, Ю.П. Иванов, А.Л. Мясников, Л.П. Мясникова, В.Л. Ковальский. Патент РФ № 2112650 (2003).
[16] L.P. Myasnikova, N.M. Blashenkov, Yu.M. Boiko, E.M. Ivan'kova, A.A. Kalachev, D.V. Lebedev, V.A. Marikhin, E.I. Radovanova. Macromol. Symp. **242**, 182 (2006). https://doi.org/10.1002/masy.200651026
[17] P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger. Polymer Commun. **26**, *9*, 258 (1985).
[18] О.Ф. Киреенко, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. ВМС А **1**, *1*, 30 (1981).
[19] И.В. Кулешов, В.Г. Никольский. Радиотермолюминесценция полимеров. Химия, М. (1991). 123 с.

Редактор Е.В. Толстякова