

PACS: 61.43.Gt, 61.05.cr, 61.50.ks, 81.30.Hd

Л.П. Мясникова¹, В.Н. Варюхин², В.А. Марихин¹, В.Ф. Дроботько²,
Н.Е. Письменова², С.А. Терехов²

ИЗМЕНЕНИЯ В НАСЦЕНТНОЙ СТРУКТУРЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ КОМПАКТИЗАЦИИ И СПЕКАНИИ

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 6 декабря 2016 года

Рассмотрены структурные изменения при безрастворном способе получения сверхпрочных и высокомодульных нитей и волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), основанного на подходах порошковой металлургии. С целью выяснения изменений в структуре реакторных порошков СВМПЭ, происходящих при создании монолитной заготовки для последующей ориентационной вытяжки, проведен рентгеноструктурный анализ в больших углах порошков при разных давлениях и температурах. Обнаружено увеличение поперечных размеров областей когерентного рассеяния (кристаллитов D_{110}) в зависимости от величины приложенного давления при компактизации, которые достигают насыщения при давлении $P = 100$ МПа. При спекании компактов при 130 °С рост D_{110} наблюдается с увеличением времени спекания от 1 до 30 min как при $P = 50$ МПа, так и при $P = 240$ МПа. Обсуждаются возможные механизмы увеличения областей когерентного рассеяния в механических и тепловых полях.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, реакторные порошки, большеугловое рентгеновское рассеяние, размеры кристаллитов, компактизация, спекание, гидростатическое давление

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен обладает уникальными физико-механическими свойствами: высокими прочностью, ударной вязкостью в широком диапазоне температур (от -200 до $+100$ °С), химической стойкостью к агрессивным средам, свето- и износостойкостью; низким коэффициентом трения, сравнимым с коэффициентом трения для фторопластов; очень малым влагопоглощением; радиопрозрачностью в широком диапазоне частот; способностью к волоконнообразованию и возможностью получения сверхпрочных нитей, превышающих по своим прочностным показателям нити из всех известных материалов. Все это определяет его широкое применение в самых разнообразных областях мировой практики, в частности для производства средств индивидуальной бронезащиты,

тралочных тросов, сетей для промышленного лова, спортивного инвентаря, искусственных суставов и пр.

Поскольку расплав СВМПЭ имеет слишком высокую вязкость, переработать его в волокна традиционным способом невозможно. Для производства из полимера волокон в конце прошлого века была разработана так называемая гель-технология, которая заключается в прядении малоцентрированного раствора полимера, приготовленного при повышенной температуре в каком-либо неполярном растворителе, и последующей ориентационной вытяжке гель-волокна, образовавшегося при охлаждении в осадительной ванне. Производство сверхпрочных (> 3.5 GPa) и высокомодульных (140 GPa) волокон СВМПЭ освоено ведущими зарубежными фирмами, в частности DSM в Голландии и Honeywell в США. Однако гель-технологический процесс дорог и экологически вреден ввиду использования большого объема растворителей и необходимости их рекуперации.

В последние десятилетия активно ведется поиск путей безрастворного производства волокон СВМПЭ, не уступающих по характеристикам гель-волокнам. В этом направлении достигнуты значительные успехи, и получен ряд патентов по производству высокопрочных волокон СВМПЭ «сухим» методом [1–3], который заключается в создании монолитной пленки непосредственно из реакторного порошка СВМПЭ путем спекания при температуре ниже температуры плавления полимера и последующей ориентационной вытяжки полученной пленки. На этом пути существуют проблемы, требующие решения. Одна из них состоит в том, что не все реакторные порошки СВМПЭ хорошо спекаются и ориентируются. Причем критерии, по которым различные авторы оценивают пригодность порошка для переработки сухим методом, очень различны: размер порошинок, распределение их по размерам, насыпная плотность, кристалличность, энтальпия плавления, молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и, наконец, внутренняя надмолекулярная структура частиц [4]. Все эти параметры зависят от условий синтеза полимера.

Известно, что нагревание порошка при спекании выше температуры плавления полимера приводит к потере способности порошка к достижению больших ориентационных удлинений и соответственно высоких механических характеристик [5]. Чтобы создать хорошую монолитную заготовку для последующей ориентационной вытяжки, требуется «залечить» границы между насцентными частицами, не нарушив при этом их внутреннюю структуру. Для уничтожения границ между частицами спекание необходимо проводить при повышенной температуре и под давлением. При этом неизбежно происходят структурные изменения [4].

Целью настоящей работы являлось изучение изменений в кристаллической структуре реакторного порошка СВМПЭ в тепловых и силовых полях с использованием рентгеноструктурного анализа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил реакторный порошок СВМПЭ со средневесовой молекулярной массой $M_w \sim 4.5 \cdot 10^6$ g/mol, полученный в лабораторных усло-

виях путем суспензионной полимеризации в неполярном растворителе и не подвергавшийся переработке. Навеску порошка весом в 20 mg засыпали в формовочный узел пресс-формы, которую затем устанавливали на лабораторный пресс, и порошок подвергали компактизации под давлением при комнатной температуре. Давление в прессе поднимали до выбранной величины (от 15 до 240 МПа), выдерживали в течение 15 min и сбрасывали открытием клапана на прессе, причем скорости набора и сброса давления были одинаковыми для всех таблеток. Средняя толщина таблеток составляла ~ 1 mm и практически не зависела от величины приложенного давления. Спекание компактизованных порошков осуществляли при температуре 130°C в течение 1 и 30 min под давлением 15 и 240 МПа.

Рентгеновскую съемку на отражение проводили в геометрии Брэгга–Брентано на установках ДРОН-УМ1 и ДРОН-3 с фильтрованным никелем $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), работающим при 30 kV и 20 mA. В дифрактометрах были установлены щели Соллера как на выходе первичного пучка, так и перед приемной щелью. Рентгенодифракционные спектры образцов записывали в диапазоне углов 2θ от 10 до 35° с шагом 0.02° и временем экспозиции 4.8 s. Для коррекции угла дифракции и получения точной величины 2θ использовали алюминевый эталон с $2\theta = 38.64^{\circ}$. Проводили сканирование спектра с ручной установкой нулевого угла и автоматическое реверсное сканирование. Наблюдаемая ошибка при ручной установке равна 0.02°, т.е. одному шагу сканирования.

Поскольку не все реакторные порошки СВМПЭ хорошо компактизуются и спекаются, необходимо было после формовки таблетки существенно уменьшить дополнительные механические воздействия, возникающие при ее фокусировке в дифрактометре. С этой целью были разработаны специальный держатель формовочной матрицы, который позволял матрицу с образцом (таблеткой) поднимать и опускать по вертикальной оси и поворачивать вокруг нее на 360°, а также двухкоординатный стол, имеющий посадочный узел для соединения с гониометром.

Особые предосторожности предпринимали при записи большеугловой рентгенограммы исходного реакторного порошка СВМПЭ с целью недопущения любого возможного механического воздействия на насцентные частицы. Плоские порошковые образцы готовили по следующей методике: на плоскую подложку кюветы из белого оргстекла (white Perspex) наносили тонкий плоский слой вазелина, а затем эту выровненную клеевую основу покрывали тонким слоем реакторного порошка. Его остатки осторожно снимали беличьей кисточкой.

Толщина слоя реакторного порошка гораздо меньше (не более 0.2–0.4 mm), чем толщина монолитных таблеток ($\approx 1 \text{ mm}$). Поэтому вклад фона упругого рассеяния от кюветы с вазелином в дифрактограмму порошка очень велик и проявляется в виде «горба», расположенного как раз в интересующей нас области спектра при $2\theta = 20.5^{\circ}$ (рис. 1). Для получения истинной рентгенограммы порошка из экспериментального рентгенодифракционного спектра вычитали спектр, записанный от кюветы с вазелином без порошка. После вычета фона и коррекции рентгенограмм на инструментальное уширение и уширение K_{α} -дублета проводили их анализ с помощью метода многопикового разрешения при использовании программы

PEAKFIT-4 и рассчитывали размеры областей когерентного рассеяния, о чем подробнее будет рассказано ниже.

Результаты эксперимента

Запись рентгенодифракционного спектра от реакторного порошка СВМПЭ до и после вычитания фона представлена на рис. 1. Дифрактограмма содержит два типичных характерных дифракционных пика (110) и (200) от орторомбической решетки при $2\theta = 21.55$ и 24.05° соответственно. Отношение максимумов этих пиков $I_{200}/I_{110} = 29.3\%$, что соответствует теоретическим расчетам, подтвержденным экспериментально [6]. На рис. 2 показаны дифрактограммы от таблеток, скомпактизованных под разным давлением, а на рис. 3 – дифрактограммы от компактов, спеченных при 130°C в течение разного времени и под разным давлением.

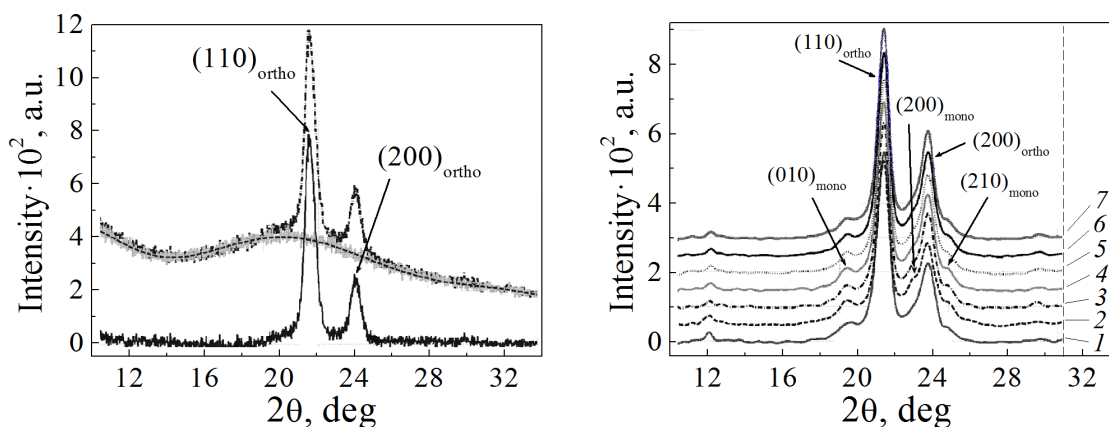


Рис. 1. Большеугловая рентгенограмма от невозмущенного реакторного порошка СВМПЭ до и после вычитания фонового рассеяния от кюветы с вазелином

Рис. 2. Большеугловые рентгенограммы реакторных порошков СВМПЭ, скомпактизованных в виде дисков диаметром 5 mm при комнатной температуре при разных давлениях P , МПа: 1 – 15, 2 – 50, 3 – 80, 4 – 100, 5 – 120, 6 – 140, 7 – 220. Видны перекрывающиеся пики от орторомбической и моноклинной фаз полиэтилена

Хорошо видно, что после приложения давления как на порошках, скомпактизованных при комнатной температуре, так и на спеченных компактах на всех дифрактограммах появляются дополнительные рефлексы, положение которых соответствует моноклинной фазе полиэтилена. Появление этой фазы многие авторы считают свидетельством пригодности порошка к переработке сухим методом. Вопрос этот достаточно сложный и требует серьезного анализа, что будет предметом дальнейших исследований. Поэтому здесь мы не будем его касаться, а проследим только за изменением размеров орторомбических кристаллитов в условиях гидростатического давления при компактизации и спекании.

Размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном каким-либо кристаллографическим плоскостям могут быть рассчитаны по интегральной ширине соответствующих рефлексов по формуле Шеррера

$$D_{hkl} = 0.9\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где определение величины β требует надежного анализа рентгеновских записей.

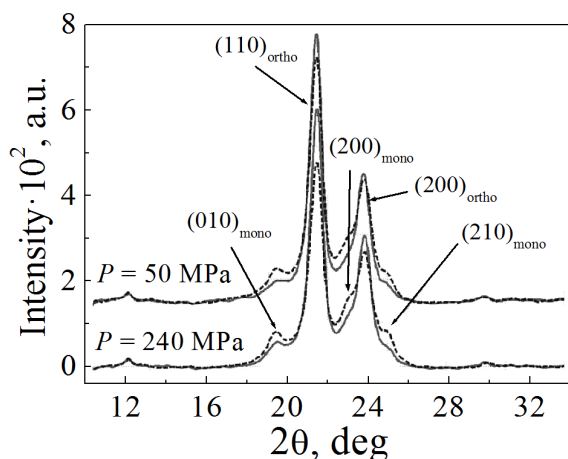


Рис. 3. Большеугловые рентгенограммы компактов реакторного порошка СВМПЭ, спеченных при $T = 130^\circ\text{C}$ при $P = 50$ и 240 МПа в течение 1 min (---) и 30 min (—)

Рентгенограммы от полимеров в отличие от рентгенодифракционных картин от металлов и других низкомолекулярных соединений обычно содержат небольшое количество рефлексов, довольно широких. Уширение рефлексов обусловлено малыми размерами кристаллитов, дефектами и возможным наличием в объеме поликристаллического материала неоднородных внутренних механических напряжений. Авторами [7,8] было показано, что форма рефлексов от размеров описывается функцией Лоренца, а от механических напряжений – функцией Гаусса [7,8].

О соотношении вкладов в уширение рефлексов от малости размеров или наличия напряжений можно было бы судить и по одному рефлексу, разлагая его на составляющие, но при этом приходится делать ряд недостаточно обоснованных предположений. Поэтому для более надежной оценки причин уширения рентгенодифракционных пиков чаще используют методику, основанную на анализе ширины рефлексов нескольких порядков, поскольку вклад этих составляющих в разные порядки отражений различен. Однако в силу слабой интенсивности наблюдаемого дифракционного спектра (из-за малого (20 mg) количества порошка) запись дальних порядков отражения затруднена, ввиду чего размеры кристаллитов D_{110} рассчитывали только по первому порядку рефлекса 110, полагая, что его уширение обусловлено лишь размерами кристаллитов. Проводимый таким образом расчет дает минимальную оценку величины кристаллита в направлении, перпендикулярном плоскостям (110).

Значительную проблему представляет собой и определение истинной интегральной ширины рентгенодифракционного пика 110, поскольку рефлексы от орторомбической фазы в компактизованных, так и в спеченных образцах перекрываются рефлексами моноклинной фазы и рассеянием от аморфного гало (рис. 4).

Кроме того, для определения истинной интегральной полуширины рефлексов необходимо вводить поправку на инструментальное уширение рефлекса и вычитать фон рассеяния данного дифрактометра.

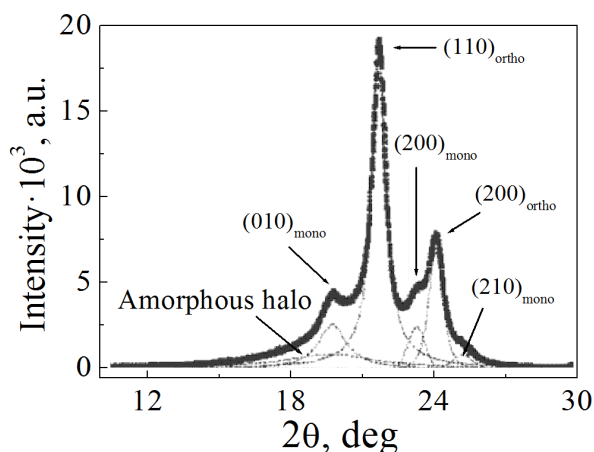


Рис. 4. Разложения экспериментальной большеугловой дифрактограммы от компактизованного реакторного порошка СВМПЭ, выполненные с помощью программы PEAKFIT-4 с целью определения истинного дифракционного профиля для расчета размеров кристаллитов

Обработку полученных дифрактограмм проводили при помощи программы PEAKFIT-4 с аппроксимацией рентгенодифракционных пиков функцией Pearson VII. Инструментальное уширение находили по рентгенодифрактограммам отожженного порошка кремния. В области 2θ от 25 до 140° наблюдали 10 дублетов K_{α_1} и K_{α_2} . Каждый дублет подгоняли функцией псевдо-Фойгта: $PV = \eta G - (1 - \eta)L$, где η – параметр формы, который изменяется от 0 до 1 (при $\eta = 0$ PV – функция Лоренца L , при $\eta = 1$ – функция Гаусса G). Результат подгонки дает значения положения пиков K_{α_1} и K_{α_2} рефлексов кремния по шкале 2θ и линейную полуширину рефлексов (FWHM). В самом простом случае для диспергирующей угловой геометрии, где ширины профилей линии изменяются гладко с радиальным расстоянием d^* , вариация $(FWHM)^2$ обычно выражается как квадратичная функция $\text{tg}\theta$, введенная Cagliotti, Paoletti, Ricci [9] для описания гауссового поведения инструментального уширения рентгеновской дифрактограммы:

$$(FWHM_R)^2(2\theta) = u\text{tg}^2\theta + v\text{tg}\theta + w. \quad (2)$$

Подгоночные коэффициенты u , v , w , полученные аппроксимирующим полиномом 2-й степени эмпирической квадратичной функции $(FWHM_R)^2(2\theta)$ оказались равными: $u = 0.00842$, $v = -0.00230$, $w = 0.01104$. Эти значения мы использовали для расчета инструментального уширения для каждого анализируемого пика.

В реальном эксперименте из-за конечного разрешения дифрактометра ширина отражения не может быть меньше инструментальной ширины. Это означает, что истинное уширение пика отражений $FWHM_{\text{true}}$ нужно определять относительно инструментальной ширины (т.е. функции разрешения дифрактометра $FWHM_R$) по выражению

$$FWHM_{\text{true}} = \sqrt{(FWHM_{\text{meas}})^2 - (FWHM_R)^2}. \quad (3)$$

Тогда скорректированная интегральная ширина рефлексов, используемая для расчета размеров кристаллитов по формуле Шеррера, берется в виде $\beta = \sqrt{\pi/(4 \ln 2)} \cdot FWHM_{\text{true}} = 1.0645 \cdot FWHM_{\text{true}}$ [10].

В табл. 1 даны рассчитанные по формуле Шеррера (1) средние поперечные размеры кристаллитов D_{110} в невозмущенном реакторном порошке СВМПЭ и в порошках, компактизованных под разным давлением при комнатной температуре.

Таблица 1

Изменение поперечных размеров кристаллитов D_{110} и степень текстурирования реакторных порошков СВМПЭ, компактизованных под разными давлениями P при комнатной температуре

P , МПа	D_{110} , nm ($\pm 5\%$)	I_{200}/I_{110} , %
Исходный порошок	16.1	31.5
15	10.48	40
50	11.65	36
80	12.34	48
100	12.35	49.7
120	12.36	49.9
140	12.34	49.6
220	12.35	45

Из анализа данных следует, что повышение давления компактизации при комнатной температуре вызывает увеличение среднего поперечного размера кристаллитов D_{110} , который практически выходит на насыщение при давлении 100 МПа. Возникает вопрос, какова же причина увеличения этих размеров и каков механизм роста. В настоящий момент трудно дать достаточно обоснованный ответ без проведения дополнительных экспериментов и оценки изменения продольных размеров кристаллитов D_{002} , которые могут быть рассчитаны по малоинтенсивному рефлексу 002 в области $2\theta \approx 74^\circ$. Можно только предположить, что сближение частиц порошка под давлением сопровождается генерацией сдвиговой деформации в приповерхностных слоях частиц полимера и сокристаллизацией оказавшихся рядом кристаллитов.

Величины D_{110} в спеченных образцах при температуре 130°C , но при разных давлениях и в течение различного времени (1 и 30 min) представлены в табл. 2.

Средние поперечные размеры кристаллитов D_{110} в таблетках, скомпактизованных под давлением 50 МПа при комнатной температуре, при их спекании под тем же давлением при $T = 130^\circ\text{C}$ увеличиваются на 8.9% с изменением времени спекания от 1 до 30 min. Аналогичный, но более выраженный эффект (рост размеров на 10.6%) наблюдается при спекании при той же температуре, но при давлении 240 МПа. Поскольку спекание происходит при температуре, достаточно близкой к температуре плавления идеального кристалла полиэтилена (140°C), наиболее вероятной причиной наблюдаемого явления можно считать миграцию дефектов и конформационных нарушений на поверхность кристаллитов и их исчезновение [11]. Это и приводит к увеличению среднего размера области когерентного рас-

Изменение поперечных размеров кристаллитов D_{110} и степени текстурирования компактов СВМПЭ при спекании при $T = 130^\circ\text{C}$

P , МПа	Время спекания, min	D_{110} , nm ($\pm 5\%$)	I_{200}/I_{110} , %
50	1	11.60	46.9
	30	12.61	44.2
240	1	11.15	53
	30	12.40	49

сеяния. Увеличение поперечных размеров кристаллитов при высокотемпературном отжиге наблюдали, например, в работе [12]. Для доказательства нашего предположения необходимо проведение дальнейших исследований.

Обращает на себя внимание тот факт, что все изученные образцы обладают плоскостной текстурой, о чем свидетельствует нарушение соотношения интенсивностей рефлексов 110 и 200. Интенсивность последнего должна по теории составлять 0.2636 [6] от интенсивности пика 110, а она во всех образцах заметно больше (см. последние колонки в табл. 1 и 2).

Заключение

Результаты экспериментов показали, что большеугловая рентгенограмма от невозмущенного реакторного порошка СВМПЭ содержит два типичных характерных дифракционных пика (110) и (200) орторомбических плоскостей кристалла с отношением максимумов $I_{200}/I_{110} = 29.3\%$, что довольно близко к теоретически рассчитанному значению [6].

Высказано предположение, что увеличение среднего поперечного размера кристаллитов D_{110} при компактизации в условиях повышенного давления при комнатной температуре и температуре, близкой к температуре плавления полиэтилена, обусловлено как сдвиговой деформацией в приповерхностных слоях частиц полимера, так и миграцией дефектов и конформационных нарушений на поверхность кристаллитов.

В ближайшее время в ФТИ им. А.Ф. Иоффе планируется провести исследование деформационно-прочностных свойств пленок СВМПЭ, полученных спеканием в разных условиях, и выявить их связь с параметрами структуры.

1. P. Smith, H.D. Chanzy, B.P. Rotzinger, Polym. Commun. **26**, 258 (1985).
2. S. Rastogi, S. Ronca, G. Forte, H.J. Tjaden, US Patent 9,428,594, B2 (2016).
3. S.J. Bovenschen, J. Van Der Eem, S. Rastogi, J.A. W. Harings, A.A. Schaap, US Patent 8993087 (2015).
4. Reactor powder morphology, L.P. Miasnikova, P.J. Lemstra (eds), Nova Science Publishers, New York (2011), ch. 5, p. 93.
5. Y.M.T. Tervoort-Engelen, P.J. Lemstra, Polym. Commun. **32**, 343 (1991).
6. C.W. Bunn, Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939).

7. Д.М. Васильев, Дифракционные методы исследования структур, Изд-во СПбГТУ, Санкт-Петербург (1998).
8. *Modern powder diffraction*, D.L. Bish, J.E. Post (eds), Mineralogical society of America, Washington (1989).
9. G. Cagliotti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods **3**, 223 (1958).
10. J.I. Langford, J. Appl. Cryst. **11**, 10 (1978).
11. Ю.К. Годовский, Теплофизика полимеров, Химия, Москва (1982).
12. А.Н. Озерин, В.И. Селихова, Ю.А. Зубов, Н.Ф. Бакеев, А.А. Баулин, С.С. Иванчев, Высокомолекул. соед. **A22**, 1808 (1980).

L.P. Myasnikova, V.N. Varyukhin, V.A. Marikhin, V.F. Drobotko, N.E. Pis'menova, S.A. Terekhov

CHANGES IN THE NASCENT STRUCTURE OF ULTRA-HIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE UPON COMPACTION AND SINTERING

A modification of a free-solvent method of production of high-performance and high-modulus UHMWPE fibers is analyzed that is based on the powder metallurgy approach. To clarify the structural changes in UHMWPE reactor powders upon formation of a monolith precursor for the succeeding orientation hardening, the WAXS analysis of the powders compacted/sintered at varied pressure and temperature is carried out. It is found that the transverse size of the coherent scattering area (D_{110}) depends on the compacting pressure and reaches saturation at 100 MPa. An increase in D_{110} size is registered in the course of the sintering of compacted samples at 130°C and both $P = 50$ MPa and $P = 240$ MPa, when the sintering time is increased from 1 to 30 min. Possible mechanisms of enhancement of the coherent scattering area in mechanic and thermal fields are discussed.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, reactor powders, wide-angle X-ray scattering, crystallite sizes, compaction, sintering, hydrostatic pressure

Fig. 1. The wide-angle X-ray diffraction pattern of the ultra-high molecular weight (UHMWPE) virgin reactor powder before and after removing the background scattering from cuvette with vaseline

Fig. 2. WAXD patterns of compacted UHMWPE reactor powders produced in a disc shape of 5 mm in diameter at room temperature under varied pressure P , MPa: 1 – 15, 2 – 50, 3 – 80, 4 – 100, 5 – 120, 6 – 140, 7 – 220. The overlapped reflections of orthorhombic and monoclinic phases of polyethylene are seen

Fig. 3. WAXD patterns of compacted UHMWPE reactor powders sintered at $T = 130^\circ\text{C}$ under $P = 50$ и 240 MPa during 1 min (---) and 30 min (—)

Fig. 4. Expansion of experimental WAXD pattern of compacted UHMWPE reactor powder by PEAKFIT-4 software aimed to definition of the true diffraction profile and calculation of the crystallite size