

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

В.Ф. Дроботько<sup>1</sup>, Л.П. Мясникова<sup>2</sup>, В.А. Марихин<sup>2</sup>,  
Н.Е. Письменова<sup>1</sup>, С.А. Терехов<sup>1</sup>, А.П. Борзенко<sup>1</sup>

## *IN SITU* ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ В НАСЦЕНТНОМ ПОРОШКЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 19 января 2020 года

*Проведены экспериментальные измерения *in situ* высокотемпературной большеугловой рентгеновской дифракции (WAXD) таблетки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) IVA-6 в температурной области, изменяющейся от комнатной температуры до 137°C для изучения воздействия температуры на фазу, размер кристаллитов и постоянных решетки полиэтилена. Расчетные размеры элементарной ячейки *a* и *b* орторомбических кристаллов при комнатной температуре составляют соответственно  $0.734 \pm 0.004$  и  $0.489 \pm 0.004$  нм. Размеры кристаллитов, перпендикулярные к орторомбическим плоскостям отражения (110) и (200), при  $T = 20^\circ\text{C}$  равны соответственно 11.78 и 10 нм. С увеличением температуры до 100°C коэффициент теплового расширения  $\alpha$  для параметра *a* ( $\alpha_a = (2.851 \pm 0.147) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) намного больше, чем для параметра *b* ( $\alpha_b = (5.375 \pm 1.279) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Однако в области температур 130–137°C эти величины подрастают и выравниваются:  $\alpha_a^h = (3.571 \pm 0.657) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_b^h = (1.737 \pm 0.143) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . При этих температурах обнаружен ряд фазовых изменений: обычное аморфное гало, наблюдаемое при комнатных температурах, распадается на два гало; моноклинная фаза не исчезает полностью при 100°C, а продолжает существовать и при 137°C ( $T_{\text{melt}} = 142.5^\circ\text{C}$ ) в виде пика (200) топо. Наличие моноклинной фазы предотвращает ожидаемое структурное фазовое преобразование из орторомбической в гексагональную форму.*

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, реакторные порошки, терморентгенограммы, большеугловое рентгеновское рассеяние, размеры кристаллитов, аморфное гало, отжиг

### Введение

В последнее время активно разрабатывается способ получения высокопрочных нитей СВМПЭ непосредственно из продуктов синтеза, так называемых реакторных порошков, минуя стадии растворения или расплавления насцентного материала. В этом способе важную роль играет эволюция дефектов как при синтезе, так и при создании высокопрочного материала. По-

этому особое внимание уделяется выяснению специфики строения неупорядоченных (аморфных) областей, возникающих в полимерной массе СВМПЭ, их трансформации и генерации новых дефектов при твердотельном превращении в высокопрочные волокна.

Теоретическому описанию состояния аморфной фазы в полимерах посвящена обзорная работа [1], в которой рассмотрены особенности существования локального порядка в структуре аморфных стеклообразных полимеров. Авторами предложена кластерная модель, в рамках которой многие качественные результаты, относящиеся к структуре полимеров, описываются количественно, что позволяет эту модель использовать для моделирования структуры полимеров при прогнозировании их свойств.

Фазовые переходы в полиэтиленовом волокне изучались в зависимости от температуры. При комнатной температуре волокна СВМПЭ представлены как состоящие из трех фаз – кристаллической, промежуточной и аморфной [2].

Работа [3] является одной из немногих, где уделено внимание состоянию аморфной фазы в порошках СВМПЭ. Авторами высказано мнение, что аморфная фаза содержит области более плотно упакованных молекул, которые упоминаются как промежуточная фаза. При повышенных температурах эта фаза играет роль переходной – сначала между моноклинной и орторомбической фазами, затем (при более высоких температурах) – между орторомбической и аморфной.

В работе [4] представлены некоторые дополнительные данные, поддерживающие гипотезу полуупорядоченных, переходных областей, локализованных в аморфной фазе. Анализ формы и положения аморфного гало был проведен по терморентгенограммам WAXS линейного полиэтилена и этилен-1-октен гомогенных сополимеров с концентрацией сомомера в пределах 0.8–9.15 mol%. Результаты показали, что в процессе нагревания и частично – плавления имеют место ясные изменения в структуре аморфной фазы этих полимеров.

Температурные изменения в аморфной фазе образцов полиэтилентерефталата изучались в работе [5]. Когда изотропный аморфный полиэтилентерефталат отжигают в течение длительного времени при разных температурах, формируются совсем другие кристаллические структуры. С ростом температуры маленькие несовершенные кристаллы, сформированные при низких температурах, плавятся, а большие принимают правильно построенную кристаллическую форму. Результаты, полученные подгонкой кривых WAXS, показывают наличие в этом полимере двух аморфных гало, которые появляются в углах  $2\theta \sim 17.5$  и  $24.58^\circ$ . Было предположено, что второе гало обусловлено наличием паракристалличности в этом типе материала.

Цель настоящей работы – *in situ* изучение процессов, происходящих при отжиге лабораторного реакторного порошка СВМПЭ при температурах ниже температуры плавления, установление картины сосуществования орторомбической и метастабильной моноклинной фаз, а также получение информации относительно упаковки молекулярных сегментов в неупорядоченных областях по положению и интенсивности аморфного гало.

## 1. Эксперимент

### 1.1. Материал

Исследовали реакторный порошок СВМПЭ IVA-6, синтезированный в 2017 г. в Институте высокомолекулярных соединений РАН (Санкт-Петербург, Россия) путем суспензионной полимеризации в толуоле по методике, описанной в [6], с использованием титан-галоидных феноксииминных катализаторов особого строения, активированных метилалюмоксаном. Молекулярная масса реакторного порошка IVA-6 составляла  $M_w = 3.1 \cdot 10^6$  g/mol, насыпная плотность  $\rho = 0.050$  g/cm<sup>3</sup>.

### 1.2. Приготовление образца формованием под давлением

Для приготовления образца из порошка СВМПЭ была изготовлена специальная пресс-форма, содержащая два пуансона (верхний и нижний), плотно подогнанных к внутреннему диаметру 12 mm формовочного узла. Навеску порошка IVA-6 весом 130 mg засыпали в формовочный узел пресс-формы, который устанавливали на пресс для уплотнения порошка в форме таблетки при комнатной температуре. Давление в прессе поднимали до выбранной величины 15 МПа, выдерживали в течение 15 min и сбрасывали открытием клапана на прессе, причем скорости набора и сброса давления были одинаковыми для всех таблеток. В результате получали уплотненные таблетки диаметром 12 mm и толщиной  $h = 1$  mm.

### 1.3. Получение рентгеновских дифрактограмм

Большеугловые рентгеновские дифрактограммы на отражение получали в геометрии Брэгга–Брентано на дифрактометре ДРОН-УМ1 с фильтрованным никелем  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0.154178$  nm), которое генерировали при ускоряющем потенциале 30 kV и токе трубки 20 mA. В дифрактометре на выходе первичного пучка и перед приемной щелью детектора устанавливали щели Соллера с длиной пластинок 10 cm и расстоянием между ними 0.025 cm. Сканирование WAXD выполняли в дискретном режиме в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до 31°. Интенсивность дифракции регистрировали с шагом 0.01° и временем экспозиции на каждой точке 5 s. В этом диапазоне находятся самые интенсивные пики.

### 1.4. Высокотемпературная камера

Для температурных исследований WAXD использовали стандартную камеру УВД-2000 к рентгеновскому дифрактометру типа ДРОН.

Высокотемпературная камера для работы на воздухе состоит главным образом из корпуса цилиндрической формы, внутри которого размещаются нагревательный узел с тепловыми экранами и держатель образца. Наружная поверхность цилиндра имеет лабиринт, запаянный крышками, для охлаждения корпуса проточной водой. В средней части корпуса имеются окна для

прохода прямого и дифрагированного излучений, закрытые вакуумноплотной бериллиевой фольгой.

Нагревательный узел состоит из керамических втулок, в каналах которых уложена спираль из платинородиевой проволоки, верхних и нижних цилиндрических экранов, обеспечивающих возможность косвенного нагрева исследуемого образца до требуемой температуры. Все экраны изготовлены из никеля, за исключением самого нижнего (донного), выполненного из нержавеющей стали. Тепловые экраны и керамические втулки имеют окна для прохода рентгеновского излучения.

Кювета с образцом в виде таблетки крепится на специальном кронштейне держателя образца. Рабочий спай измерительной платинородий-платиновой термопары находится вблизи отражающей поверхности образца.

Высокотемпературную камеру полностью автоматизировали для нагревания с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Температуру в камере поднимали со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  до каждой выбранной температуры. Температуру поддерживали стабильной в течение всего времени записи рентгенограммы (около 3 h). Затем таблетку образца охлаждали вместе с нагревателем до комнатной температуры. После полного охлаждения записывали дифрактограмму охлажденного образца.

### 1.5. Метод первичной обработки дифрактограммы

Предварительная обработка кривых WAXD состояла в вычитании фона, обусловленного рядом факторов: поляризационным фактором Лоренца, структурным, температурным, некогерентным и фактором воздушного рассеяния.

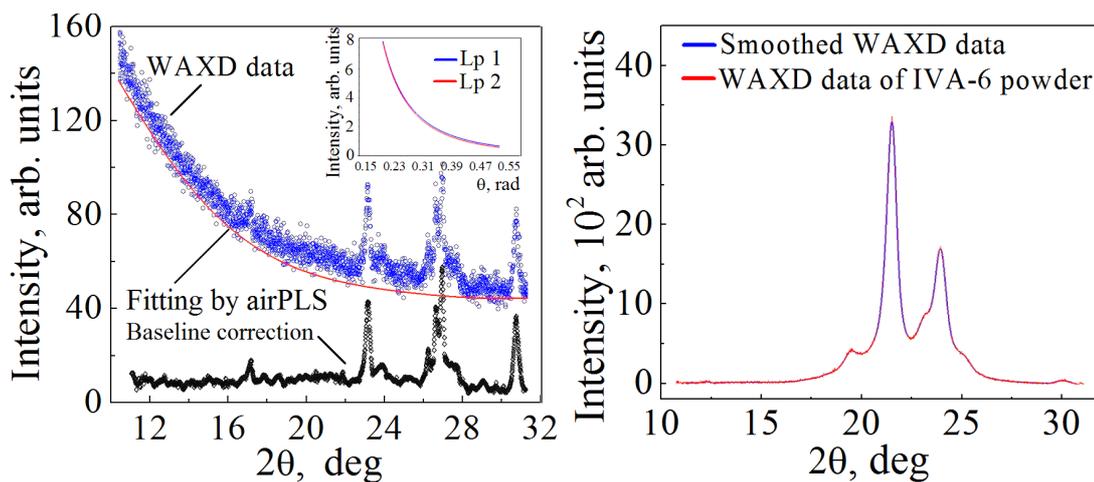
Существенную роль в этом процессе играют интерференционные рефлекссы, создаваемые материалом кюветы образца. Для высокотемпературных измерений мы использовали керамическую кювету. На рис. 1 показана дифракционная линия кюветы образца, интегральная интенсивность которой существенно возрастает в области малых углов  $2\theta$ . Такое поведение фона обусловлено в основном вкладом поляризационного фактора Лоренца.

На вставке в верхней части рис. 1 приведены  $\theta$ -зависимости поляризационных факторов Лоренца  $L_p(1)$  и  $L_p(2)$ , вычисленные с помощью формул [7]:

$$L_p(1) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (1)$$

$$L_p(2) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta}. \quad (2)$$

Окончательно коррекция дифракционной линии кюветы состояла в вычитании суммарного базового фона подгонкой с помощью алгоритма адаптивных итеративно перевзвешенных штрафных наименьших квадратов (airPLS) [8]. Затем удаляли шум и проводили сглаживание дифрактограмм с помощью адаптивного полиномиального фильтра Савицкого–Голея [9].

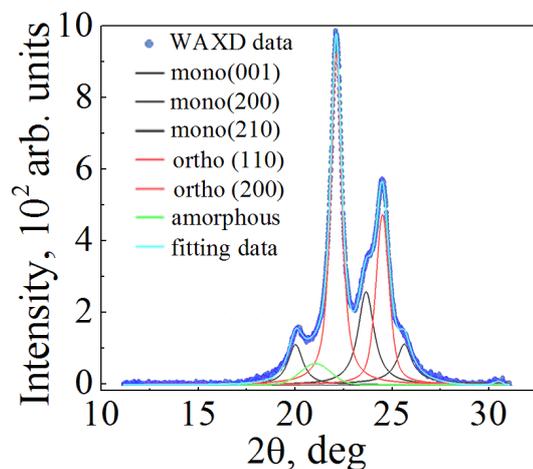


**Рис. 1.** Коррекция базового фона кюветы образца с помощью программы airPLS. На вставке показана  $\theta$ -зависимость поляризационных факторов Лоренца

**Рис. 2.** Кривая WAXD, скорректированная вычитанием фона и факторов рассеяния рентгеновского излучения с помощью программы airPLS и сглаженная адаптивным полиномиальным фильтром, который удаляет шум без изменения формы кривой

Пример типичной рентгенодифракционной кривой в больших углах после вычитания фона и сглаживания шумов представлен на рис. 2. Кривая записана в дискретном режиме при комнатной температуре для компактированной таблетки реакторного порошка IVA-6. В области углов  $2\theta = 18\text{--}26^\circ$  наблюдается ряд слабых пиков, перекрывающихся с двумя сильными пиками дифракции.

Экспериментальные данные были разложены на отдельные пики подгонкой профильных функций с помощью программы LIPRAS MATLAB [10]. Использовали профильные симметричные функции Гаусса, Пирсон-VII и псевдо-Фойгта. Подгонку осуществляли, используя алгоритмы Trust-Region-Reflective Least Squares и Левенберга–Марквардта [11]. Качество подгонки и разложения оценивали коэффициентом детерминации  $R^2$  и критерием согласия  $\chi^2$ .



**Рис. 3.** Разложение экспериментальной кривой WAXD таблетки порошка IVA-6, компактированной при  $T = 20^\circ\text{C}$ , давлении  $P = 15\text{ MPa}$  в течение 15 min на кристаллические пики и аморфное гало ( $2\theta_{\text{halo}} = 20.75^\circ$ )

Типичное разложение перекрывающихся пиков дифракционной кривой показано на рис. 3 для таблетки из реакторного порошка IVA-6, уплотненной при комнатной температуре под давлением 15 МПа в течение 15 min. В дифрактограмме присутствуют два интенсивных орторомбических пика: 110 ortho при  $2\theta = 21.84^\circ$  и 200 ortho при  $2\theta = 24.27^\circ$ , а также три менее интенсивных пика моноклинной фазы: 001 mono при  $2\theta = 19.70^\circ$ , 200 mono при  $2\theta = 23.41^\circ$  и  $-201$  mono при  $2\theta = 25.42^\circ$ .

Расчеты содержания орторомбической и моноклинной фаз проводили с помощью пакета программ MATLAB. Размеры орторомбических кристаллитов  $D_{110}$  и  $D_{200}$  в направлениях, перпендикулярных кристаллографическим плоскостям (110) и (200) соответственно, оценивали по методу Шеррера.

Используя формулу  $d$ -расстояния орторомбической решетки для пиков 110 ortho и 200 ortho, боковые размеры  $a$  и  $b$  элементарной ячейки можно вычислить как [12]:

$$a = 2d_{200}, \quad (3)$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(d_{110})^2} - \frac{1}{(d_{200})^2}}}. \quad (4)$$

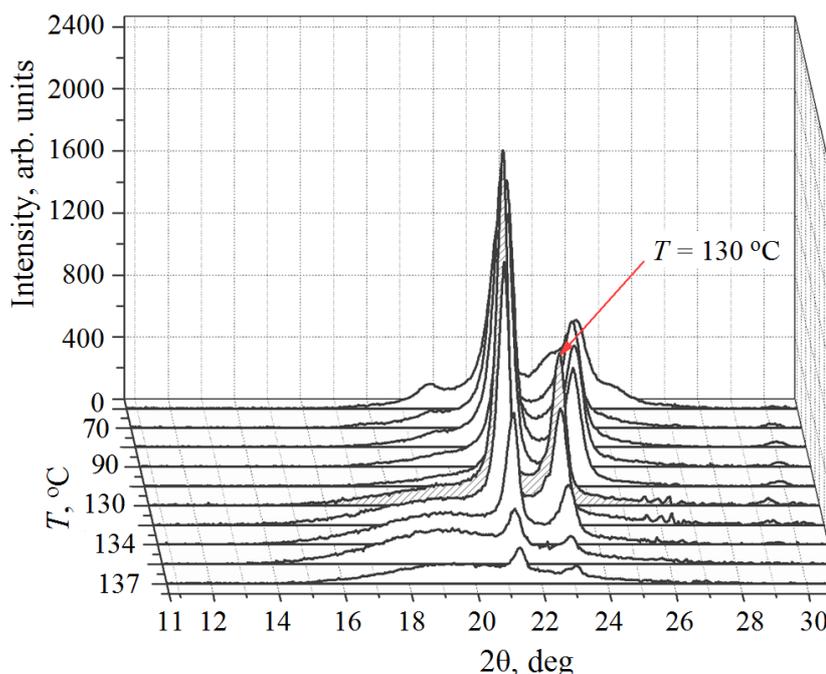
Вычисленные размеры элементарной ячейки для реакторного порошка IVA-6 составляют:  $a = 0.734 \pm 0.004$  nm и  $b = 0.489 \pm 0.004$  nm.

Эти средние размеры элементарной ячейки совпадают со значениями для волокон СВМПЭ, приведенными в [13], и являются немного меньшими, чем для различных кристаллов полиэтилена, выращенных из раствора и расплава [14], что указывает на более плотную упаковку цепей в элементарных ячейках в приготовленной таблетке СВМПЭ IVA-6.

## 2. Результаты и обсуждение

*In situ* спектры высокотемпературной рентгеновской дифракции, измеренные для компактированных таблеток реакторного порошка IVA-6 в диапазоне температур от 20 до 137°C при нагревании на воздухе, показаны на рис. 4.

Форма дифракционной кривой WAXD, полученной при комнатной температуре (см. рис. 3), существенно изменяется с ростом температуры. Видимые рефлексы рассеяния на кристаллах моноклинной фазы уменьшаются и начинают исчезать при температуре 80°C, а основные орторомбические пики 110 и 200 с ростом температуры сдвигаются в область меньших  $2\theta$ -углов. В области температур выше  $T = 130^\circ\text{C}$  начинает быстро возрастать вклад рассеяния от неупорядоченной (аморфной) фазы (левое крыло дифракционной кривой), а интенсивности орторомбических пиков резко уменьшаются. По-видимому, начинается процесс плавления сначала мелких, а затем и крупных кристаллитов.

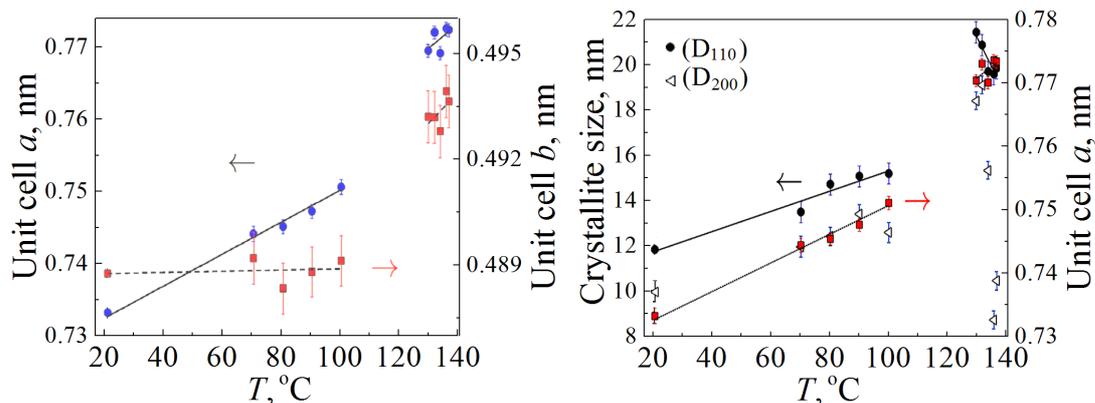


**Рис. 4.** *In situ* спектры WAXD компактированной таблетки порошка СВМРЭ IVA-6 как функция увеличения температуры от 20 до 137°C. Стрелкой показано начало существенного роста неупорядоченной (аморфной) фазы

Изменения размеров элементарной ячейки  $a$  и  $b$  с ростом температуры показаны на рис. 5. Наблюдаются две области температур, в которых коэффициенты теплового расширения существенно различаются. Это область выше комнатной температуры до 100°C и область температур 130–137°C, предшествующая температуре плавления  $T_{\text{melt}} = 142.5^\circ\text{C}$ . В первой области температур элементарная ячейка в направлении  $a$  имеет намного больший коэффициент теплового расширения, чем в направлении  $b$ , где величина  $b$  остается практически постоянной. Коэффициент теплового расширения  $\alpha$  является относительным приращением  $a_j$  размера элементарной ячейки с температурой в пределах указанного диапазона температур:

$$\alpha = \frac{\Delta a_j}{a_j \Delta T}. \quad (5)$$

В области температур 20–100°C коэффициенты теплового расширения вдоль двух осей орторомбического кристалла  $a$  и  $b$  различаются по величине на два порядка:  $\alpha_a = (2.851 \pm 0.147) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_b = (5.375 \pm 1.279) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . В области высоких температур эти коэффициенты для данных направлений подрастают и выравниваются:  $\alpha_a^h = (3.571 \pm 0.657) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_b^h = (1.737 \pm 0.143) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Температурная зависимость размеров элементарной ячейки, показанная на рис. 5, в области  $T = 20\text{--}100^\circ\text{C}$  хорошо согласуется с измеренной в ориентированном орторомбическом полиэтилене [15].



**Рис. 5.** Боковые размеры орторомбической решетки при тепловом расширении таблетки СВМПЭ IVA-6

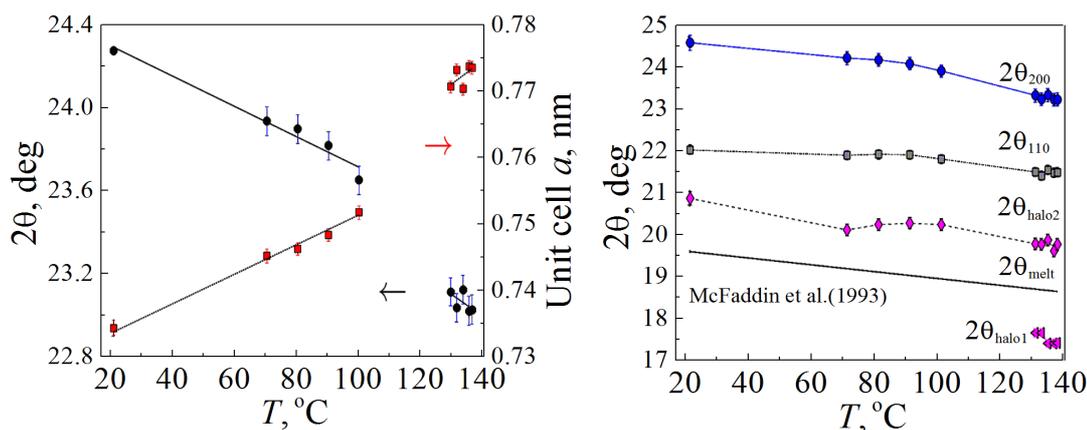
**Рис. 6.** Изменение поперечных размеров кристаллитов и параметра решетки  $a$  с ростом температуры образца IVA-6

Параметр решетки  $a$  и размеры кристаллитов  $D_{110}$  и  $D_{200}$  в направлениях, перпендикулярных кристаллографическим плоскостям отражения (110), (200) соответственно, как функции температуры показаны на рис. 6. В области температур до  $100^\circ\text{C}$  было замечено непрерывное увеличение поперечных размеров кристаллитов с ростом параметра решетки. Обнаружено, что размеры  $D_{110}$  и  $D_{200}$  составили соответственно  $\sim 11.78$  и  $10$  nm при  $T = 20^\circ\text{C}$ , которые увеличились до  $15.16$  и  $13.36$  nm (или на  $28.7$  и  $34.3\%$ ), когда образец был нагрет до  $T = 100^\circ\text{C}$ . Увеличение поперечных размеров кристаллитов связано с длительным процессом отжига каждого образца при указанной температуре и продолжительностью записи термической дифрактограммы в течение  $3$  h.

В области высоких температур, близких к температуре плавления, размеры кристаллита  $D_{110}$  начинают уменьшаться из-за начала его плавления, и это особенно видно на примере кристаллита  $D_{200}$ , размеры которого при  $T = 136\text{--}137^\circ\text{C}$  резко уменьшаются до  $8.65\text{--}10.39$  nm.

Как мы уже говорили выше, термическое изменение дифракционной картины проявляется в смещении максимумов кристаллических пиков и аморфного гало в сторону меньших  $2\theta$ -углов. Такие смещения пиков связаны в основном с ростом размеров решетки кристаллов. На рис. 7 хорошо видно, что угловое смещение максимума орторомбического пика 200 от  $2\theta = 24.27^\circ$  (при  $T = 20^\circ\text{C}$ ) до  $2\theta = 23.63^\circ$  с ростом температуры до  $100^\circ\text{C}$  полностью обусловлено ростом размера  $a$  элементарной ячейки. В области высоких температур, близких к температуре плавления, ясной картины не наблюдается, но и здесь, по-видимому, сохраняется эта тенденция.

Поскольку термическое изменение структурных параметров обусловлено межмолекулярным рассеиванием от взаимодействий Ван-дер-Ваальса, то уменьшение угла рассеивания с ростом температуры связано с увеличением межмолекулярных интервалов, что, в свою очередь, приводит к уменьшению плотности.



**Рис. 7.** Угловое смещение положения максимума 200 ortho  $2\theta$  и изменение параметра  $a$  орторомбической решетки при терморентгенографии таблетки СВМПЭ IVA-6

**Рис. 8.** Угловое смещение  $2\theta$  максимумов кристаллических орторомбических пиков 110 и 200 ( $2\theta_{110}$  и  $2\theta_{200}$  соответственно) и аморфных гало ( $2\theta_{\text{halo}2}$  и  $2\theta_{\text{halo}1}$ ) как функция температуры. Для сравнения приведена линейная температурная зависимость для аморфной жидкости [16]

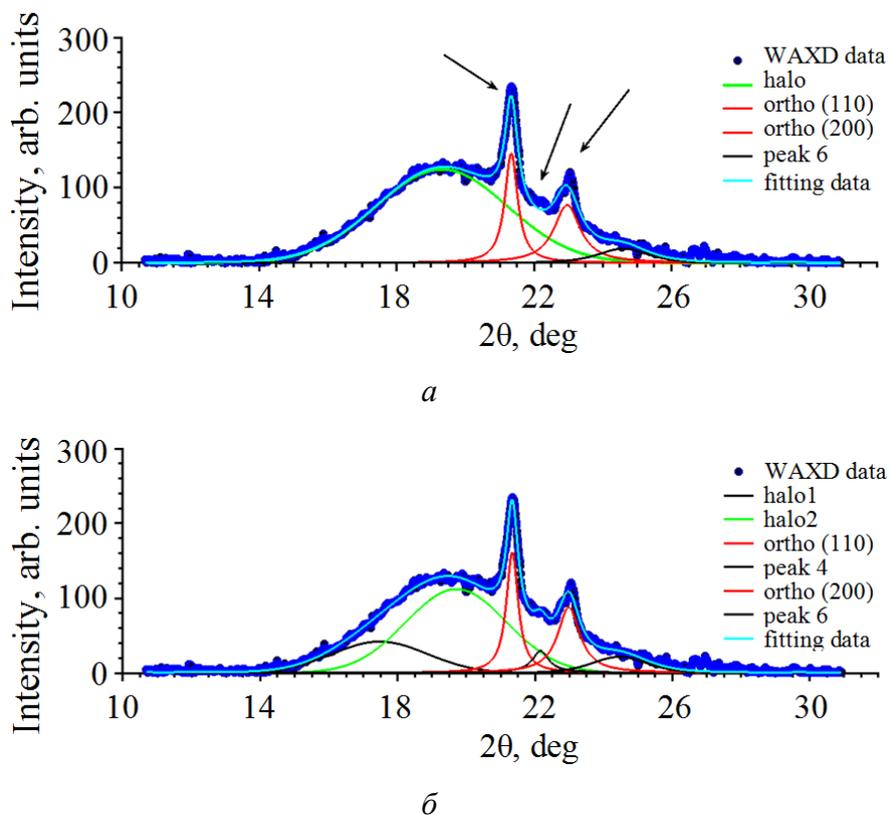
Полная картина температурных смещений дифракционных максимумов для образца IVA-6 показана на рис. 8. Максимум пика 110 ortho  $2\theta = 21.84^\circ$  при  $T = 20^\circ\text{C}$  смещается на меньшую величину  $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$  при нагреве до  $100^\circ\text{C}$ , чем аналогичное смещение  $\Delta 2\theta = 0.64^\circ$  для пика 200 ortho, что обусловлено большим расстоянием между кристаллографическими плоскостями 110 ( $d_{110} = 0.41 \text{ nm}$ ) и 200 ( $d_{200} = 0.37 \text{ nm}$ ).

Здесь следует уделить внимание неупорядоченной (аморфной) фазе. При комнатной температуре  $20^\circ\text{C}$  положение максимума гало  $2\theta_{\text{halo}} = 20.75^\circ$ . Данное значение больше величины  $2\theta_{\text{melt}} = 19.4\text{--}19.7^\circ$ , которая приводится в статьях. Это предполагает наличие в твердом состоянии полимера областей с более плотно упакованными молекулами, но не образующих областей с трехмерным порядком [3,16,17].

При комнатной температуре аморфное гало скрыто перекрывающимися кристаллическими пиками дифракционной кривой (см. рис. 3), и только в области температур выше  $90\text{--}100^\circ\text{C}$  максимум гало начинает проявляться на кривой. Количество аморфной фракции резко возрастает при температурах, близких к температуре плавления. При разложении таких дифракционных кривых обычно используют профильную симметричную функцию Гаусса. Если полагать, что неупорядоченные области могут образовываться сегментами молекул с разным конформационным составом (проходными изогнутыми молекулами, проходными натянутыми молекулами, нерегулярными складками и концами молекул), то для достоверной подгонки аморфного гало необходимо подбирать определенное количество профильных функций Гаусса. Так, для образцов этиленовых сополимеров, содержащих 4.2 mol%

1-бутена, авторы работы [16] для подгонки аморфного гало использовали две профильные функции Гаусса, а в металлоценовых этилен-октеновых сополимерах поочередно применяли одно-, двух- и трехгауссовую подгонку [17].

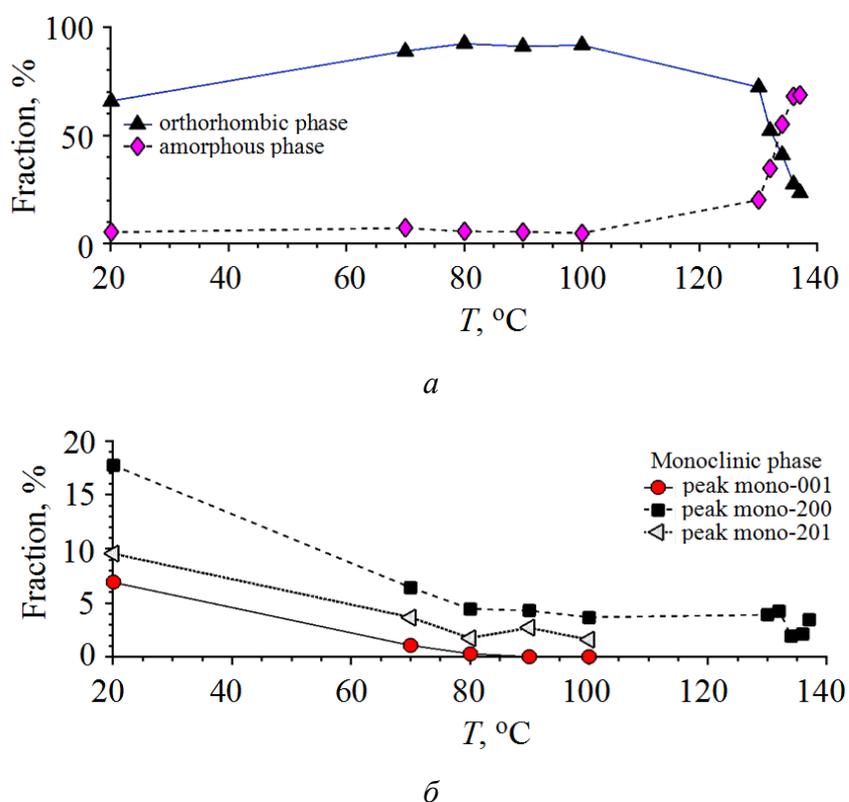
На рис. 9 представлены разложения нашей дифракционной кривой, полученной при  $T = 137^\circ\text{C}$ , на аморфные гало и кристаллические пики. На рис. 9,а показан результат подгонки аморфного гало одной симметричной профильной гауссовой функцией. Положение аморфного максимума обнаружено при  $2\theta_{\text{halo}} = 19.32^\circ$ . Метод наименьших квадратов Trust-Region-Reflective свидетельствует о том, что использование только одной профильной функции Гаусса не позволяет точно описать экспериментальную кривую (на рисунке это показано стрелками). Чтобы избежать этих недостатков, мы для подгонки аморфного гало использовали две профильные гауссовы функции. Результат показан на рис. 9,б: коэффициент детерминации  $R^2 = 0.96371$ , критерий согласия  $\chi^2 = 1.52395$ . Двухгауссовая подгонка привела к двум аморфным гало: в первом гало положение максимума достигается в малых углах  $2\theta_{\text{halo1}} = 17.48^\circ$  углах, а во втором – в больших углах  $2\theta_{\text{halo2}} = 19.71^\circ$ .



**Рис. 9.** Подгонка терморентгенограммы образца IVA-6, наблюдаемой при  $T = 137^\circ\text{C}$ : *a* – одногауссовая профильная подгонка аморфного гало, стрелками указаны несовершенства подгонки; *б* – двухгауссовая профильная подгонка; коэффициент детерминации  $R^2 = 0.9637$ , критерий согласия  $\chi^2 = 1.5240$

Проверка разложения во всем температурном диапазоне 20–137°C показала, что первое гало появляется только при температурах 130°C и выше в области углов  $2\theta$ , где раньше располагался пик моноклинной фазы 001 mono, исчезающий с повышением температуры при  $T = 80^\circ\text{C}$ . При  $T = 130^\circ\text{C}$  положение максимума первого гало  $2\theta_{\text{halo1}} = 17.71^\circ$ . Второе гало  $2\theta_{\text{halo2}}$  относится к аморфной фазе, обычно наблюдаемой при комнатной температуре. Угловое смещение максимумов этих аморфных гало с ростом температуры показано в нижней части рис. 8. Можно предположить, что температурное смещение гало  $2\theta_{\text{halo1}}$  обусловлено увеличением свернутых молекулярных сегментов, свободных петель и др. На рис. 8 приведена из [16] линейная зависимость, экстраполированная к значениям  $2\theta$ , полученным при комнатной температуре. Как видно, эта линия проходит посередине между нашими двумя гало:  $2\theta_{\text{melt}} = 18.65^\circ$  при  $T = 137^\circ\text{C}$ . Однако эта линия ближе для этиленовых сополимеров с бутеновой добавкой, чем для полиэтиленов, но все же показывает аморфный тренд углового смещения.

Соотношение между площадями гало 1 и гало 2 при температурах 130–137°C колеблется вокруг среднего значения  $A_{\text{halo1}}/A_{\text{halo2}} = 54.6\%$ , т.е. площадь гало 1 почти в два раза меньше площади гало 2, и с температурой они растут приблизительно с одинаковой скоростью.



**Рис. 10.** Температурная зависимость процентного содержания различных фаз в образце: *a* – переход орторомбической фазы в аморфную при высоких температурах; *б* – изменение моноклинной фракции с ростом температуры

В двухгауссовой подгонке аморфного гало на рис. 9,б появляется peak4, который, по-видимому, можно отнести к наиболее интенсивному рефлексу 200 моноклинной фазы. Отслеживание этого peak4 во всем диапазоне исследуемых температур показало, что наблюдаемый при температурах, близких к температуре плавления, он действительно является пиком 200 моно. На рис. 10,б показано температурное содержание моноклинной фазы в образце СВМПЭ IVA-6. Моноклинный пик 001 моно исчезает при температурах 85–90°C, пик – 201 моно существенно уменьшается. Пик 200 моно, который при всех температурах замаскирован двумя интенсивными орторомбическими пиками, при подгонке дифракционной кривой отдельными профильными функциями является самым интенсивным из трех моноклинных пиков, присутствует практически без изменения своей формы и при  $T = 137^\circ\text{C}$ . По нашему мнению, процесс температурного отжига моноклинной фазы все еще требует дальнейших исследований. Действительно, с повышением температуры до 100°C моноклинная фаза начинает превращаться в орторомбическую фазу, что видно из рис. 10,а. При этом содержание аморфной фазы остается практически без изменения. При дальнейшем увеличении температуры орторомбическая фаза полностью превращается в аморфную.

Большое различие между коэффициентами теплового расширения вдоль двух осей орторомбического кристалла  $a$  и  $b$  ( $a$  больше  $b$  на два порядка) способствует тепловому преобразованию от кристаллов орторомбического вида к гексагональному [18,19]. Однако мы не наблюдаем такое фазовое превращение. Основная причина состоит в наличии моноклинных кристаллов, которые предотвращают преобразование орторомбических кристаллов к гексагональным. Длительный процесс отжига во время сканирования терморентнограммы до 3 h при каждом повышении температуры также препятствует твердотельному превращению орторомбической фазы в гексагональную.

### Заключение

1. Обнаружено, что при температурах, близких к температуре плавления СВМПЭ, обычное аморфное гало, наблюдаемое при комнатных температурах, распадается на два гало, соответствующих предположительно различной упаковке молекулярных сегментов в неупорядоченной области полимера. При этих температурах возможно сосуществование неупорядоченных областей с различным конформационным набором: области с преимущественным существованием свободных петель, нерегулярных складок, проходных молекул с конформационными дефектами типа 2g-кинк, которые дают рассеяние в области меньших углов (гало 1), и преимущественным наличием распрямленных сегментов проходных молекул, которые дают рассеяние при больших углах (гало 2).

2. Величина положения максимума аморфного гало 2 во всем исследуемом температурном диапазоне значительно выше, а гало 1 значительно ниже, чем ожидаемая величина для аморфной жидкости.

3. Экспериментальные измерения высокотемпературных WAXD обсуждаются в терминах фазовых превращений. Показано, что моноклинная фаза

при отжиге исследуемых образцов не исчезает полностью при 100°C [20], а продолжает существовать и при 137°C ( $T_{\text{melt}} = 142.5^\circ\text{C}$ ) в виде пика 200 моно. Несмотря на существенное различие коэффициентов теплового расширения параметров  $a$  и  $b$  орторомбической элементарной ячейки, приводящее к образованию гексагональной фазы в области предплавления, наличие моноклинной фазы в исследуемом образце предотвращает этот фазовый переход.

1. Г.В. Козлов, В.У. Новиков, УФН **171**, 717 (2001).
2. Y. Fu, W. Chen, M. Pyda, D. Londono, B. Annis, A. Boller, A. Habenschuss, J. Cheng, B. Wunderlich, J. Macromol. Sci. **B35**, 37 (1996).
3. Y.L. Joo, O.H. Han, H.-K. Lee, J.K. Song, Polymer **41**, 1355 (2000).
4. M. Rabiej, S. Rabiej, FIBRES TEXT EAST EUR **13**, No. 5 (53), 75 (2005).
5. L. Sirelli, R.A. Pereira, C.A. Perez, M.L. Dias, J. Macromol. Sci. **B45**, 343 (2006).
6. A.N. Ozerin, S.S. Ivanchev, S.N. Chvalun, V.A. Aulov, N.I. Ivancheva, N.F. Bakeev, Polym. Sci. **A54**, 950 (2012).
7. W. Yinghua, J. Appl. Cryst. **20**, 258 (1987).
8. Z.-M. Zhang, S. Chen, Y.-Z. Liang, Analyst **135**, 1138 (2010).
9. Jianwen Luo (2019). Adaptive-Degree Polynomial Filter (Savitzky-Golay Filter), <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6121-adaptive-degree-polynomial-filter-savitzky-golay-filter>, MATLAB Central File Exchange.
10. G. Esteves, K. Ramos, C.M. Fancher, J.L. Jones, LIPRAS: Line-profile Analysis Software (2017); DOI: 10.13140/RG.2.2.29970.25282/3.
11. <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/least-squares-model-fitting-algorithms.html>.
12. Powder Diffraction. Theory and Practice, R.E. Dinnebier, S.J.L. Billinge (Eds.), Royal Society of Chemistry, Great Britain (2008).
13. You-Lo Hsieh, Xiao-Ping Hu, J. Polym. Sci. **B35**, 623 (1997).
14. G.T. Davis, R.K. Eby, G.M. Martin, J. Appl. Phys. **39**, 4973 (1968); DOI: 10.1063/1.1655895.
15. L.E. Govaert, B. Brown, P. Smith, Macromolecules **25**, 3480 (1992); DOI: 10.1021/ma00039a027.
16. D.C. Mcfaddin, K.E. Russell, G. Wu, R.D. Heyding, J. Polym. Sci. **B31**, 175 (1993).
17. K. Monar, A. Habenschuss, J. Polym. Sci. **B37**, 3401 (1999).
18. Y.-L. Hsieh, J. Ju, J. Appl. Polym. Sci. **53**, 347 (1994).
19. A. Kaji, Y. Ohta, H. Yasuda, M. Murano, Polym. J. **22**, 455 (1990); DOI: 10.1295/polymj.22.455.
20. D.E. Yakusheva, T.E. Oshchepkova, R.M. Yakushev, V.N. Strel'nikov, Russ. J. Appl. Chem. **83**, 1403 (2010).

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

## IN SITU STUDY OF HIGH TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTION OF NASCENT ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE POWDER

Experimental *in situ* studies of high-temperature wide-angular X-ray diffraction (WAXD) of a premold of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) IVA-6 have been carried out in the temperature range from the room to 137°C in order to find the temperature effect on the phase, crystallite size and lattice constants of polyethylene. The calcu-

lated parameters of a unit cell of orthorhombic crystals at room temperature  $a$  and  $b$  are  $0.734 \pm 0.004$  and  $0.489 \pm 0.004$  nm, respectively. The size of the crystallites normal to the orthorhombic reflection planes (110) and (200) at  $T = 20^\circ\text{C}$  are 11.78 and 10 nm, respectively. At the temperature increased up to  $100^\circ\text{C}$ , the coefficient of thermal expansion  $\alpha$  for  $a$  ( $\alpha_a = (2.851 \pm 0.147) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) is much higher of that for  $b$  ( $\alpha_b = (5.375 \pm 1.279) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). In the temperature range of  $130\text{--}137^\circ\text{C}$  these values become higher and closer:  $\alpha_a^h = (3.571 \pm 0.657) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  and  $\alpha_b^h = (1.737 \pm 0.143) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . A number of phase transformations is found here: conventional amorphous halo registered at room temperatures is decomposed into two halos; monoclinic phase does not vanish totally at  $100^\circ\text{C}$  but exists even at  $137^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{melt}} = 142.5^\circ\text{C}$ ) in the form of a peak (200). The presence of a monoclinic phase prevents expected structural phase transition from orthorhombic to hexagonal shape.

**Keywords:** ultra-high molecular weight polyethylene, reactor powders, high temperature X-ray diffraction, wide-angle X-ray scattering, crystallite sizes, amorphous halo, annealing

**Fig. 1.** Correction of the background of the sample cuvette by airPLS package. In the inset:  $\theta$ -dependence of Lorentz polarization factors

**Fig. 2.** WAXD curve corrected by subtraction of the background and the scattering factors of X-rays by airPLS and smoothed by adaptive polynomial filter that eliminates the noise without a curve shape distortion

**Fig. 3.** Expansion of the experimental WAXD curve of the IVA-6 powder premold, compacted at  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 15$  MPa for 15 min by crystal peaks and an amorphous halo ( $2\theta_{\text{halo}} = 20.75^\circ$ )

**Fig. 4.** *In situ* WAXD spectra of a compacted premold of UHMWPE IVA-6 as a function of temperature rising from 20 to  $137^\circ\text{C}$ . The arrow marks the start of a substantial increase in disordered (amorphous) phase

**Fig. 5.** Side sizes of the orthorhombic lattice under thermal expansion of the premold of UHMWPE IVA-6

**Fig. 6.** Temperature dependence of the transversal crystallite size and lattice parameter  $a$  for IVA-6

**Fig. 7.** Angular shift of the maximum 200 ortho  $2\theta$  and a change in parameter  $a$  of the orthorhombic lattice at thermal X-ray analysis of the premold of UHMWPE IVA-6

**Fig. 8.** Temperature dependence of the angular shift of  $2\theta$  maxima of orthorhombic crystal peaks 110 ( $2\theta_{110}$  and  $2\theta_{200}$ , respectively) and amorphous halos ( $2\theta_{\text{halo}2}$  and  $2\theta_{\text{halo}1}$ ). Linear temperature dependence for an amorphous liquid is presented for comparison [16]

**Fig. 9.** Fitting of thermal X-ray pattern of IVA-6 registered at  $T = 137^\circ\text{C}$ :  $a$  – single-Gaussian profile fitting of an amorphous halo, imperfections of the fitting are marked by arrows;  $b$  – double-Gaussian profile fitting; determination coefficient is  $R^2 = 0.9637$ , goodness of fit is  $\chi^2 = 1.5240$

**Fig. 10.** Temperature dependence of the percentage of different phases in the sample:  $a$  – transition from the orthorhombic phase to the amorphous one at high temperatures;  $b$  – temperature-dependent transformation of the monoclinic fraction