

УДК 541.6:539:538

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МОНОЛИТИЗАЦИИ РЕАКТОРНОГО ПОРОШКА СВМПЭ НА ДЕФОРМАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПЛЕНКИ

И.Н. Межеумов<sup>1</sup>, М.А. Гусева<sup>2</sup>, С.Д. Хижняк<sup>1</sup>, А.И. Иванова<sup>1</sup>,  
В.А. Герасин<sup>2</sup>, П.М. Пахомов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной университет  
*Кафедра физической химии*

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева  
Российской академии наук

Исследовано влияние температуры монолитизации реакторного порошка (РП) СВМПЭ и условий деформации на строение плёнок методами ИК-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии и ДСК и их способность к ориентационной вытяжке. Установлено, что оптимальная температура монолитизации РП СВМПЭ для достижения наибольшей кратности вытяжки плёнок составляет 135 °С. Полученные плёнки при 20°С демонстрируют высокие упруго-прочностные свойства. Термофиксация вытянутых пленок путем их резкого охлаждения значительно повышает механические характеристики.

**Ключевые слова:** реакторный порошок сверхвысокомолекулярного полиэтилена, температура монолитизации, ориентационная вытяжка, механические свойства, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия.

DOI 10.26456/vtchem2019.1.6

В настоящее время, в промышленном масштабе удается получать высокопрочные волокна с прочностью до 4 ГПа из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) только методом гель-формования [1]. Недостатком этого метода является необходимость использования в технологическом процессе растворителя. С другой стороны, сформовать волокна из расплава СВМПЭ, в силу его высокой вязкости, также не удастся. Перспективным в практическом плане является метод твердофазного формования реакторных порошков (РП) СВМПЭ, заключающийся в последовательных процессах компактизации и монолитизации РП с последующей ориентационной вытяжкой монолитных пленок СВМПЭ [2-6]. Впервые этот процесс был запатентован в 1988 году [7]. В работе [4] показано, что в лабораторных условиях методом твердофазного формования можно получать пленочные нити с прочностью 6 ГПа и модулем упругости 220 ГПа, а на пилотной установке [6] с прочностью 2,5 ГПа и модулем 130 ГПа. Таким образом, показана перспективность метода твердофазного

формования для создания сверхвысокопрочных нитей, однако достичь столь высоких механических характеристик в промышленном масштабе пока не удается.

Метод твердофазного формования включает три стадии: компактизация РП при комнатной температуре, его монолитизация при повышенной температуре и ориентационная вытяжка монолитных пленок [1,8]. Следует отметить, что не все РП СВМПЭ обладают способностью к монолитизации и последующему ориентационному вытягиванию [9]. Несмотря на большое число исследований этой проблемы, и сегодня нет единого мнения по поводу того, какие главные факторы контролируют способность РП к монолитизации (размер частиц РП, форма частиц, внутренняя структура частиц, условия синтеза и др.) [1].

Очень важной стадией при получении высокопрочных пленочных нитей методом твердофазного формования является стадия монолитизации. Отмечено [3,10], что кратность ориентационного вытягивания пленок существенно зависит от температуры монолитизации РП СВМПЭ. Ранее нами было показано [11,12], что оптимальная температура монолитизации для получения прозрачных монолитных пленок из СВМПЭ составляет 135-140 °С, однако влияние температуры монолитизации РП вблизи оптимальной температуры на способность пленок к ориентационному вытягиванию исследовано недостаточно.

Целью настоящей работы являлось выяснение влияния температуры монолитизации РП СВМПЭ в диапазоне температур 115-180 °С на способность пленки к ориентационной вытяжке при различных условиях деформирования и влиянию этих факторов на механические свойства полученных пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся РП СВМПЭ партии №399А, синтезированный в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН с помощью титан-магниевого катализатора ТС-71 и используемый в отечественной промышленности для получения высокопрочных волокон методом гель-технологии.

Некоторые характеристики исследуемого порошка:

Молекулярная масса	$4,3 \cdot 10^6$ г/моль
Насыпной вес порошка	0,34 г/см <sup>3</sup>
Средний размер частиц порошка	90 мкм
Температура синтеза	45 °С
Давление этилена в реакторе	1,2 атм.

Компактизацию РП СВМПЭ осуществляли с помощью гидравлической системы прессования таблеток РИКЕ Crush IR. Для этого 0,7 г РП СВМПЭ засыпали в пресс-форму с диаметром пуансона 13 мм и формовали таблетку под давлением 140,0 МПа при комнатной температуре в течение 15 минут.

Для проведения монолитизации компактизованные таблетки СВМПЭ помещали в пресс-форму (медное кольцо диаметром  $d = 5,5$  см и толщиной 0,35 мм) между листами полиимидной пленки. Пресс-форму с полимером и подложками устанавливали на плиту пресса, предварительно нагретую до температуры монолитизации, выдерживали при этой температуре 30 мин и прессовали под давлением 5,0 МПа в течение 5 мин. Далее СВМПЭ охлаждали на воздухе. В результате были получены пленки диаметром  $d = 5,5$  см и толщиной ~0,35 мм, из которых с помощью штампа вырубали двухсторонние «лопатки» с размерами рабочей части  $10 \times 3 \times 0,35$  мм.

Приготовленные «лопатки» растягивали на разрывной машине TIRAtest-2000 (ГДР), снабженной термокамерой, со скоростью 5 мм/мин до разрыва. Испытывали не менее пяти образцов и определяли усредненные механические характеристики: прочность на разрыв ( $\sigma_p$ ), модуль упругости ( $E$ ), разрывное удлинение ( $\epsilon_p$ ), предел текучести ( $\sigma_T$ ), удлинение в пределе текучести ( $\epsilon_T$ ), остаточное удлинение после разгрузки ( $\epsilon_{ост}$ ).

Было проведено 2 серии испытаний:

1 серия – монолитизацию РП СВМПЭ осуществляли при 115, 120, 125, 130, 135, 140 и 180 °С. Ориентационное вытягивание монолитизированных пленок СВМПЭ - в разрывной машине в двух режимах: а – обычное растяжение при температуре 135 °С до разрыва; б – растяжение при температуре 135 °С до удлинений чуть меньше разрывных. Охлаждение растянутых образцов проводили в зажимах медленно или быстро - с целью снижения релаксационных процессов. Упруго-прочностные характеристики образцов серии «а» определяли для оставшихся после разрыва участков пленки.

2 серия – температура монолитизации составляла 135 °С, а температура ориентационного вытягивания 60, 100 и 135 °С, соответственно. Ориентационное вытягивание монолитизированных пленок СВМПЭ также проводилось в двух режимах: а – растяжение до разрыва; б – растяжение до удлинений чуть меньше разрывных и быстрое охлаждение пленок в зажимах до комнатной температуры.

Механические характеристики полученных пленок определяли всегда при комнатной температуре.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре Mettler DSC-30 в температурном диапазоне от 20 до 200 °С со скоростью нагревания/охлаждения 10 град/мин получены

термограммы исходных образцов пленочных нитей, прошедших стадии компактизации, монолитизации, и монолитных пленок, подвергнутых ориентационному вытягиванию. Для каждого образца брали навеску около 10 мг, съемку проводили в режиме нагрев – охлаждение - нагрев. Степень кристалличности по данным метода ДСК ( $\alpha_{ДСК}$ ) рассчитывали, как отношение теплового эффекта плавления экспериментального образца к теплоте плавления совершенного кристалла ПЭ, которая составляет 293 Дж/г [13].

Исходные и подвергнутые ориентационному вытягиванию плёночные нити СВМПЭ исследовали с помощью метода Фурье-ИК спектроскопии на спектрометре «VERTEX 70» фирмы Bruker с регистрацией ИК спектров в диапазоне 400-7000 см<sup>-1</sup>. Степень кристалличности ( $\alpha_{ИКС}$ ) рассчитывали по отношению интенсивности полос 720 и 730 см<sup>-1</sup> [11,14]:

$$\alpha_{ИКС} = (D_{730}/D_{720}) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $D_{730}$  – оптическая плотность полосы поглощения, характеризующая кристаллическую фазу полимера,  $D_{720}$  – оптическая плотность полосы поглощения, характеризующая аморфную и кристаллическую фазу полимера.

Для исследуемых пленок оптические плотности  $D_{720}$  и  $D_{730}$  рассчитывали по формуле [14,15]:

$$(D_{\parallel} + 2D_{\perp})/3, \quad (2)$$

где  $D_{\parallel}$  - оптическая плотность полосы поглощения при параллельной поляризации ИК-излучения, а  $D_{\perp}$  - при перпендикулярной поляризации, соответственно. Степень ориентации транс-сегментов в кристаллических (ИК полоса поглощения 730 см<sup>-1</sup>) и аморфных областях (аморфная компонента полосы 720 см<sup>-1</sup>) определяли в соответствии с формулой [15,16]:

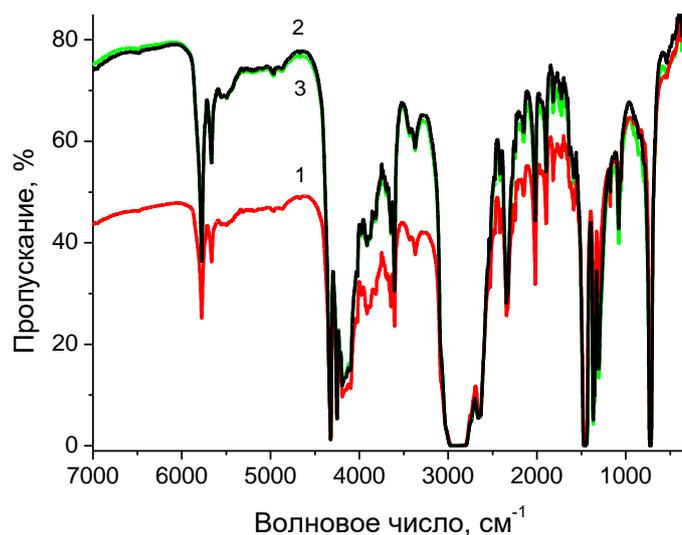
$$\langle \cos^2\Theta \rangle = (2-R)/(2+R), \quad (3)$$

где  $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$  - ИК-дихроизм.

Морфологию поверхности пленок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL6300 LV в соответствии с работой [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК спектры пропускания пленок СВМПЭ, подвергнутых монолитизации при различных температурах. Из рисунка видно, что при сравнительно низких температурах монолитизации от 115 до 120 °С светопропускание через образец существенно ниже, чем при температурах от 130 °С и выше. Как ранее нами было показано [11], наличие характерного перегиба и меньшая интенсивность пропускания в спектре монолитизованной пленки СВМПЭ при 115 °С обусловлено рассеянием на частицах РП, границы между которыми еще существуют. Можно также определить, в соответствии с методикой работы [17], что средний размер рассеивающих частиц составляет ~5 мкм, что соответствует данным работы [11]. Вероятно, это также обусловлено различной степенью кристалличности, размером и типом кристаллической решетки в СВМПЭ, полученном при различных условиях.



Р и с . 1 . ИК спектры пропускания пленок СВМПЭ, подвергнутых монолитизации при различных температурах: 115 (1), 135 (2) и 180 °С (3)

При высокой температуре монолитизации 180 °С происходит незначительное снижение светопропускания, которое, может быть обусловлено термодеструкционными процессами, ухудшающими монолитность пленки. На деструкционные процессы в пленке, подвергнутой столь высокому температурному воздействию, указывает рост интенсивности деструкционно-чувствительных полос поглощения

в области  $1600 - 1800 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что при нагреве СВМПЭ до  $T=180 \text{ }^\circ\text{C}$ , что выше температуры плавления, и последующем охлаждении образца происходит его перекристаллизация, из-за которой также может происходить снижение светопропускания и/или изменение степени кристалличности.

Таким образом, на основе ИК спектроскопических данных можно заключить (в соответствии с работой [11]), что оптимальная температура монолитизации лежат в диапазоне  $130 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Методом ДСК было установлено, что  $\alpha_{\text{ДСК}}$  РП СВМПЭ составляет 68%, после его компактизации практически не изменяется и составляет 67%. Однако после монолитизации РП при  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  степень кристалличности пленки заметно снижалась до 30-40%, что, по-видимому, обусловлено низкой скоростью кристаллизации СВМПЭ (по сравнению с обычными марками ПЭ).

Табл. 1 характеризует способность монолитизованных при различных температурах пленок СВМПЭ к ориентационной вытяжке ( $\lambda$  – кратность вытягивания) при температуре  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . Обнаружена экстремальная зависимость кратности вытяжки и упруго-прочностных свойств пленок при изменении температуры от  $115$  до  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Максимальная кратность вытяжки, прочность и модуль упругости наблюдаются при температуре монолитизации  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , что соответствует ранее обнаруженной методом ИК-спектроскопии оптимальной температуре для проведения монолитизации компактизованного РП СВМПЭ [11]. Термофиксация пленки в зажимах разрывной машины путем ее быстрого охлаждения («б») приводила к почти 5-кратному увеличению модуля упругости и существенному росту прочности, что свидетельствует о потенциально высоком ресурсе упруго-прочностных показателей у пленок СВМПЭ, полученных монолитизацией при  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . Представляет интерес свойства пленки, подвергнутой перекристаллизации при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для такой пленки при ее термофиксации также наблюдается существенный рост упруго-прочностных характеристик. При этом ресурс для дальнейшего роста этих показателей у пленки перекристаллизованной при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  выше, чем у пленки, полученной монолитизацией при  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . Об этом свидетельствуют значения разрывного удлинения. На факт существенного увеличения упруго-прочностных характеристик монолитизованных пленок при их перекристаллизации, а также при термофиксации, в дальнейшем следует обратить особое внимание.

Значения степени ориентации коротких транс-сегментов (аморфная компонента ИК полосы поглощения на частоте  $720 \text{ см}^{-1}$ ) и длинных транс-сегментов (кристаллическая ИК полоса поглощения на

частоте  $730 \text{ см}^{-1}$ ) слабо отличаются друг от друга и низки (0,65-0,80) по сравнению со значениями для высокопрочных волокон (более 0,90), полученными методом гель-технологии [16]. Степень кристалличности монолитизованных образцов при различных температурах  $\alpha_{\text{ИКС}}$  изменялась в диапазоне от 40 до 60% без каких-либо закономерностей. Уменьшение с увеличением температуры монолитизации по-видимому связано с плавлением кристаллитов в насцентных образцах.

Таблица 1.

Зависимость механических характеристик, степени кристалличности и молекулярной ориентации пленки СВМПЭ от условий ее приготовления

Температура монолитизации, °С	Условия приготовления	$\lambda$	$\sigma_p$ , МПа	E, МПа	$\varepsilon_p$ , %	$\alpha_{\text{ИКС}}$ , %	$\cos^2\theta$ (720)	$\cos^2\theta$ (730)
115	а	5,5	60	170	160	50	0,65	0,65
120	а	7,5	90	270	120	41	0,65	0,69
125	а	16,0	93	308	100	35	0,73	0,72
130	а	15,0	161	280	120	41	0,75	0,80
135	а	23,0	150	740	70	42	0,69	0,68
	б	21,0	230	3200	12	36	0,69	0,69
140	а	19,0	110	480	80	61	0,63	0,63
180	а	17,0	190	320	190	38	0,80	0,80
	б	13,0	460	1640	60	36	0,73	0,71

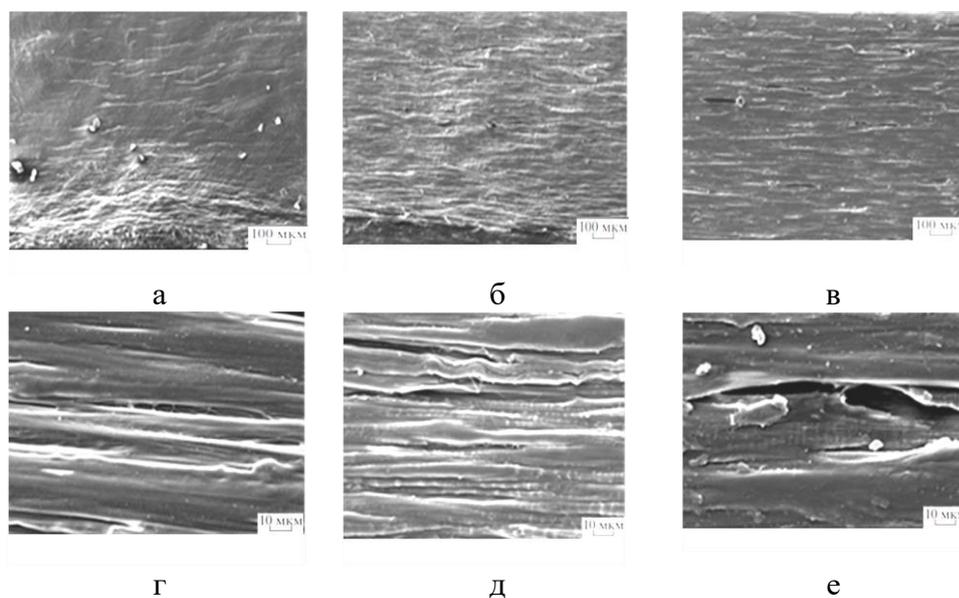


Рис. 2. Микрофотографии монолитизованной пленочной нити СВМПЭ, вытянутой при  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  до разрыва при различной температуре монолитизации (а, г –  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ , б, д –  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , в, е –  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и различном увеличении (а, б, в и г, д, е).

Микрофотографии (рис. 2) демонстрируют формирование слабо выраженной фибриллярной структуры для пленок при их ориентационном вытягивании. Разрыв образца происходил при высокой температуре (135 °С), что вело к сворачиванию макромолекул и их разориентации. Следствием этого являются низкие значения упруго-прочностных характеристик пленок на разрыв.

Для оптимальной температуры монолитизации 135 °С нами проведены исследования по оценке механических свойств пленочных нитей СВМПЭ в зависимости от температуры ориентационного вытягивания. На рис. 3 представлены кривые растяжения монолитной

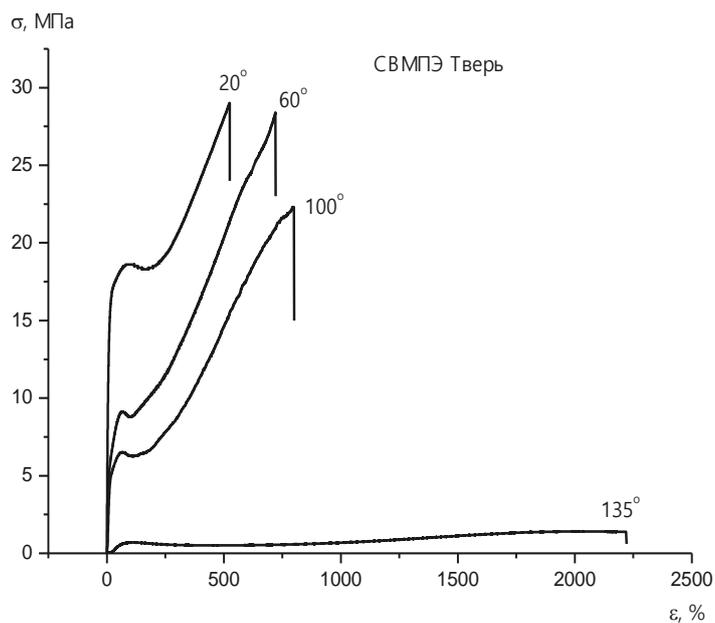


Рис. 3. Кривые растяжения монолитизованных при 135 °С пленок СВМПЭ, вытянутые при различной температуре без проведения термофиксации

пленки. Легко заметить, что кривые растяжения характеризуются образованием «шейки». С ростом температуры растяжения от 20 до 135 °С существенно снижаются модуль упругости, прочность и предел текучести (или напряжение перехода в «шейку») и растут разрывное удлинение и остаточное удлинение. Если при комнатной температуре кратность вытягивания пленки составляет  $\lambda = 6$ , то при 135 °С –  $\lambda = 22$ . В то же время для волокон, получаемых методом гель-технологии из того же РП СВМПЭ, кратность вытягивания достигала  $\lambda = 80$  [18].

Данные табл. 2 получены на основе механических испытаний (рис. 3) и характеризуют способность к растяжению монолитизованных при температуре 135 °С пленок СВМПЭ в зависимости от температуры растяжения.

Таблица 2.

Механические характеристики пленок СВМПЭ (температура монолитизации 135 °С), вытянутых при различной температуре

Таким образом, в дальнейшем на основе полученных в

T, °C	$\sigma_p$ , МПа	E, МПа	$\epsilon_p$ , %	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_T$ , %	$\epsilon_{ост}$ , %
20	27,0	288	474	18,7	68	300
60	26,0	93	700	10,5	80	420
100	23,5	32	800	5,7	68	470
135	1,2	2	2030	0,67	85	1100

настоящей работе результатов следует определить оптимальные условия ориентационного вытягивания монолитизованных пленок. Скорее всего, как и в случае гель-технологии [1], процесс ориентационного вытягивания следует проводить в несколько стадий. На первой стадии, по-видимому, пленку необходимо вытягивать при температурах 100-120 °С до малых кратностей ( $\lambda=2-3$ ) и дотягивать до максимальных значений  $\lambda$  при температурах 130-140 °С.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках ГЗ РАН № Госрегистрации АААА-А18-118011990207-1 на оборудовании ИХХС РАН и в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности Минобрнауки Российской Федерации (проект №4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.*

#### Список литературы

1. Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Высокопрочные и высокомодульные полиэтиленовые волокна. Тверь: ТвГУ. 2012. 327 с.
2. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // Polym. Commun. 1985. V.26. N8. P. 258.
3. Селихова В.И., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., и др. // Высокомолек.соед. Серия А. 1992. Т.34. N2. С.92.
4. Porter R.S., Kanamoto T., Zachariacles A.E. // Polymer. 1994. V.35. N/23. P. 4979.
5. Rastogi S., Yao Y., Ponca S., et. Al/ // Macromolecules. 2011. V.44. P.5558.
6. Joo Y.L, Zhou H, Lee S-G, et.al. // J.Appl. Polym. Sci. 2005. V.98. N2. P. 718.
7. Chanzy H.D., Rotzinger B.P., Smith P. // Pat. 4769433 USA. 1988.

8. Озерин А.И., Иванчев С.С., Чвалун С.Н. и др. // Высокомолек. соед. Серия А. 2012. Т.54. N12. С. 1731.
9. Rotzinger В.Р., Canzy Н.Д., Smith P. // Polymer. 1989. V.30. N10. P.1814.
10. Kanamoto Т., Оhama Т., Tanaka К., et.al. // Polymer. 1987. V.28. N8. P.1517.
11. Mezheumov I.N., Pogudkina A.A., Khizhnyak S.D., et.al. // Fibre Chemistry. 2016. V.48. N4. P.276.
12. Mezheumov I.N., Khizhnyak S.D., Ivanova A.I., Pakhomov P.V. // Fibre Chemistry. 2018. V.50. N3. P.149.
13. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т.3. М.: Мир, 1984.
14. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
15. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопия полимеров. Тверь: ТвГУ, 2010. 187 с.
16. Pakhomov P.M., Golikova A.Yu., Khizhnyak S.D., et.al. // Fibre Chemistry. 2006. V.38. N3. P.200.
17. Khizhnyak S.D., Malanin M.N., Pakhomov P.M., Eichhorn K.-J. // Polymer Science. Series B. 2008. V. 50. № 5-6. P.158.
18. Антипов Е.М., Лебедев Ю.А., Ребров А.В., Купцов С.А., Пахомов П.М., Галицын В.П. // Высокомолек. соед. 2007. Т.49А, №6. С.1003.

## EFFECT OF TEMPERATURE MONOLITIZATION OF UHMWPE REACTOR POWDER ON DEFORMATION ABILITY OF FILM

I.N. Mezheumov<sup>1</sup>, M.A. Guseva<sup>2</sup>, S.D. Khizhnyak<sup>1</sup>, A.I. Ivanova<sup>1</sup>,  
V.A. Gerasin<sup>2</sup>, P.M. Pakhomov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tver State University

<sup>2</sup>A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis  
Russian Academy of Sciences (TIPS RAS)

The effect of monolithization temperature of UHMWPE reactor powder (RP) and deformation conditions on the structure of the films was investigated using IR spectroscopy, electron scanning microscopy and DSC and their ability for orientational stretching. It has been established that the optimal temperature for monolithization of the RP UHMWPE to achieve the highest draw ratio of the films is 135 ° C. The films obtained at 20 ° C exhibit high elastic-strength properties. The heat setting of the stretched films by quenching them significantly improves the mechanical characteristics.

**Keywords:** reactor powder of ultrahigh molecular weight polyethylene, monolithization temperature, orientation stretching, mechanical properties, IR spectroscopy, electron microscopy.

*Об авторах:*

МЕЖЕУМОВ Игорь Николаевич – ведущий инженер Тверского государственного университета, e-mail: [Mezheumov.IN@tversu.ru](mailto:Mezheumov.IN@tversu.ru)

Гусева Мария Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории "Полимерных нанокompозитов" ИНХС РАН, e-mail: [guseva@ips.ac.ru](mailto:guseva@ips.ac.ru)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП Тверского государственного университета, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru).

ИВАНОВА Александра Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры прикладной физики Тверского государственного университета, [Ivanova.AI@tversu.ru](mailto:Ivanova.AI@tversu.ru)

ГЕРАСИН Виктор Анатольевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией "Полимерных нанокompозитов" ИНХС РАН, e-mail: [gerasin@ips.ac.ru](mailto:gerasin@ips.ac.ru)

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

Поступила в редакцию 24 января 2019г.