

Строение поверхности насцентных частиц реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена

© Д.В. Лебедев, Е.М. Ивановна, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, V. Seydewitz*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

* Martin-Luther Universitate Halle-Wittenberg, Institut für Werkstoffwissenschaft, Halle, Germany

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

(Поступила в Редакцию 29 октября 2008 г.)

В окончательной редакции 25 декабря 2008 г.)

С помощью растрового электронного микроскопа JEOL 6300 и наноломинографа, позволяющего исследовать термолуминесценцию от ультратонких приповерхностных слоев твердых тел, проведено сравнительное изучение строения поверхности трех реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена, отличающихся друг от друга по своей способности к получению из них высокопрочных и высокомодульных волокон. По кривым свечения рассчитаны энергии активации релаксационных переходов в приповерхностных слоях насцентных частиц и размеры кинетических единиц движения, подвижность которых размораживается в температурной области соответствующих переходов. Обсуждаются возможная локализация этих единиц движения в элементах надмолекулярной структуры, разрешаемой на микрофотографиях, и их влияние на процесс растворения реакторного порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (государственный контракт № 02.513.11.3015 от 12 марта 2007 г.), Санкт-Петербургского научного центра и российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-03-32707 и 06-03-08111-офи).

PACS: 61.43.Gt, 61.82.Pv, 78.55.Or, 78.55.Mb, 61.05.Np

1. Введение

В 70-х годах прошлого века с помощью специально разработанной гель-технологии удалось получить волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с рекордными значениями прочности на разрыв (до 3.2 GPa) и начального модуля (около 160 GPa), превышающими на порядок механические характеристики волокон, производимых из других гибкоцепных полимеров [1,2]. Потребность в таких сверхпрочных и высокомодульных волокнах крайне высока, а спектр их применения чрезвычайно широк: от армирующих элементов в пуленепробиваемых жилетах, бронезащитных изделиях, корпусах моторных лодок до буксировочных тросов, канатов, рыболовной лески и др. Промышленное производство на основе гель-технологии освоено несколькими ведущими фирмами за рубежом (США, Голландия, Япония).

Хотя со времени изобретения гель-технологии прошло более 30 лет, заметного прогресса в увеличении механических показателей производимых волокон не наблюдается. В то же время теоретический модуль макромолекулы в конформации трансизгага заметно выше и составляет 260–300 GPa, а теоретическая прочность при 0 K в 10 раз меньше, чем модуль упругости [3]. Несмотря на то что оценки теоретической прочности при комнатной температуре в соответствии с термофлуктуационной концепцией Журкова еще меньше (15–18 GPa) [4], они остаются гораздо выше механических характеристик

полиэтилена (ПЭ), достигнутых в настоящее время как в лабораторных условиях, так и в промышленности.

Таким образом, далеко не все потенциальные возможности этого материала исчерпаны. Причиной нереализованности заложенных природой уникальных свойств молекулы полиэтилена может быть как достаточно сложная процедура получения волокон по гель-технологии, так и недостаточное понимание физических процессов, происходящих на каждой стадии этого производства.

Гель-технология представляет собой сложный многоступенчатый процесс, состоящий из трех основных стадий: растворение реактивного порошка СВМПЭ при повышенной температуре в растворителе (декалин, ксилол, керосин, минеральное масло и др.), формирование волокон с образованием геля и одностадийная или двухстадийная ориентационная вытяжка волокон.

Возможность достижения высоких ориентационных удлинений, а вместе с тем и высоких механических показателей, обычно относят на счет редкой сетки зацеплений, образующейся в полуразбавленных растворах СВМПЭ [1,2,5,6]. При этом „по умолчанию“ подразумевается, что исходная структура реакторного порошка при растворении полностью разрушается, поскольку молекулы при переходе в раствор стремятся принять форму статистического клубка, и плотность сетки зацеплений определяется их взаимным перекрытием, которое зависит от концентрации раствора, типа растворителя, характера перемешивания, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения.

Таблица 1. Характеристики каталитических систем, параметры синтеза и синтезированных реакторных порошков

Полимер	Тип катализатора	d частиц катализатора, μm	T_{pol} , $^{\circ}\text{C}$	Давление мономера, atm	Содержание сокатализатора, mol/g	$M\eta$, 10^6 g/mol
550	ТС-Д-71	3.5	45	1.2	7.4	3.0
449	ТС-Д-95	4.0–6.0	50	1–4	5.4	4.42
385	ТС-42	11.2	58	2.0	13.2	0.96

Примечание. $M\eta$ — средневязкостная молекулярная масса.

Оказывается, однако, что не все реакторные порошки СВМПЭ годятся для использования их в гелетехнологическом процессе для получения высокопрочных волокон. Например, при работе с реакторными порошками СВМПЭ, синтезированными в Институте катализа им. Г.К. Бореского СО РАН (Новосибирск), обнаружилось, что в одних и тех же условиях геле-процесса из одних порошков при растворении получаются однородные растворы, которые потом дают гель-волокна, растягивающиеся до высоких ориентационных удлинений; из других также получаются хорошие растворы, но сформованные из них гель-волокна плохо тянутся; из третьих невозможно даже получить однородный раствор. Эти наблюдения заставляют предположить, что растворение и, следовательно, гелеобразование каким-то образом все же зависят от структуры насцентного полимера.

Поскольку растворение любого твердого вещества начинается с поверхности, представлялось важным сравнить в первую очередь строение поверхности насцентных частиц реакторных порошков.

Одним из способов излучения поверхности полимеров является сканирующая электронная микроскопия, которая при использовании современных растровых микроскопов позволяет визуализировать морфологию поверхности с разрешением не хуже 2–7 нм в зависимости от ускоряющего напряжения. Информацию о молекулярной упаковке в ультратонких приповерхностных слоях насцентных частиц и молекулярной подвижности в этих слоях полимера можно получить, анализируя термолюминесценцию, возбуждаемую в приповерхностном слое полимера источником ионизирующего излучения.

В настоящей работе оба эти метода использованы для того, чтобы провести сравнительное изучение структуры поверхности трех реакторных порошков СВМПЭ с разной способностью к получению из них высокопрочных волокон и выявить ее влияние на свойства получающихся растворов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы. Объектами исследования служили реакторные порошки СВМПЭ со средневязкостными молекулярными массами $M\eta = 10^6$ g/mol (ПЭ-385), $3 \cdot 10^6$ g/mol (ПЭ-550) и $4.4 \cdot 10^6$ g/mol (ПЭ-449), синтезированные в Институте катализа им. Г.К. Бореского

СО РАН, на нанесенных титан-магниевого катализаторах. Условия синтеза и характеристики катализаторов приведены в табл. 1.

2.2. Электронная микроскопия. Структуру насцентных частиц реакторных порошков исследовали в растровом электронном микроскопе JEOL 6300. Для предотвращения скапливания заряда на поверхности частиц последние помещались на специальные проводящие подложки и покрывались тонким слоем золота (не более 10 нм) путем катодного распыления. Для уменьшения деградирующего воздействия на полимерные образцы сканирующего электронного зонда исследования проводились при ускоряющем напряжении не более 5 кВ. Разрешающая способность микроскопа при таком напряжении не хуже 5 нм.

2.3. Термолюминесценция. Молекулярную подвижность изучали при использовании недавно сконструированного и запатентованного прибора нанолуминографа. Его конструкция и принцип работы подробно описаны в патенте [7] и работах [8,9].

Частицы исследуемых порошков приклеивались проводящим серебряным клеем Dottite, используемым в электронной микроскопии, к тонкой Al-фольге, которая крепилась 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 К в камеру напускали аргон до давления 13.3 Pa и на одну секунду зажигали высокочастотный тлеющий разряд (13.56 МГц), служивший источником возбуждения поверхности. Для минимизации модифицирующего действия плазмы на образец мощность разряда в экспериментах была уменьшена до величины 4 ± 0.1 mW/cm³. Камеру вновь откачивали до прежнего давления и сначала регистрировали при помощи ФЭУ изотермическую люминесценцию, а после спада ее интенсивности до уровня шумов ФЭУ включали нагрев держателя и записывали зависимости интенсивности люминесценции от температуры (так называемые кривые свечения). Использовали ФЭУ японского производства Hamamatsu R-6095, работавший в режиме счета одноэлектронных импульсов, с максимумом чувствительности в диапазоне от 400 до 600 нм. Запись кривых свечения осуществляли в интервале температур от 77 до 300 К при линейном нагреве образца со скоростью 10 K/min.

Для избежания загрязнения поверхности исследуемых образцов парама масла откачку камеры осуществляли безмасляным турбомолекулярным насосом (ТМНВ-100), а перед охлаждением образцов заполняли жидким азотом дополнительную ловушку, находящуюся непосредственно в камере, на которой вымораживались всевозможные загрязнения.

Для всех трех образцов условия проведения эксперимента были одинаковыми.

3. Результаты эксперимента

На рис. 1–3 приведены снимки реакторных порошков СВМПЭ ПЭ-385, ПЭ-449 и ПЭ-550 соответственно. Видно, что отдельные частицы всех исследованных реакторных порошков похожи друг на друга и представляют собой кластеры более мелких субчастиц, по форме близких к сферическим. На микрофотографиях отдельных частиц, сделанных при больших увеличениях, видно, что они имеют сложную внутреннюю структуру и состоят из одних и тех же морфологических единиц — кластеров ламелей и фибрилл. Однако размеры, количество, степень связанности, целостность и взаимное расположение этих морфологических образований в разных реакторных порошках различаются. Так, самыми крупными частицами обладает реакторный порошок ПЭ-385 (200–400 μm), средними (100–200 μm) — ПЭ-449, а наименьшими (50–130 μm) — порошок ПЭ-550. Субчастицы связаны между собой многочисленными фибриллярными тяжами (50–100 нм в диаметре). Они прерываются небольшими островками ламелей, еще не

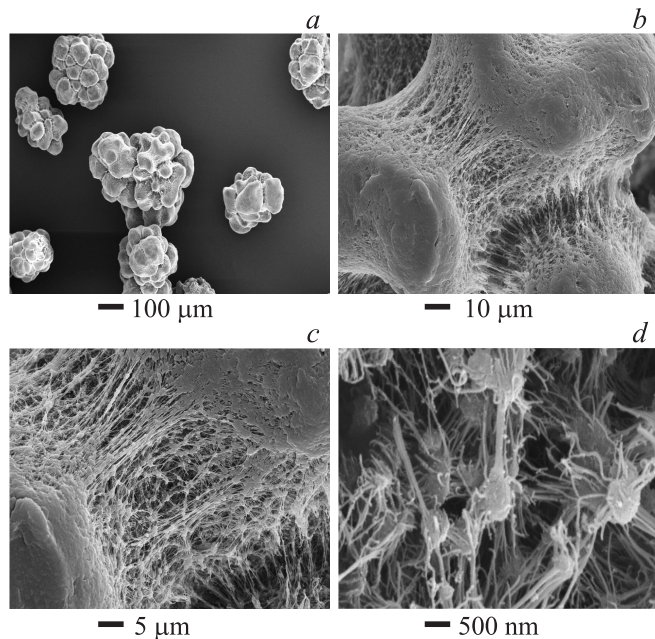


Рис. 1. Микрофотографии частиц реакторного порошка ПЭ-385, полученные при различном увеличении. *a* — порошок, *b* — частица порошка (видны субчастицы), *c* — субчастицы крупным планом, *d* — пространство между субчастицами.

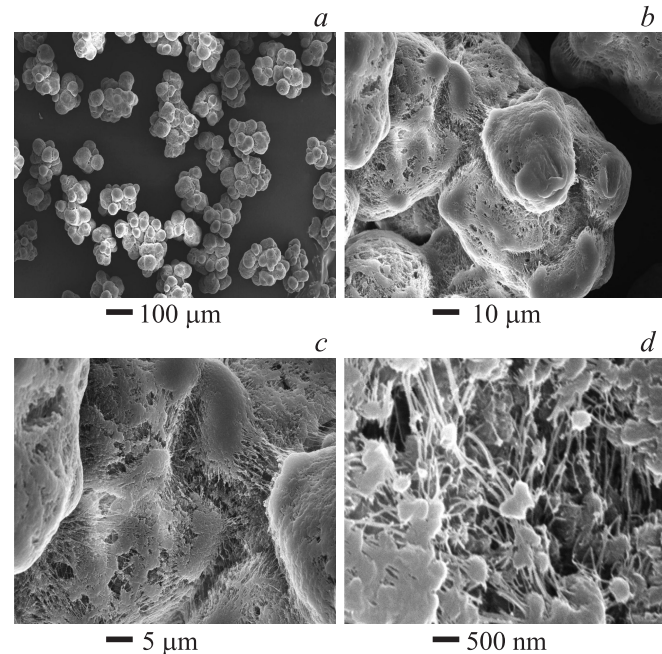


Рис. 2. Микрофотографии частиц реакторного порошка ПЭ-449, полученные при различном увеличении. *a–d* — то же, что на рис. 1.

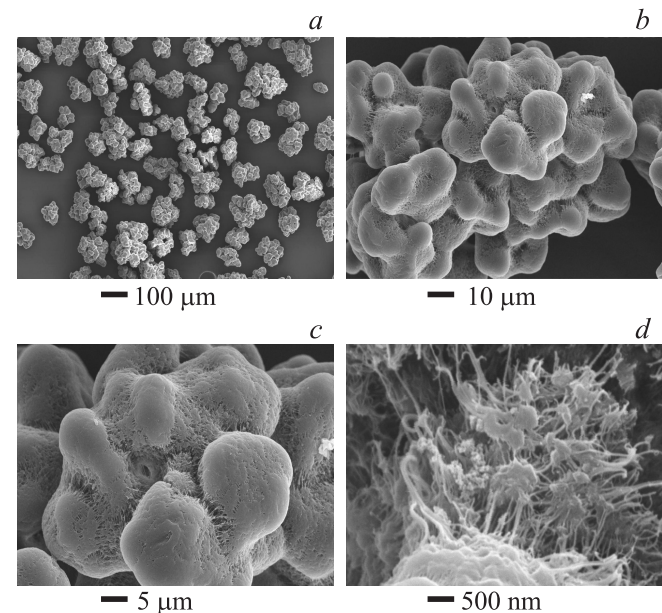


Рис. 3. Микрофотографии частиц реакторного порошка ПЭ-550, полученные при различном увеличении. *a–d* — то же, что на рис. 1.

перестроившихся в фибриллы. Субчастицы в ПЭ-385 разнесены на расстояния около 15–20 μm , а на соединяющих их фибриллах наблюдается наибольшее количество довольно крупных ламеллярных остатков (около 500 нм), в то время как в ПЭ-550 наблюдается наиболее плотная упаковка субчастиц, которые соединены фибриллами длиной только в 2–3 μm . Некоторые

Таблица 2. Параметры пиков термолюминесценции на экспериментальных кривых свечения реакторных порошков

Полимер	Температурное положение низкотемпературного пика, К	Температурное положение высокотемпературного пика, К	Отношение площадей высокотемпературного и низкотемпературного пиков
ПЭ-385	123	244	0.64
ПЭ-449	115	253	0.59
ПЭ-550	123	245	1.587

из них даже разорваны, что свидетельствует о том, перестройка ламеллярной структуры происходила под действием значительных растягивающих усилий.

Фибриллы в реакторных порошках СВМПЭ уже наблюдались ранее другими авторами [10,11]. Одной из причин их образования считают дефрагментацию катализатора, которая происходит при слишком быстром увеличении полимерной массы и сопровождается пластической деформацией уже закристаллизованного полимера с перестройкой исходной структуры в фибриллярную.

Дефрагментации способствует более высокая температура полимеризации, повышенное давление мономера, больший размер частиц катализатора, повышенное содержание сокатализатора и т.п. Очевидно, что разрушение катализатора происходит наиболее интенсивно при синтезе „плохого“ порошка ПЭ-385 — из-за использования наиболее крупных частиц катализатора, высокого содержания сокатализатора и высокой температуры синтеза (табл. 1), в результате чего наблюдаются разрушение ламеллярной структуры и образование длинных тонких фибрилл.

Дефрагментация катализатора происходит и при синтезе двух других реакторных порошков. Однако в наименьшей степени она проявляется в „хорошем“ реакторном порошке ПЭ-550, в котором деформация ламеллярной структуры приводит к образованию наиболее коротких и толстых фибрилл.

По-видимому, большое количество фибриллярных элементов структуры с островками неперестроившихся ламеллярных образований будет препятствовать одновременному и однородному растворению частиц, т.е. переходу каждой индивидуальной молекулы ПЭ в состояние статистического клубка в растворе и последующему образованию трехмерной сетки зацеплений из взаимопроникающих клубков. Именно это и обеспечивает в конечном итоге образование однородного прядильного раствора.

Однако с помощью сканирующей электронной микроскопии можно получить представление только о морфологии реакторных порошков, но не об упаковке молекулярных сегментов на поверхности насцентных частиц.

Информацию о молекулярной динамике поверхности мы извлекали из анализа кривых свечения, полученных методом термолюминесценции [8,9]. Следует отметить, что исследование люминесцентного свечения порошков

СВМПЭ проводилось и в других работах [12,13], однако в качестве возбуждающего источника в этих работах использовалось высокоэнергетическое γ -излучение, обладающее большой проникающей способностью, что позволяло получить информацию о молекулярной динамике всего объема полимера, а не поверхностного слоя, который представляет для нас интерес. В настоящей работе для возбуждения люминесцентного свечения использовалась низкотемпературная маломощная плазма аргона, которая возбуждает свечение только в ультратонких поверхностных слоях полимера, не превышающих по толщине 300–400 нм. К тому же модифицирующее воздействие такого источника на образец минимально [7].

На рис. 4 приведены кривые свечения порошков ПЭ-385, ПЭ-449 и ПЭ-550. На всех кривых наблюдаются два хорошо разрешенных максимума свечения. Первое, что бросается в глаза при сравнении кривых, это различие в соотношениях интенсивностей низкотемпературного и высокотемпературного пиков. В табл. 2 приведены температурные положения пиков, наблюдаемых на кривых свечения исследованных образцов, и соотношение площадей под ними. Интересно, что температурные положения разрешенных пиков совпадают у „плохого“ порошка ПЭ-385 и „хорошего“ порошка ПЭ-550 (который лучше всех „желируется“ и тянется), но площадь высокотемпературного пика у ПЭ-550 намного превышает площадь низкотемпературного пика, в то время как в у ПЭ-385 наблюдается обратная картина.

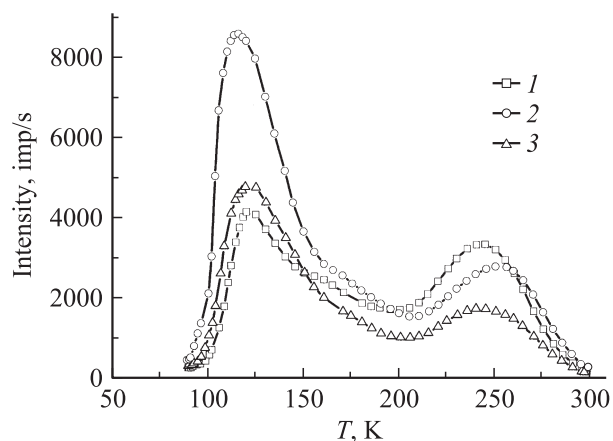


Рис. 4. Кривые свечения порошков ПЭ-550 (1), ПЭ-449 (2), ПЭ-385 (3). Возбуждение в течение 1 с плазмой тлеющего разряда в аргоне при давлении 13.3 Па, нагрев 10 К/мин.

Каково же происхождение этих термолюминесцентных пиков? Ранее было показано, что разгорание люминесценции, наблюдаемое в отдельных температурных областях, совпадает с релаксационными переходами в материале, регистрируемыми другими методами [13]. В процессе релаксационных переходов происходит разрушение электронных ловушек тепловым движением и высвобождение из них „пойманных“ электронов. Освобожденные электроны мигрируют вдоль цепи, пока не рекомбинируют с родительским или иным противополоном, что приводит к возбуждению молекулы и испусканию кванта света при ее возврате на основной энергетический уровень.

Известно, что низкотемпературные пики в ПЭ в области 120–130 К соответствуют размораживанию торсионных колебаний участков цепей в масштабе двух-трех мономерных единиц, локализованных вблизи дефектов в кристаллитах или в неупорядоченных областях [13,14]. Релаксационные переходы в области температур 150–170 К относят к квазинезависимому движению сегментов молекул (порядка десятка мономерных единиц), сравнимых в полиэтилене с сегментом Куна (β -релаксация) [15], а переходы в области 240–270 К соответствуют уже кооперативному движению таких участков (α -релаксация) [13–15]. Это позволяет предположить, что в приповерхностных слоях насцентных частиц реакторного порошка ПЭ-550 имеется относительно больше сегментов молекул, участвующих при нагреве в квазинезависимом и в кооперативном движениях, чем в порошках ПЭ-385 и ПЭ-449.

Сложный характер кривых свечения исследуемых порошков 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. Однако мы рискнули провести такое разложение, руководствуясь рядом соображений. Во-первых, в работах [14,16,17] было сделано предположение, что в неполярных полимерах, каким является ПЭ, электронные ловушки находятся в аморфных областях полимера. Во-вторых, в работе [15], посвященной исследованию строения межламеллярных аморфных прослоек в полиэтилене высокой плотности (ПЭВП), при использовании целого комплекса структурных методов (рентгеноструктурный анализ в малых и больших углах, ядерный магнитный резонанс и дифференциальная сканирующая калоримет-

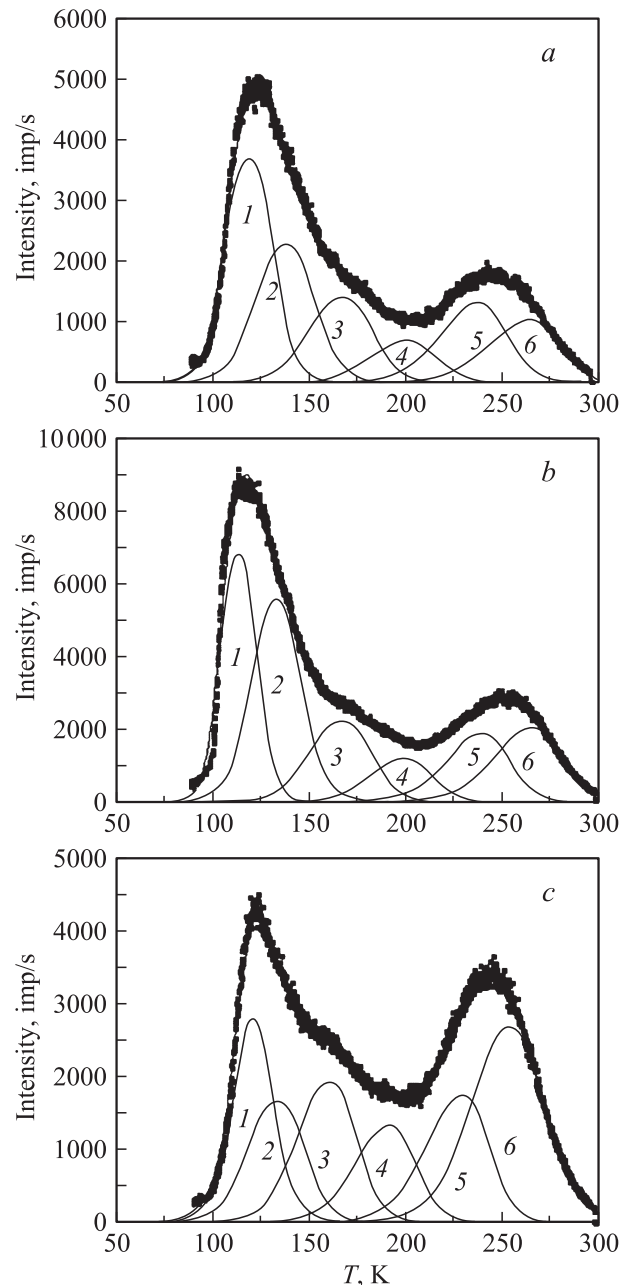


Рис. 5. Разложение кривых свечения реакторных порошков ПЭ-385 (а), ПЭ-449 (b) и ПЭ-550 (c) на элементарные пики при помощи программы РЕАКFIT.

рия) была предложена модель строения межламеллярных областей, включающая в себя проходные молекулы разной степени свернутости, свободные и регулярные петли, а также концы молекул. Был дан количественный анализ этих составляющих. При учете этой модели в опубликованной нами ранее работе по исследованию ПЭВП с ламеллярной структурой было произведено разложение кривых свечения от пленок ПЭВП, закристаллизованных из расплава, на четыре элементарных пика и получены разумные оценки длин кинетических единиц движения, подвижность которых разморажива-

Таблица 3. Температурное положение элементарных пиков T , энергии активации релаксационных переходов E , рассчитанные по формуле (2), число мономерных звеньев в кинетической единице движения и длина кинетических единиц движения

Образцы реакторных порошков СВМПЭ	Номер пика в разложении экспериментальных кривых свечения	T , К	E , kJ/mol	Число мономерных звеньев N	Длина кинетической единицы движения, нм,
ПЭ-550	1	121	9.8	3.3	0.6
	2	133	9.2	3.1	0.6
	3	159	13.2	4.7	0.9
	4	190	18.7	6.7	1.3
	5	228	27.1	—	—
	6	253	27.6	—	—
ПЭ-449	1	114	7.9	2.7	0.7
	2	133	8.9	3.1	0.8
	3	166	10.5	3.6	0.9
	4	198	14.7	5.2	1.3
	5	238	24.6	—	—
	6	264	30.3	—	—
ПЭ-385	1	119	8.7	3.0	0.7
	2	138	9.28	3.1	0.78
	3	166	11.8	4.1	1.0
	4	199	18.1	6.4	1.6
	5	236	25.4	—	—
	6	262	29.5	—	—

лась в соответствующих релаксационных переходах [9]. В исследуемых нами реакторных порошках СВМПЭ мы наблюдаем, однако, сосуществование ламеллярной и фибриллярной структур. Есть все основания предполагать, что эти фибриллы по своему строению похожи на фибриллы, получаемые при ориентационной вытяжке полимеров, т.е. состоят из чередующихся кристаллических и аморфных областей. При этом конформационный состав внутрифибриллярных аморфных областей, по всей видимости, отличается от строения межламеллярных неупорядоченных промежутков. Поэтому можно сделать предположение, что внутри фибрилл находятся электронные ловушки, молекулярное строение которых отличается от тех, которые находятся в межламеллярном пространстве, из чего следует, что мы не можем ограничиться при разложении только четырьмя пиками, как мы это сделали при анализе кривых свечения закристаллизованных из расплава пленок.

Наконец, из данных механической спектроскопии следует, что в анализируемом нами температурном диапазоне в ПЭВП реализуется по крайней мере пять релаксационных переходов [18–21]

Исходя из изложенного выше мы провели разложение полученных нами кривых свечения на шесть пиков (рис. 5), предполагая, что четыре пика разложения соотносятся с электронными ловушками, находящимися в межламеллярном пространстве, а два других элементарных пика — с электронными ловушками, расположенными во внутрифибриллярной области, поскольку конформационный набор молекулярных сегментов там,

несомненно, беднее. Разложение экспериментальных кривых осуществляли с помощью программы REAKFIT, используя для подгонки двойную асимметричную сигмоидную функцию, с помощью которой могла быть учтена асимметрия элементарных термолюминесцентных пиков [22,23].

Из анализа профилей элементарных максимумов на кривой свечения были найдены энергии активации соответствующих релаксационных переходов E . Как известно, энергию активации релаксационных переходов по наблюдаемым термолюминесцентным пикам можно рассчитывать разными способами, например, используя различные скорости разогрева. В этом случае энергия активации рассчитывается по формуле

$$\beta E / K T_{\max}^2 = S e^{-E / K T_{\max}}, \quad (1)$$

где β — скорость разогрева образца, T_{\max} — температура максимума на кривой свечения, k — постоянная Больцмана, а S — частотный фактор [24], или по приближенному соотношению [25]

$$E = \frac{k T_m^2}{T' - T_m}, \quad (2)$$

где T_m — температура максимума на кривой свечения, T' — температура в точке на высокотемпературной стороне пика, где интенсивность свечения в 2 раза меньше интенсивности свечения в максимуме.

Поскольку в нанолюминографе было возможно проводить измерения только при одной скорости разогрева

образца, для расчета энергии активации использовали формулу (2). Кроме того, известна эмпирическая формула, полученная Берштейном и Егоровым для низкотемпературных релаксационных переходов, в которых еще не реализуется кооперативный характер движения молекулярных сегментов,

$$E \approx (0.3 \pm 0.05)E_c \cdot N + B. \quad (3)$$

Здесь E — энергия активации перехода в кJ на 1 mol кинетических единиц, E_c — энергия когезии (энергия межмолекулярного взаимодействия, отнесенная к молю мономерного звена), равная 9 кJ/mol, N — число мономерных звеньев в кинетических единицах, B — барьер внутреннего вращения в гибких цепях, равный 0.65 kcal/mol [26]. По формуле (3) рассчитывали число мономерных звеньев (CH_2-CH_2) в кинетических единицах движения, подвижность которых размораживается в соответствующих релаксационных переходах [27]. Температуры „элементарных“ пиков в разложении и рассчитанные для них энергии активации и размеры кинетических единиц движения приведены в табл. 3.

Для более высокотемпературных пиков, локализованных в области температур 200–260 К, приведенная выше формула неприменима, так как в ПЭ это уже область стеклования, т. е. область, в которой происходит кооперативное, а не квазинезависимое сегментальное движение [13,18,19].

Возникает вопрос: в каких участках структуры локализованы различные единицы движения и как характеристики структуры связаны с процессами растворения реакторных порошков и гелеобразованием в растворах.

Короткие кинетические единицы движения, по-видимому, локализованы на проходных молекулах с большой степенью свернутости, а более длинные — на сегментах молекул с меньшей степенью свернутости, поскольку движение последних размораживается при более высоких температурах.

Однако в настоящее время решить вопрос о том, в каких неупорядоченных областях сосредоточено большинство наиболее протяженных сегментов, а в каких — большинство коротких единиц (в межламеллярных или во внутрифибриллярных участках), не представляется возможным. Принимая во внимание, что линейные размеры межламеллярных промежутков в реакторных порошках (по оценкам просвечивающей электронной микроскопии и данным рентгеноструктурного анализа) равны примерно 3–4 nm, даже самые длинные кинетические единицы (с длиной около 1 nm) вполне могут быть там расположены. Могут ли они быть локализованы во внутрифибриллярных неупорядоченных областях, неясно. Количество оценок внутренней структуры фибриллярных тяжей, имеющих в реакторных порошках, пока нет. В то же время их внутренняя структура может быть различной, поскольку на процесс дефрагментации частиц катализатора под действием растущей полимерной массы влияет много различных факторов, о которых мы писали выше.

Таблица 4. Площадь элементарного пика свечения, отнесенная к площади всей кривой свечения

Номер пика	ПЭ-550	ПЭ-449	ПЭ-385
1	0.16	0.25	0.29
2	0.13	0.28	0.22
3	0.16	0.14	0.15
4	0.12	0.7	0.7
5	0.16	0.12	0.15
6	0.27	0.14	0.12

Следует отметить, что разложение экспериментальных пиков на составляющие позволило выявить различие в процессах стеклования, протекающих в исследуемых порошках. Так, например, температуры обоих пиков в температурной области α -переходов оказались самыми низкими у „хорошего“ порошка ПЭ-550 по сравнению с температурами α -переходов в ПЭ-449 и ПЭ-385 (табл. 3). Смещение этих пиков в сторону больших температур у этих порошков может быть свидетельством существования в них напряжений.

Представляется важным оценить процентное содержание электронных ловушек, образованных кинетическими единицами движения различной длины в исследованных порошках, размораживание которых при нагреве приводило к разгоранию термолюминесценции. Для сравнительной оценки числа электронных ловушек, образованных молекулярными сегментами различной длины, была рассчитана площадь каждого элементарного пика в процентном отношении к площади всей кривой свечения. Результаты расчета приведены в табл. 4.

Видно, что количество по-разному устроенных ловушек в порошках неодинаково. В реакторном порошке ПЭ-550 (который растворяется с образованием „хорошего“ раствора) ловушек, разрушение которых происходит при наибольшей температуре расстекловывания полимера, в 1.93 раза больше, чем в порошке ПЭ-449, и в 2.25 раз больше, чем в самом „плохом“ порошке ПЭ-385. К тому же элементы структуры, образующие ловушки, которые размораживаются при высокой температуре, составляют почти 30% в порошке ПЭ-550, в то время как в порошках ПЭ-449 и ПЭ-385 их всего 14 и 12% соответственно. В этих порошках, напротив, площади первых двух низкотемпературных пиков, соответствующих размораживанию подвижности 2–3 мономерных единиц, локализованных, вероятно, на сегментах проходных молекул с большой степенью свернутости, в 1.6–1.8 раз больше, чем в ПЭ-550.

Из анализа всех приведенных выше данных можно заключить, что более регулярная структура реакторных порошков СВМПЭ (большее количество проходных прямых молекул и меньшее содержание проходных молекул с большой степенью свернутости) обеспечивает наилучшую возможность получения однородного прядильного раствора, оптимального гелеобразования и последующей ориентационной вытяжки.

4. Заключение

Исследование трех реакторных порошков СВМПЭ, синтезированных на различных нанесенных титан-магниевого катализаторах в разных условиях и обладающих разной способностью к получению высокопрочных и высокомодульных волокон, показало, что указанные порошки имеют похожую морфологию. Они состоят из кластеров ламеллярных образований, соединенных между собой фибриллярными элементами структуры. Однако размеры кластеров ламелей, их связанность фибриллами, протяженность фибрилл и их диаметр различны. Наибольшее количество фибрилл, многие из которых разорваны, наблюдается в порошке ПЭ-385, из которого не образуются однородный раствор и соответственно высокопрочные волокна.

Анализ кривых свечения поверхности насцентных частиц, возбужденных при 77 К малоэнергетической низкотемпературной плазмой тлеющего разряда в аргоне, позволил выявить разницу в тонком строении поверхности реакторных порошков.

Найдено, что относительное содержание коротких кинетических единиц движения, подвижность которых размораживается в температурной области до 160–170 К, заметно выше у порошков, непригодных для использования в гель-технологии; а содержание кинетических единиц движения, вовлекаемых в тепловое движение при температуре до 200 К, мало различается у исследованных реакторных порошков. В то же время в аморфных участках порошка ПЭ-550, из которого получались хороший однородный раствор, хороший гель и соответственно высокоориентированные волокна с высокими механическими характеристиками, находится относительно большее количество сегментов молекул, участвующих при нагревании в кооперативном сегментальном движении. Высказано предположение, что структура аморфных областей в „хорошем“ порошке наиболее упорядочена, что положительным образом сказывается на процессе растворения насцентных частиц.

Список литературы

- [1] P. Smith, P.I. Lemstra. *Colloid. Polym. Sci.* **258**, 891 (1980).
- [2] P. Smith, P.I. Lemstra, H.G. Booij. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **19**, 877 (1981).
- [3] D.V. Bordeaux. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **11**, 1285 (1973).
- [4] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел.* Наука, М. (1974). 560 с.
- [5] Y. Termonia, P. Smith. *Macromolecules* **20**, 835 (1987).
- [6] Y. Termonia, P. Meakin, P. Smith. *Macromolecules* **18**, 2246 (1985).
- [7] А.А. Калачев, Н.М. Блащенко, Ю.П. Иванов, А.Л. Мясников, Л.П. Мясникова, В.Л. Ковальский. Патент РФ № 2112650 (2003).
- [8] А.А. Калачев, Н.М. Блащенко, Ю.П. Иванов, В.А. Марихин, А.Л. Мясников, Л.П. Мясникова. *Измер. техника* **8**, 28 (2005).
- [9] L.P. Myasnikova, N. Blashenkov, Yu.M. Boiko, E.M. Ivan'kova, A.A. Klachev, D.V. Lebedev, V.A. Marikhin, E.I. Radovanova. *Macromol. Symp.* **242**, 182 (2006).
- [10] А.А. Баулин, А.Я. Гольдман, А.Б. Фрейдин, В.И. Селихова, Ю.А. Зубов, С.С. Иванчев. *Высокомолекуляр. соединения Б* **24**, 323 (1982).
- [11] A. Keller, E.M. Willmouth. *Makromol. Chem.* **121**, 42 (1969).
- [12] В.А. Аулов, С.В. Макаров, И.О. Кучкина, А.А. Пантюхин, Е.Л. Акопян, А.Н. Озерин, Н.Ф. Бакеев. *Высокомолекуляр. соединения А* **43**, 1766 (2001).
- [13] И.В. Кулешов, В.Г. Никольский. *Радиотермолюминесценция полимеров.* Химия, М. (1991). 124 с.
- [14] L. Zlatkevich. *Radiothermoluminescence and transitions in polymers.* Springer-Verlag, N.Y. (1987). Ch. 3, 4.
- [15] В.А. Берштейн, В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Высокомолекуляр. соединения А* **27**, 771 (1985).
- [16] В.А. Закревский, В.А. Пахотин. *Высокомолекуляр. соединения А* **23**, 658 (1981).
- [17] R.N. Patridge. *J. Polym. Sci. A* **3**, 2817 (1965).
- [18] Г.М. Бартенев, Н.И. Шут, А.В. Касперский. *Высокомолекуляр. соединения Б* **30**, 328 (1988).
- [19] Г.М. Бартенев, Р.М. Алигулиев, Д.М. Хитеева. *Высокомолекуляр. соединения А* **23**, 2003 (1981).
- [20] J. Bousted. *J. Polym. Sci. A* **28**, 143 (1970).
- [21] Л.А. Осинцева, Л.Ю. Златкевич, М.Б. Константинопольская. *Высокомолекуляр. соединения А* **16**, 340 (1974).
- [22] Ч.Б. Лущик. *ДАН СССР* **10**, 641 (1955).
- [23] В.В. Сердюк, Ю.Ф. Ваксман. *Люминесценция полупроводников.* Высш. шк., Одесса (1988).
- [24] W. Hoogekstraaten. *Philips Res. Rep.* **13**, 515 (1958).
- [25] L.J. Grossweiner. *J. Appl. Phys.* **24**, 1306 (1953).
- [26] J.O. Raily. *J. Appl. Phys.* **48**, 4043 (1977).
- [27] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров.* Химия, Л. (1990).