

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Межеумов Игорь Николаевич

**ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ИХ
СПОСОБНОСТЬ К МОНОЛИТИЗАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕМУ
ОРИЕНТАЦИОННОМУ ВЫТЯГИВАНИЮ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Пахомов Павел Михайлович

Тверь – 2019

.....	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ)	13
1.2. Процесс полимеризация этилена на нанесенных комплексных металлоорганических катализаторах Циглера-Натта	15
1.3. Молекулярное и надмолекулярное строение СВМПЭ	21
1.4. Морфология реакторных порошков СВМПЭ	27
1.5. Методы переработка СВМПЭ	29
1.6. Получение высокопрочных волокон СВМПЭ методом гель-формования	32
1.7. Получение высокомодульных высокопрочных пленочных нитей из СВМПЭ по безрастворному методу	40
1.8. Области практического использования высокопрочных волокон СВМПЭ	44
Заключение	
Глава 2. Объекты и экспериментальные методы исследования	56
2.1. Объекты исследования	56
2.1.1. Реакторные порошки СВМПЭ	56
2.1.2. Таблетки компактизованных РП СВМПЭ	58
2.1.3. Монолитные пленки СВМПЭ	59
2.1.4. Пленочные нити с различной кратностью ориентационного вытягивания	59
2.2. Экспериментальные методы исследования	60
2.2.1. Оптическая микроскопия	60
2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия	61
2.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия	61
2.2.4. ИК спектроскопия	62
2.2.5. Рентгеноструктурный анализ	63
2.2.6. Механические испытания пленочных образцов	64

2.2.7. Определение насыпной плотности РП СВМПЭ	65
2.2.8. Определение характеристической вязкости и молекулярной массы СВМПЭ	65
Глава 3. Структурный аспект твердофазного формования СВМПЭ	67
3.1. Подбор РП СВМПЭ с оптимальной морфологией для твердофазного формования	69
3.1.1. Анализ РП СВМПЭ методом оптической микроскопии	69
3.1.2. Анализ РП СВМПЭ методом сканирующей электронной микроскопии	71
3.2. Структурные перестройки при компактизации РП СВМПЭ	73
3.2.1. Влияние продолжительности компактизации на характер кривой сжатия	75
3.2.2. Влияние ММ РП СВМПЭ на характер кривой сжатия	75
3.2.3. Влияние времени релаксации на характер кривой сжатия	77
3.2.4. Влияние морфологии РП СВМПЭ на протекание его компактизации	78
3.3. Получение монолитных пленок из компактизованных РП СВМПЭ	79
3.3.1. Исследование монолитизации РП СВМПЭ методом сканирующей электронной микроскопии	79
3.3.2. Исследование процесса монолитизации РП СВМПЭ методом ИК спектроскопии	81
3.3.3. ИК спектроскопический метод оценки качества монолитных пленок СВМПЭ	82
3.3.4. Исследование процесса монолитизации РП СВМПЭ при различных температурах методом дифференциальной сканирующей калориметрии	86
3.4. Ориентационное вытягивание монолитных пленок СВМПЭ	87
3.4.1. Исследование влияния закалки на морфологию пленочных нитей	91
3.4.2. Исследование ориентационного вытягивания и закалки нити методом рентгеноструктурного анализа	94

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	97
БЛАГОДАРНОСТЬ	98
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертации. В настоящее время, особенно в условиях проведения крупномасштабных работ в Арктике и необходимости создания материалов двойного назначения, высокими темпами растет потребность в крупнотоннажном производстве высокопрочных волокон и композитов на их основе из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, в первую очередь, упруго-прочностными свойствами и низкой температурой стеклования. В России (ВНИИСВ, г. Тверь) уже запущено опытно-промышленное производство высокопрочного волокна из СВМПЭ с прочностью до 4 ГПа из СВМПЭ по методу гель-формования [1]. Основным недостатком этого метода связан с низкой экологической и противопожарной безопасностью из-за необходимости использования в технологическом процессе растворителя. С другой стороны, из-за высокой вязкости расплава не удастся сформовать волокна и непосредственно из расплава СВМПЭ. В связи с этим актуальной проблемой является поиск и разработка новых методов получения сверхвысокопрочных материалов (волокон и пленок) из СВМПЭ. В качестве перспективного метода, лишенного вышеуказанных недостатков, может служить метод твердофазного формования СВМПЭ [2-7], включающий последовательное проведение стадий компактизации, монолитизации реакторных порошков (РП) СВМПЭ и последующей ориентационной вытяжки монолитных пленок [1,8]. Таким образом, в ходе первых двух стадий компактизации и монолитизации РП должны получаться монолитные пленки, являющиеся прекурсорами для их последующего ориентационного вытягивания. От исходной морфологии РП, а также условий приготовления прекурсоров (в первую очередь, температура, давление и время воздействия) будет существенно зависеть их качество, следовательно, и конечные упруго-прочностные свойства ориентированных пленок. Кроме того, вследствие высокого разнообразия морфологий РП СВМПЭ, получение прекурсоров для

твердофазного формования возможно не для всех РП [9]. На сегодняшний день, несмотря на большое число исследований по этому вопросу, нет единого мнения какие факторы являются определяющими для успешного проведения процесса твердофазного формования РП СВМПЭ: условия синтеза СВМПЭ, размер частиц РП, форма и внутренняя структура частиц, и др. [1]. До конца не выяснены механизмы компактизации и монолитизации РП.

Следует отметить, что в лабораторных условиях методом твердофазного формования удалось получить пленочные нити с прочностью 6 ГПа и модулем упругости 220 ГПа [4], а на пилотной установке [6] с прочностью 2,5 ГПа и модулем 130 ГПа. Таким образом, возможность и перспективность метода твердофазного формования для создания промышленного производства сверхвысокопрочных нитей из СВМПЭ не вызывает сомнений. Несмотря на то что приоритет в патентовании этого метода относится к 1988 г. [7], промышленное производство высокопрочных высокомодульных волокон из РП СВМПЭ с указанными выше механическими характеристиками отсутствует. По-видимому, основными препятствиями являются сложность осуществления непрерывного технологического процесса и интенсивное протекание процессов термомеханической деструкции при переработке СВМПЭ промышленными методами: спекание, горячее прессование и плунжерная экструзия. Этот факт обуславливает необходимость детального изучения строения и свойств СВМПЭ на различных стадиях твердофазного формования, начиная от анализа морфологии исходных РП и кончая характеристикой структуры и упруго-прочностных свойств готовой пленочной нити.

Степень разработанности темы диссертации. Процессы, используемые в методе твердофазного формования СВМПЭ, исследовались ранее с использованием методов; оптических, рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Вместе с тем, механизмы процессов структурных преобразований СВМПЭ от РП до монолитных пленок, как и возможности метода ИК-спектроскопии для

анализа свойств пленочных материалов из СВМПЭ исследованы в гораздо меньшей степени.

Объекты исследования. Объектами исследования являлись РП СВМПЭ с средневязкостной молекулярной массой (ММ) = $1,26-6,31 \cdot 10^6$ г/моль, синтезированные в условиях опытной установки ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим» с применением нанесенных титан-магниевого катализаторов ИКТ-8-20, разработанных Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Этот катализатор используют для получения РП СВМПЭ различных марок, отличающихся молекулярной массой, размером и пористостью частиц, их надмолекулярной структурой. РП подбирали таким образом, чтобы охватить как широкий диапазон изменений ММ, так и различную способность к получению высокопрочных материалов из СВМПЭ.

При проведении компактизации РП СВМПЭ в качестве объектов исследования служили таблетки, полученные прессованием ряда РП при комнатной температуре, различных приложенных давлений в интервале 20–700 МПа и различной длительности процесса.

При проведении монолитизации таблеток СВМПЭ в качестве объектов исследования служили монолитные пленки, полученные в специально созданных обогреваемых пресс-формах с диаметром пуансона 30 и 55 мм.

При проведении ориентационного вытягивания объектами исследования служили пленочные нити СВМПЭ, полученные растяжением при разных температурах на разрывной машине TIRAtest-2000 (ГДР), оборудованной термокамерой, двухсторонних «лопаток» с размером рабочей части $10 \times 3 \times 0,35$ мм вырубленных из монолитных пленок СВМПЭ толщиной $\approx 0,35$ мм с помощью прессы и штампа.

Основным предметом исследования является установление связи между структурными преобразованиями, происходящими в процессах синтеза и твердофазного формования СВМПЭ, и свойствами получаемых образцов.

Целью работы является комплексное изучение строения и свойств СВМПЭ на различных стадиях твердофазного формования.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

1. Выявление оптимальной морфологии РП СВМПЭ, полученных на нанесенном титан-магниево катализаторе Циглера-Натта, позволяющей производить наиболее прочную пленочную нить. Установление оптимальных параметров синтеза для создания такой морфологии в РП СВМПЭ.
2. Изучение механизма компактизации РП СВМПЭ в условиях комнатной температуры и определение оптимальных условий для компактизации РП в таблетки.
3. Установление влияния температуры, времени и приложенного давления на качество получаемых монолитных пленок, являющихся прекурсорами для создания высокопрочной пленочной нити.
4. Выяснение влияния температуры и кратности ориентационного вытягивания пленок СВМПЭ на их структуру и механические свойства. Изучение влияния закалки ориентированных пленок на их упруго-прочностные свойства.

Научная новизна работы.

В результате проведенных исследований были получены следующие новые результаты:

1. Установлена морфология частиц РП СВМПЭ, оптимальная для изготовления на их основе высокопрочной пленочной нити. Определены тип и условия синтеза РП СВМПЭ с оптимальной морфологией для получения пленочной нити с наиболее высокими упруго-прочностными свойствами.
2. Выяснен механизм компактизации РП СВМПЭ, заключающийся в уменьшении свободного объема между частицами РП и их сплющивании. Максимальная степень деформации сжатия Θ при минимальной деструкции РП достигается в узком диапазоне приложенного давления 120-150 МПа и

продолжительности сдвливания 15 минут, что соответствует завершению процесса компактизации.

3. Показано, что оптимальными условиями для проведения процесса монолитизации компактизованных таблеток из РП СВМПЭ можно считать температурный интервал 130-140 °С при давлении 30 МПа и времени 30 мин.

4. Впервые предложен ИК спектроскопический метод оценки качества монолитизованных пленок СВМПЭ, заключающийся в идентификации пустот между деформированными частицами РП в пленке путем анализа упруго рассеянного света от образца.

5. Определена оптимальная температура ориентационной вытяжки монолитных пленок СВМПЭ, составляющая 135 °С. Впервые установлено влияние закалки ориентированной пленки на существенное возрастание ее упруго-прочностных характеристик, обусловленное медленными релаксационными процессами в макромолекулах СВМПЭ, по сравнению с обычным полиэтиленом.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты диссертационной работы определяют оптимальную морфологию РП СВМПЭ и оптимальные условия их переработки в высокопрочную пленочную нить. Выяснение морфологии РП и установление связи между строением и свойствами прекурсоров и пленочной нити из СВМПЭ необходимо для понимания закономерностей и механизмов структурных изменений, происходящих в РП при их последовательной компактизации и монолитизации, а также последующем ориентационном вытягивании монолитных пленок. Установленные в работе закономерности и механизмы структурных изменений в РП СВМПЭ при их компактизации и монолитизации и последующей ориентационной вытяжке важно учитывать при разработке технологии создания высокопрочной пленочной нити СВМПЭ по методу твердофазного формования.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена комплексным использованием в экспериментах

надежных физико-химических методов и их согласованностью с имеющимися литературными данными. Основные результаты и выводы работы подтверждаются при использовании альтернативных инструментальных методик. Полученные в диссертации результаты опубликованы в центральной печати и докладывались на международных и российских конференциях.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертационной работы получены лично автором. Постановка задач и выбор методик исследований осуществлялась совместно с научным руководителем и заведующей лабораторией спектроскопии ТвГУ. Автором лично проведены все экспериментальные работы по получению прекурсоров и их исследованию.

Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологии и техники РФ. Исследования по теме диссертационной работы выполнялись в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности Минобрнауки Российской Федерации (проекты № 3.1841.2011; № 4.1325.2014/К и № 4.5508.2017/БЧ) на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и библиографического списка, включающего 164 наименования. Материал изложен на 115 страницах и проиллюстрирован 39 рисунками и 13 таблицами.

Апробация работы. Основные результаты и выводы, приведённые в диссертации, доложены на следующих международных и российских конференциях: IV научной конференции армянского химического общества (с международным участием) «Достижения и проблемы» (Ереван-Ванадзор, октябрь 2014); XXV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, апрель 2015); Всероссийской научно-практической конференции «Волокна и композиты-2015» (Плес, сентябрь 2015); III Международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии

полимерных материалов» (Санкт-Петербург, ноябрь 2015); XXII Петербургских чтениях по проблемам прочности, посвященных 110-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова и 85-летию со дня рождения профессора В.А. Лихачева (Санкт-Петербург, апрель 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, сентябрь 2016); Научных чтениях им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, сентябрь 2018); IX Международной конференции РХО имени Д. И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (Москва, октябрь 2018).

Разработка представлялась на региональных и международных выставках. По результатам представления разработки на Международном Салоне изобретений и инновационных технологий «Архимед-2019» была получена серебряная медаль Салона.

Публикации. По результатам исследования автором работы опубликовано 19 научных работ: 6 – в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ; 11 в других изданиях, трудах и тезисах докладов научных конференций; 1 патент на изобретения, 1 заявка на изобретение.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Тип катализатора и условия синтеза, влияющие на морфологию РП СВМПЭ.
2. Оптимальная морфология РП для получения высокопрочных пленочных нитей.
3. Механизм компактизации РП СВМПЭ, заключающийся в изменении свободного объема между частицами РП и их сплющивании.
3. Способ изготовления монолитных пленок (прекурсоров) из РП СВМПЭ для получения высокопрочных пленочных нитей.
5. ИК-спектроскопический способ контроля качества монолитных пленок.
6. Параметры и режимы ориентационной вытяжки для получения высокопрочных пленок.

7. Использование закалки ориентированной пленки для повышения ее упруго-прочностных характеристик из-за медленных релаксационных и диффузионных процессов в полимере.

Автор выражает признательность своему научному руководителю П.М. Пахомову, С.Д. Хижняк, В.А. Герасину, а также А.И. Ивановой и М.А. Гусевой, которые непосредственно участвовали в некоторых исследованиях по теме диссертации, а также В.П. Галицину за ряд ценных замечаний и пожеланий, которые были учтены при подготовке главы 1 работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен(СВМПЭ)

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), именуемый также Ultra-High-Molecular-Weight polyethylene (UHMWPE), является термопластичным полиэтиленом низкого давления. СВМПЭ состоит из длинных цепей молекул и отличается высокой от 1 до 10 миллионов молекулярной массой [1]. Длинные цепочки способствуют укреплению межмолекулярных взаимодействий. внутри полимера, что позволяет эффективно передавать нагрузку за счет ее распределения по всему сечению образца. По жесткости и ударной прочности СВМПЭ превосходит любой термопластичный полиэтилен, промышленное производство которого сейчас налажено.

Сверхвысокая молекулярная масса этого полимера определяет его уникальные физико-механические свойства, резко отличающие его от всех других марок полиэтилена. Это:

- повышенная жесткость и исключительно высокая ударная прочность;
- повышенное сопротивление к абразивному воздействию - высокая износостойкость;
- низкий коэффициент трения, сравнимым с коэффициентом трения для фторопластов;
- высокая стойкость в агрессивных средах - коррозионная стойкость;
- возможность эксплуатации при низких температурах – высокая морозостойкостью и стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения;
- способность к волокнообразованию
- получение сверхпрочных нитей, превышающих по своим прочностным показателям нити из всех известных материалов.

Таким образом СВМПЭ является конструкционным полимерным материалом с уникальными физико-механическими свойствами для разнообразных областей применения, в том числе в экстремальных условиях.

Вышеперечисленные свойства позволяют широко использовать его в механизмах подверженных высокой степени истирания, таких как зубчатые колеса, втулки, направляющие, отбойники и пр. В химической промышленности СВМПЭ используется для футеровки емкостей, труб и т.п., а также в устройствах транспортировки абразивных и агрессивных материалов, таких как краны, вентили, задвижки и пр. В добывающей промышленности СВМПЭ используется для облицовки ковшей, кузовов, скатов, транспортерных лент, валов и пр.

Волокно из линейного СВМПЭ относится наряду с углеродным волокном и арамидом к группе сверхвысокопрочных волокон. Высокие прочность и стойкость к разрыву, при сравнительно низкой плотности и стоимости, делают нить из СВМПЭ одним из самых перспективных волоконных материалов.

В мировой практике преимущества СВМПЭ волокон уже широко реализованы в таких областях, как изготовление средств индивидуальной бронезащиты (СИБ), сетные орудия лова, канатно-веревочные изделия для грузоподъемного оборудования, буксировки (швартовки), спасательно-страховочных работ и др. Объем мирового производства волокон из СВМПЭ оценивается в 13-15 тыс. тонн.

В России рынок СВМПЭ нити пока ограничен. Дефицит предложения, длительное время складывающийся на мировом рынке, очень высокая цена (зачастую превышающая импортный арамид) – все это препятствует формированию стабильного спроса у отечественных потребителей. При достаточно широком спектре применения высокопрочного ПЭ волокна сформировавшийся и стабильно растущий спрос на него предъявляют только производители средств индивидуальной бронезащиты. На сегодняшний день снижение веса бронедежды – одна из важнейших задач разработчиков СИБ,

и полиэтиленовая броня (жесткая и мягкая) является пока единственным материалом, позволяющим добиться этого в жилетах до 3-го класса защиты. Кроме средств индивидуальной бронезащиты СВМПЭ нить в небольших объемах используется в отдельных сегментах рынка плетеных канатно-веревочных изделий. Наиболее широкое применение сверхпрочное полиэтиленовое волокно получило в производстве сетных материалов и канатов для последующего изготовления рыболовных тралов. Несмотря на текущий уровень потребления, рынок СВМПЭ волокон в России оценивается как перспективный. Основные перспективы связаны с такими потенциально емкими сегментами, как: промышленное рыболовство и спортивная рыбалка, СИБ, перчатки для защиты от порезов и некоторые другие виды плетеных веревочных изделий.

1.2. Процесс полимеризация этилена на нанесенных комплексных металлоорганических катализаторах Циглера-Натта

Требуемая для получения волоконных марок СВМПЭ молекулярная масса (ММ) полиэтилена $MM = 10^6 - 10^7$ г/моль достигается при использовании металлоорганических комплексных катализаторов Циглера-Натта [10-13], состоящих комплекс катализатора – в основном соединения переходного металла титана или ванадия и сокатализатора - алюминийорганических соединений (АОС). Образующийся биметаллический комплекс является активным центром (АЦ) за счет вхождения в его состав координированных производных переходного металла и алюминия с окружающими их лигандами [10,14]. Наличие в АЦ ионизированной σ -связи металл-углерод (Me-C) обеспечивает, при адсорбции этилена на поверхности катализатора, координацию этилена с органическим производным переходного металла и последующее внедрение по связи Me-C [15]. Величина энергия Me-C связи очень важна для осуществления процесса роста полимерной цепи так при сильной связи она может не раскрыться для встраивания мономера, а при слабой Me-C связи скорость ее распада будет выше, чем скорость внедрения

мономера. Это требует осуществления оптимизации энергии Me-C связи, достигаемую за счет использования различных алкилирующих агентов посредством ввода в состав катализаторов АОС [16], выполняющих также координирующую функцию в процессе роста полимерной цепочки. В свою очередь отсутствие АОС обуславливает чрезвычайно низкую активность каталитических систем, содержащих лишь производные переходного металла.

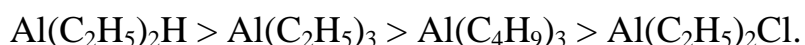
Рост цепи ПЭ на катализаторах Циглера-Натта включает две основные стадии: координацию этилена с АЦ и дальнейшее внедрение этилена по связи Me-C [14,17]. При этом двойная связь этилена выполняет функцию донора, а вакантная d-орбиталь переходного металла - акцептора электронов. Энергии двойной связи в этилене и связи Me-C в АЦ при этом понижаются, что обеспечивает легкое внедрение молекулы мономера и обеспечивает дальнейший рост полимерной цепочки. Показательно, что полимеризация этилена на катализаторах Циглера-Натта может осуществляться даже при комнатной температуре и давлении ниже атмосферного, а радикальная полимеризация этилена требует как повышенных температур 200-300 °С так и давлений 1000-3000 атм. Процесс роста полимерной цепи на металлоорганических комплексных катализаторах осуществляемый по координационно-анионному механизму [14,18-20], включающему как двухстадийный механизм роста цепи через внедрение и координацию мономера, так и нуклеофильное влияние со стороны отрицательно заряженного атома углерода на конце растущей цепи можно представить следующей схемой



где P_n^* – растущая цепь; АЦ – активный центр; М – молекула мономера; I, II – стадии координации и внедрения мономера, соответственно.

Рост полимерной цепи на АЦ происходит до обрыва. Как правило спонтанный обрыв цепи происходит при переходе атома водорода этиленового звена, находящегося в β -положении относительно переходного металла, от углерода к металлу, а также передача цепи на мономер и/или алюминийалкил [14,20]. Но так как скорость реакций обрыва полимерной цепи ММ ПЭ достигает нескольких миллионов, и может более чем на порядок превышать ММ ПЭ достигаемую в процессе радикальной полимеризации.

Синтез СВМПЭ может быть осуществлен на комплексных металлоорганических катализаторах различного состава и строения [10-15,17] зачастую определяемом способом изготовления каталитического комплекса. Для классической каталитической системы на основе АОС и $TiCl_4$ приготовление катализатора осуществляется смешением умеренно концентрированных растворов АОС и $TiCl_4$ в жидком углеводороде, например, н-гептане, и их последующему взаимодействию друг с другом в течение определенного времени при конкретной температуре [14] с образованием нерастворимого в н-гептане, что объясняется частичным восстановлением Ti^{4+} до Ti^{3+} , Ti^{2+} - и менее валентного состояния. Степень восстановления титана определяется восстанавливающей способностью АОС и уменьшается в следующей последовательности:



При этом активные центры сформированного комплекса всегда неоднородны, так как содержат переходный металл с разной степенью окисления и с различным лигандным окружением. Известно, что центрам с Ti^{4+} свойственны, вследствие высокой электрофильности сильно окисленного титана, частые β -гидридные переходы, вызывающие обрыв цепи, что обуславливает значительное количество низкомолекулярных фракций в образовавшемся ПЭ. В свою очередь АЦ, содержащие Ti^{3+} , напротив, обеспечивают получение высокомолекулярных фракций ПЭ. При использовании классических каталитических систем, что подтверждается анализом кривых молекулярно-массового распределения (ММР) [21-22],

формируются и функционируют по 3-4 типа АЦ с различным соотношением скоростей обрыва и роста макромолекулярных цепей. Полученный ПЭ характеризуется высокой полидисперсностью. Недостатком классических катализаторов является также их низкая активность, снижающаяся с увеличением степень восстановления титана, что существенно ограничивает области их практического применения.

В настоящее время для производства СВМПЭ применяют нанесенные катализаторы с активностью более чем на порядок превышающую классические [23]. Носителями выступают как пористые соединения магния ($MgCl_2$, MgO , $Mg(OH)_2$, $Mg(OR)_2$), так и аморфная двуокись кремния наряду с алюмосиликатами $Al_2O_3 \cdot aSiO_2$ [14,24]. Катализатор получают обработкой сорбцией на носителе соединений титана, обычно $TiCl_4$, или ванадия ($VOCl_3$, VCl_3 и др.) [25]. Со-катализатором служит обычно триэтил- или триизобутилалюминий (АОС). Установлено, что химическая природа носителя влияет на активность катализатора [26]. Так проведено сопоставление катализаторов, полученных на оксид магния и алюмосиликат. Показано, что активность катализатора, полученного нанесением $TiCl_4$ на MgO в 40 раз выше по сравнению с чистым $TiCl_4$, а при нанесении $TiCl_4$ алюмосиликат увеличение происходит только в 3-4 раза, несмотря на то, что удельная поверхность катализатора на алюмосиликат в 6-8 раз больше, чем при использовании в качестве носителя MgO . Это указывает на то, что MgO является не только носителем, увеличивающим площадь активной поверхности $TiCl_4$, но и принимает участие в функционировании катализатора. С помощью метода ЭПР установлено [26], что восстановление активного катализатора, содержащего Ti^{4+} в менее «активный» с Ti^{3+} происходит на катализаторе $TiCl_4/MgO-Al(C_2H_5)_3$ значительно медленнее, чем на катализаторе $TiCl_4/Al_2O_3 \cdot aSiO_2 - Al(C_2H_5)_3$. Это позволяет поддерживать стабильно высокую скорость полимеризации этилена на оксидмагниевого катализаторе в течение 4-5 часов. ММР синтезируемого СВМПЭ оказывается при этом достаточно узким ($M_w / M_n \leq 5$). Также с помощью метода обрыва

растущей цепи этанолом, меченым тритием в ОН-группе, показано [27], что для катализатора $TiCl_4/MgO$ содержащим 0,6 % титана, активными являются 21-23 % всех атомов титана, в то время как в классических катализаторах Циглера-Натта активны только 0,5-5,0 %. Однако при увеличении концентрации нанесенного на MgO титана с 0,6 до 2,75 % относительная мольная доля активного титана снижается примерно в три раза. По всей видимости [26,27] удельная поверхность MgO недостаточна для размещения 2,75 % титана, значительная часть которого «блокирована» по-видимому в порах носителя.

Таким образом активность нанесенных катализаторов определяется как их химической природой и составом, так и доступностью АЦ, зависящей, в свою очередь, от строения и удельной поверхности носителя. Большинство используемых носителей не являются инертной подложкой, а входят в состав каталитических комплексов в виде сложных лигандов, способствующих повышению реакционной способности АЦ.

Максимальную активность известные нанесенные титанмагниевые катализаторы [14,24] проявляют в суспензионном режиме полимеризации [28] при значении реакционной температуры ниже температуры растворения ПЭ в используемом углеводородном растворителе. Высокая активность катализатора в течение всего процесса синтеза достигается неизменностью его состава, оптимизацией параметров технологического процесса, качеством и точностью дозировки всех компонентов реакционной смеси [14]. Концентрация нанесенного катализатора в реакционной смеси не превышает десятых долей процента, что делает актуальным защиту АЦ от дезактивации даже малым количеством примесей. Защита АЦ от дезактивации обеспечивается обычно избыточным мольным отношением $Al:Ti$, величина которого варьируется для различных типов и концентраций нанесенных титанмагниевого катализаторов от 10 до 400.

При суспензионной полимеризации этилена [14,29-32] компоненты каталитической системы подаются дозаторами в аппарат предварительного

смешения или непосредственно в реактор. Туда же одновременно подается этилен и его растворитель - гептан. Готовый СВМПЭ выводится из реактора в виде суспензии и поступает на центрифугу, в которой происходит отжим компонентов каталитической системы и основного объема углеводородного растворителя, а затем поступает в вакуумную сушилку для окончательного освобождения от растворителя. Процесс полимеризации протекает при давлении этилена в реакторе 0,5-10,0 атм, температуре 30-90 °С при интенсивном перемешивании и охлаждении. При этих условиях степень превращения этилена достигает 98 %, а выход СВМПЭ в расчете на 1 г титана составляет 20-2000 кг. Повышение температуры полимеризации выше 90 °С приводит к уменьшению растворимости этилена в гептане и происходит соответствующее снижение скорости полимеризации. В то же время при давлениях этилена ≥ 3 атм скорость полимеризации растет с температурой до 80 °С. При этом высокие значения ММ ПЭ достигаются при пониженной температуре. Это объясняется тем, что энергия активации реакции обрыва цепей превышает энергию активации их роста [33]. Другие каналы регулирования ММ ПЭ такие как давление этилена в реакторе и концентрация АОС используются в меньшей степени.

Основными зарубежными производителями СВМПЭ являются Ticona (Германия), DSM (Голландия), Mitsui Petrochemical (Япония), Nippon Petrochemical (Япония), Honeywell (США). В России производство различных модификаций нанесенных титанмагниевого катализаторов, разработанных Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, организовано в ООО «Тинол» (г. Новосибирск). Установками по синтезу СВМПЭ располагают ОАО «Казаньоргсинтез» и ООО «Сибур-Томскнефтехим». Накопленный производителями опыт, позволяет не только направленно варьировать ММ ПЭ в диапазоне от 10^6 до 10^7 г/моль, но и регулировать морфологию РП СВМПЭ за счет изменения природы и состава твердой части катализатора, концентрации и соотношения компонентов каталитической системы, а также параметров технологического процесса.

1.3. Молекулярное и надмолекулярное строение СВМПЭ

Полимеры включающие одинаковые по своему химическому строению макромолекулы проявляют сильные различия в свойствах. Это различие обусловлено тем, что кроме взаимного расположения атомов в макромолекуле полимера – молекулярное строение (МС) на его свойства влияет взаимная упаковка и расположение макромолекул в объеме полимера – надмолекулярное строение (НМС).

Макромолекулы СВМПЭ, полученного с использованием нанесенных комплексных катализаторов Циглера-Натта, обладают линейным строением с исключительно низким количеством боковых ответвлений и двойных связей в составе полимерной цепи [34]. Так содержание метильных CH_3 групп и двойных $\text{C}=\text{C}$ связей на 1000 атомов углерода не превышает соответственно 1,0 и 0,05. Однако с ростом полимерной цепочки растет и степень их перепутанности, что снижает их способность к кристаллизации имеет тенденцию к снижению [35].

Агрегаты из молекул полимера, формирующиеся под действием сил межмолекулярного взаимодействия наблюдаемые большим количеством методов исследования указывают на наличие в объеме полимера наличие областей различной степени упорядоченности, размеры которых существенно превышают размеры отдельных макромолекул полимера. Размеры этих областей существенно различаются и разнятся нанометров до микрон и миллиметров.

СВМПЭ является гибкоцепным кристаллизующимся полимером, для которых в конденсированном состоянии характерно наличие двух фаз кристаллической (упорядоченной фазы, характеризующейся дальним порядком) и аморфной (неупорядоченной фазы, имеющей только ближний порядок). Так называемое частично-кристаллическое состояние обусловлено возникновением зародышей кристаллизации в различных участках макромолекулярной цепи в процессе кристаллизации полимеров.

Известно, что кристаллизация гибкоцепных полимеров из невозмущенных растворов, к которой относится и кристаллизация СВМПЭ в режиме суспензионной полимеризации осуществляемой непосредственно в реакторе синтеза в отсутствие растягивающих напряжений, осуществляется со складыванием цепей и образованием ламелей из кристаллитов на складчатых цепях (КСЦ), соединяемых между собой проходными молекулами у которых сегменты молекулярных цепей одновременно участвовали в кристаллизации соседних ламелей [36]. Келлером впервые [37] на основании анализа дифракции электронов от монокристаллов ПЭ, полученных при кристаллизации ПЭ с $M_n=10^5$ г/моль из разбавленного раствора в ксилоле было высказано предположение о складывании цепей при кристаллизации. Основанием для этого послужила установленная толщина монокристаллов, не превышающая 10-20 нм при общей длине полимерной цепи более 1000 нм, при ориентации молекулярных цепей перпендикулярно монокристаллическим пластинам. Простейшие монокристаллы полимеров представляют собой плоские пластинки (ламели) часто ромбовидной формы толщиной около 10 нм и размером сторон пластины до 1 мкм. Причем в единичных монокристаллах поверхность складок составляет $\sim 15-20\%$ от толщины ламелей. При использовании нанесенных комплексных катализаторов Циглера-Натта складывание цепи осуществляется на участке, включающем 3-4 атома углерода, что не вносит заметных нарушений в линейность макромолекулы. Толщина кристаллической пластины, близкая по величине длине складки макромолекулы, увеличивается с ростом температуры в реакторе синтеза. Наблюдаемый доменный характер КСЦ СВМПЭ вызывается различной ориентацией плоскостей складывания при переходе от одной области кристаллита к другой [36].

Наблюдается зависимость длины складки кристаллических ламелей l от $T_{кр}$ (степени переохлаждения ΔT). Уменьшение ΔT приводит к увеличению l , при $\Delta T=0$ (изотермический режим) все кристаллы имеют одинаковую толщину [38].

Существуют две теории кристаллизации полимеров удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными термодинамическая [39] и кинетическая [40,41]. В термодинамической теории энергия Гиббса полимерной цепи, находящейся в кристаллической решетке, представлена в виде функции длины цепи, внутри- и межмолекулярных сил. Установлено, что минимум энергии Гиббса соответствует некоторому конечному числу N^* атомов основной цепи в сегменте. Длина такого сегмента, зависящая от температуры, термодинамически устойчива; она определяет длину кристалла. В кинетической теории образование складки происходит через образование первичного зародыша, причем скорость зародышеобразования зависит от ΔT . Длина складки определяется устойчивой длиной зародыша соответствующей состоянию с минимальной энергией Гиббса.

Кинетическая теория допускает образование кристаллитов на выпрямленных цепях (КВЦ) даже при условиях кристаллизации, когда образование мономолекулярных складчатых зародышей наиболее вероятно. Образование КВЦ возможно, когда зародыш, образованный распрямленными цепями, достигнет термодинамически устойчивого размера, особенно когда макромолекулы очень однородны по длине. Хотя кристаллизация с образованием КЦВ в нормальных условиях маловероятна, при повышенном давлении [42], кристаллизация с образованием КВЦ возможна.

Размер кристаллических областей (кристаллитов) обычно не превышает сотен ангстрем. Углеродные атомы в кристаллитах СВМПЭ располагаются в кристаллитах в строго трехмерном порядке – конформации транс-зигзага. Тип и параметры кристаллической решетки определяют обычно по угловому положению рефлексов в большеугловых рентгенограммах полимера, а размеры кристаллитов по их уширению. СВМПЭ кристаллизуется чаще всего с образованием орторомбической решетки (рис. 1.1). Параметры равновесной элементарной ячейки: $a \approx 7,40 \text{ \AA}$, $b \approx 4,93 \text{ \AA}$, $c \approx 2,54 \text{ \AA}$ [43-44]. Соседние макромолекулы, звенья которых относят к одной орторомбической ячейке, повернуты так, что угол между плоскостями их углеродных атомов составляет

$\beta \approx 83^\circ$ [44]. Одноосная ориентация при повышенной температуре приводит к крутильным колебаниям звеньев полимерной цепи, и форма элементарной ячейки СВМПЭ преобразуется в псевдогексагональную [43-47] $a \approx 4,8 \text{ \AA}$, $c \approx 2,45 \text{ \AA}$. Механическое воздействие на РП СВМПЭ при проведении компактизации (деформации сдвига или сжатия) может привести к развороту молекулы ПЭ на 90° в плоскости «ab» с осуществлением перехода кристаллитов из орторомбической фазы в моноклинную [48]. Моноклинная фаза наблюдается также при холодной вытяжке СВМПЭ [49] или в РП, синтезированных при низкой температуре [50]. Моноклинная фаза является метастабильной и при проведении процесса монолитизации (отжига) переходит в более устойчивую орторомбическую. Моноклинная фаза характеризуется элементарной ячейкой со следующими параметрами: $a \approx 8,09 \text{ \AA}$; $b \approx 2,53 \text{ \AA}$; $c \approx 4,79 \text{ \AA}$; $\beta \approx 107,9^\circ$. Следует отметить, что кристаллиты с орторомбической, а также моноклинной ячейками ПЭ соответствуют истинным кристаллическим образованиям и характеризуются 3Д-дальним трансляционным порядком в расположении цепей и звеньев макромолекул, тогда как псевдогексагональная ячейка относится к промежуточной форме упорядоченности. Для нее характерен 2Д-дальний трансляционный порядок в упаковке центров цепей и 1Д-ближний позиционный порядок в направлении

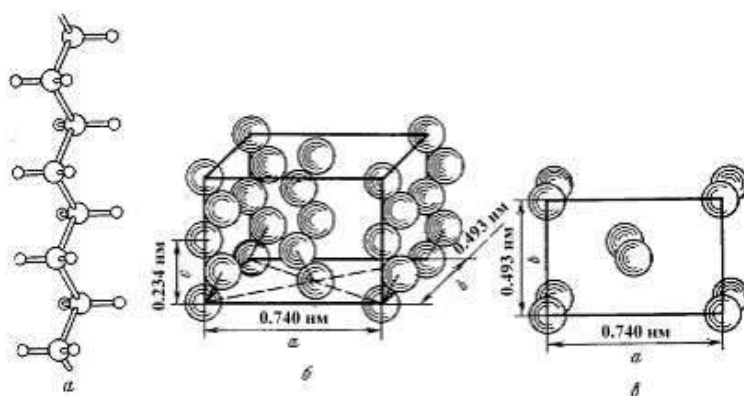


Рис. 1.1. Конформация цепи (а) и расположение цепей в кристаллографической ячейке полиэтилена (б); в – проекция решетки на плоскость (аб).

осей макромолекул [51]. Подобные мезоморфные структуры, называемые кондис-кристаллами или колончатými мезофазами, наблюдаются не только в образцах СВМПЭ, но и в других гибкоцепных высокомолекулярных соединениях [52,53].

Исследования с использованием большеугловой рентгеновской дифракции, малоугловой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии показали, что размеры аморфной (неупорядоченной) области могут сильно варьироваться в зависимости от условий кристаллизации [19]. В единичных монокристаллах поверхность складок составляет ~ 15 - 20% от толщины ламелей, тогда как в блочных образцах эти размеры зависят от степени кристалличности образца. Для СВМПЭ доля некристаллической составляющей может достигать 50 %.

В неупорядоченной области основная часть макромолекул находится в изогнутом состоянии, что приводит к снижению доли объема, занятого макромолекулами. Так различие в плотностях аморфной и кристаллической областей $\Delta\rho \approx 15\%$ [53,54]. Относительно небольшое отличие позволяет сделать вывод о достаточно плотной упаковке макромолекул и в аморфной области. Для СВМПЭ, согласно работам [55,56], неупорядоченные межламеллярные прослойки имеют строение, показанное на рис. 1.2.

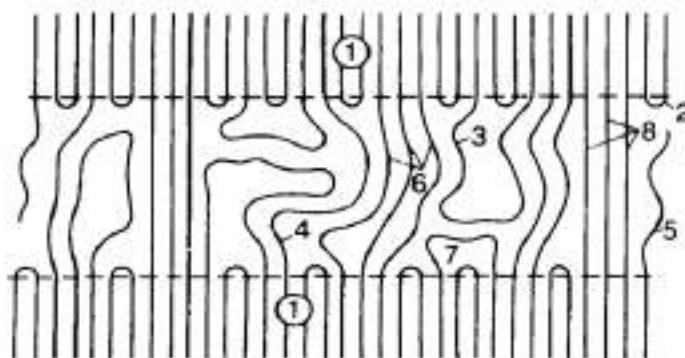


Рис. 1.2. Строение неупорядоченной области полиэтилена: 1 - кристаллический сердечник, 2 - регулярная складка, 3, 7 - нерегулярные складки с разной степенью свернутости (свободные петли), 4, 6 - проходные ненапрянутые молекулы с разной степенью свернутости, 5 - конец молекулы, 8 - напряженные проходные молекулы [55].

В аморфных областях цепи присутствует лишь ближний порядок, т.к. несмотря на наличие параллельности цепей на небольших расстояниях отсутствует двумерная решетка центров цепей при этом отсутствует [57]. Однако при синтезе ПЭ под действием растягивающих напряжений возникающих, например, вследствие полимеризации этилена внутри плотной, но проницаемой для этилена и АОС полимерной оболочки, сформировавшейся на начальном этапе синтеза вокруг частицы нанесенного на носитель катализатора приводит [58] к выпрямлению части проходных цепей в межкристаллитных прослойках и формированию фибрилл [59]. Фибриллы – анизодиаметрические образования с шириной равной поперечному размеру кристаллитов и длиной, превышающей ширину на несколько порядков. Фибриллярные образования образуются при ориентационной вытяжке любой неориентированной НМС, при этом складчатые кристаллиты в исходной НМС сначала наклоняются, а при достижении критического угла перекося молекулярные складки разгибаются, и молекулы кристаллизуются уже в виде фибрилл содержащих чередующиеся по длине кристаллические и аморфные участки [53]. Расстояние между кристаллитами (большой период) рассчитывается по формуле Вульфа-Брэгга по угловому положению малоуглового рефлекса. В работах показано, что Аморфная фаза фибриллярных образований ПЭ является гетерогенной и включает: истинно аморфную часть являющуюся изотропной и переходной, для которой характерно торцевое разрыхление кристаллитов проходными цепями, имеющими высокую степень ориентации в направлении оси фибрилл, но не обладающими дальним порядком в расположении звеньев из-за наличия дефектов упаковки [60-62]. Повышение ММ ПЭ увеличивает степень перепутанности проходных цепей и соответственно дефектность переходной компоненты [63].

1.4. Морфология реакторных порошков СВМПЭ

Известна морфология РП СВМПЭ, полученных методом суспензионной полимеризации этилена на гетерогенных катализаторах Циглера-Натта [64]. Так при использовании малоактивного классического катализатора $TiCl_4$ частицы СВМПЭ состоят из глобул с тонкой пластинчатой структурой. Так низкая скорость полимеризации этилена приводит к образованию глобулярных структур, состоящие из КСЦ [65]. При использовании того же катализатора $TiCl_4$ нанесенному на ксерогель $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ морфология частиц РП принимает вид сетки, узлами которой являются мелкие глобулы, состоящие из КСЦ, соединенные друг с другом большим количеством протяженных фибрилл, ориентированных по радиусу к узлу, состоящих из КВЦ [66]. Изменение морфологии обусловлено появлением напряжений, возникающих при продолжительном раздувании, растрескивании и отрыве от носителя полимерной оболочки по мере повышения степени полимеризации этилена.

Титан алюминированный катализатор нанесенный на хлорид магния $TiCl_3 \cdot 0,3 AlCl_3 / MgCl_2$, генерирует, в основном, спиральные (червеподобные) структуры. Характерными условиями синтеза для этой морфологии являются повышенная температура, высокая активность катализатора и множественность АЦ, расположенных близко один к другому [67]. Ограниченное близостью соседних АЦ пространство обуславливает рост цепи в направлении, перпендикулярном поверхности носителя, вплоть до обрыва растущих цепей. Релаксация полимерных цепей после обрыва цепей снимает внутренние напряжения, действующие в процессе полимеризации и кристаллизации, и приводит к образованию из длинных пучков макромолекул скрученную спиралевидную структуры, основу которой составляют КСЦ [66].

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что частицы РП, полученного на активных нанесенных катализаторах Циглера-Натта при значениях температур синтеза от 20 до 90 °С и давлении этилена 11 атм, имеют сетчатую морфологию и состоят из глобул и связывающих их

фибрилл. Повышения температуры синтеза приводит к увеличению количества и размеров фибрилл в поперечном и продольном направлениях. Проведено изучение строения аморфной составляющей РП мягким травлением кислотой в течение 2 лет при комнатной температуре, приводящему к селективному окислению и удалению только аморфных областей СВМПЭ, включая перегибы цепей в складках ламелярных кристаллов. Для полного завершения процесса мягкого травления требуется около 2 лет [67]. Обнаружено, что в первую очередь разрушаются более доступные для действия кислоты аморфные области вытянутых фибрилл и затем оставшаяся часть аморфной фазы. Причем интенсивность травления аморфной фазы возрастает для РП с более высокой температурой синтеза СВМПЭ.

На основании этого факта делается вывод о том, что плотность аморфных регионов, определяющая скорость проникновения в них кислоты, зависит от температуры полимеризации. Аморфные области РП, полученных при высокой температуре синтеза, имеют, по-видимому, рыхлую петлеобразную упаковку цепей. Причину указанного явления связывают с повышением интенсивности взаимной диффузии сегментов растущих цепей перед началом их кристаллизации.

1.5. Методы переработка СВМПЭ

Для получения изделий из СВМПЭ используют, как традиционные методы переработки пресс РП, так и многие вновь разработанные технологические методы: гель-формование, горячее прессование, холодное прессование с последующем спеканием, плунжерная экструзия, выдувное формование пленки, напыление.

Гель-формование высокопрочного высокомолекулярного волокна из СВМПЭ. Технология заключается в растворении СВМПЭ в растворителе (например, декалине или парафиновом масле). Если разбавленный раствор (концентрация 5%) выдавливать через тонкие отверстия в воду, то он

превращается в гель, который затем подвергается 30-кратному вытягиванию в печи (при температуре 100°C и более). При этом из волокна удаляется растворитель. Скорость экструзии волокна достигает 100 м/мин. Получается высокомодульное сверхпрочное волокно, удельная прочность которого превышает соответствующий показатель арамидного волокна. Оно сохраняет все свойства СВМПЭ: высокую стойкость к истиранию, ударопрочность, химстойкость и стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения.

Волокна, сформированные из геля СВМПЭ, обладают высокими механическими характеристиками (прочность при разрыве, модуль упругости) по сравнению с волокнами из других полимеров.

К преимуществам волокон из СВМПЭ, кроме высоких значений прочности и модуля упругости, следует отнести также легкий вес, атмосферостойкость, водо- и химстойкость, морозостойкость, хорошие абразивные свойства. Особым достоинством волокна является способность поглощения вибрации. Высокая прочность к баллистическим воздействиям делает волокно, например, перспективным материалом для производства бронеструктур по защите от осколков и пуль (жилетов, шлемов).

Методы горячего прессования и прессования с последующим спеканием получили наибольшее распространение для переработки СВМПЭ. В настоящее время этими методами производят листы больших размеров (монолиты), пластины, цилиндры, которые затем подвергают механической обработке для получения строганной планки и ленты, деталей машин. Метод спекания СВМПЭ наряду с горячим прессованием остается одним из основных. Приблизительно 60% производимого СВМПЭ перерабатывается горячим прессованием или спеканием.

Технология процесса проста: сначала производится холодное прессование порошкового полимера в заготовки, затем свободное спекание при 150-200°C. Длительность процесса спекания зависит от массы изделия и его формы. Получаемые полуфабрикаты в виде листов, пластин, блоков,

цилиндров могут далее подвергаться механической обработке в изделия практически любых форм и видов для самых различных областей применения.

Метод спекания нашел также применение при изготовлении пористых изделий из СВМПЭ. За счет использования частиц определенного размера и контроля условий спекания можно задавать определенную пористость для различных областей применения материала: от различного рода фильтров до демпфирующих изделий.

В состоянии расплава СВМПЭ представляет собой высоковязкую резиноподобную массу, поэтому при экструзии пластифицируется плохо. Поэтому наибольшее распространение получила плунжерная экструзия. Этим методом обрабатывается около 30% СВМПЭ, изготавливают изделия различного профиля (ленты, листы, трубы, стержни и т.п.) любой длины.

Обычно пленки получали методом прессования или срезанием тонкого слоя с прессованного блока. Из-за низкой производительности этих методов потребление пленки СВМПЭ росло медленно, впоследствии была разработана технология производства выдувной пленки из СВМПЭ. В основу разработки положена технология экструзионного формования трубок, кроме того, применены новые технологические решения по усовершенствованию головки одночервячного экструдера с мелкими канавками на внутренней поверхности цилиндра и воздуходувки. Используются длинная осевая головка и боковая воздуходувка высокого давления.

Пленка нашла свое применение в замене более дорогих фторопластовых пленок для изготовления скользящих деталей электробытовых приборов и мешков для охлаждения плазмы крови.

Наиболее известные технологические процессы напыления СВМПЭ - нанесение порошковых полимерных покрытий: в электрическом поле и газопламенное напыление. Технологический процесс получения покрытий в электрическом поле заключается в сообщении электрического заряда частицам полимера, осаждение их под действием электрических сил из аэрозольного облака, окружающего заземленное изделие и закреплением

нанесенного слоя. Сформированные порошковые покрытия в результате последующей термообработки расплавляются, спекаются или полимеризуются в монолитную пленку. Зарядку частиц порошкового материала в установку для напыления осуществляют, используют два метода: ионную (осаждение ионов в поле коронного разряда) и статическую электризацию. Коронный разряд возникает в электродных системах с резко неоднородным полем (игла – плоскость).

Метод газопламенного напыления отличается простотой и универсальностью применяемого оборудования. Для расплавления материала могут быть использованы различные источники тепла. В качестве рабочего газа применяют ацетилен или пропан, реже водород. Напыляемый материал расплавляется пламенем смеси горючего газа с кислородом, а распыляется и выдувается сжатым воздухом.

В качестве метода, наиболее доступного в аппаратном оформлении и обеспечивающего получение высокопрочных пленочных нитей из СВМПЭ, выбран метод холодного прессования (компактизация) при комнатной температуре с последующими спеканием при температуре близкой к температуре плавления полимера (монолитизация) и проведении многостадийного ориентационного вытягивания.

1.6. Получение высокопрочных волокон СВМПЭ методом гелеформования

Распространенные до последнего времени технологические процессы производства синтетических волокон не позволяют реализовать в должной мере потенциальные возможности, присущие гибкоцепным полимерам. Сопоставление теоретических и практически достигнутых показателей прочности и упругости волокон демонстрирует низкий уровень реализации теоретически возможных механических характеристик (таблица 1.1).

Таблица 1.1. Механические характеристики некоторых синтетических волокон из гибкоцепных полимеров [1]

Волокно	Прочность при растяжении, ГПа		Модуль упругости, ГПа	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Полиэтиленовое (ПЭ)	30-37	0,9	280-340	11,3
Полипропиленовое (ПП)	23	0,9	40-57	13,6
Поливинилспиртовое (ПВС)	24	1,1	200-230	30,6
Полиакрилонитрильное (ПАН)	21	0,8	170	19,3
Поликапроамидное (ПКА)	32	1,0	230	5,7
Полиэтилентерефталатное (ПЭТФ)	26	1,0	90-110	12,5

Значительное различие теоретических и экспериментальных механических характеристик гибкоцепных полимеров принято связывать с особенностями их кристаллизации. Обычно кристаллизация в гибкоцепных полимерах в значительной степени осуществляется за счет складывания молекулярных цепей с образованием КСЦ и приводит к тому, что, несмотря на высокую среднюю степень ориентации макромолекул, количество цепей, несущих нагрузку, в аморфной фазе составляет малую долю от общего числа. Таким образом, для приближения к теоретическим показателям механических характеристик необходимо осуществлять на всех стадиях синтеза и переработки гибкоцепных полимеров технологические процессы, ведущие к преимущественному образованию и сохранению КВЦ и/или к изменению структурной организации аморфной фазы (увеличение количества, ориентации, выпрямленности и однородности цепей).

С середины XX века экспериментально доказана принципиальная возможность повышения механических характеристик синтетических волокон

из гибкоцепных полимеров. Создание сверхвысокопрочных волокон из традиционных гибкоцепных полимеров позволяет использовать их в качестве силовых и армирующих материалов в различных отраслях техники. Сверхвысокая прочность полимерных волокон из СВМПЭ при их низких плотности и коэффициенте трения, наряду с повышенными жесткостью, ударной прочностью, сопротивлению к абразивному воздействию, стойкостью в агрессивных средах и морозостойкостью, в значительной мере расширяют сферу их практического применения.

Наивысшие достижения достигнуты при реализации процессов формования высокомолекулярных полимеров через гель-состояние, что связано с трудностью, из-за высокой вязкости расплава, переработки гибкоцепных полимеров формованием из расплава.

Пионером в области переработки высокомолекулярных полимеров через раствор явился голландский ученый А. Пеннингс предложивший [68] аппарат Коуэтта (рис. 1.3).

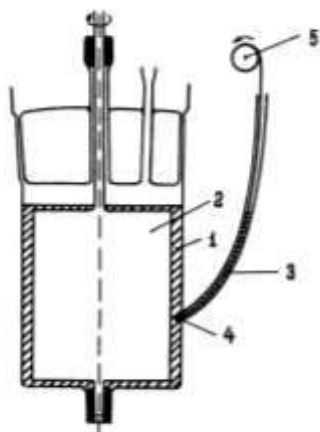


Рис. 1.3. Установка для получения волокон методом сдвигового течения [68]: 1 – раствор полимера, 2 – ротор, 3 – формируемая нить, 4 – затравка, 5 – приемное устройство.

Поле сдвигового течения полимерного раствора создается в узком промежутке между ротором и стаканом. Подводя к поверхности вращающегося цилиндра затравку (кусочек волокна, служащий зародышем кристаллизации) и вытягивая образец с помощью специального приемного барабана со скоростью, равной скорости продольного роста фибриллярного кристалла, А. Пеннингс [69] получил непрерывное волокно ПЭ с уникальными механическими свойствами. Максимальные значения прочности и модуля упругости волокна СВМПЭ, достигнутые в этом

процессе, составляли 3 и 100 ГПа соответственно.

Существенным недостатком рассмотренного выше способа – низкие скорости формования волокна 30-150 см/мин, что не позволяет его использовать в промышленном масштабе.

В 70-е годы XX века научно-исследовательский центр голландской фирмы «Dutch State Mines» (DSM) предложил метод переработки включающий как формование из разбавленного раствора сверхвысокомолекулярного полимера, так и сверхвытяжку сформованных волокон. Это метод, называемый гель-формованием, базируется на формовании из разбавленных растворов сверхвысокомолекулярных полимеров так что при температуре формования они находятся в жидком состоянии, а при охлаждении до комнатной температуры подвергаются желированию с образованием геля. Гелеобразное состояние сформованных филаментов обеспечивает им достаточную прочность для дальнейшей ориентационной вытяжки, при которой особенности гель-состояния позволяют длинным полимерным цепям легко распутываться и выпрямляться.

А. Пеннингс [70], а в дальнейшем его голландские коллеги по фирме DSM П. Смит и П. Лемстра [71] показали в лабораторных условиях принципиальную возможность получения высокопрочных волокон из СВМПЭ через гель-состояние. Достигнутая прочность волокна ПЭ составила 3–5 ГПа, что по своим удельным значениям (отнесенным к плотности полимера) значительно превышает прочность стекла и стали (рис. 1.4). Дальнейшие исследования А.В. Савицкого [72], позволили получить более высокие показатели. Используя метод гель-формования в совокупности с методом зонного вытягивания, он в лабораторных условиях получил волокно из СВМПЭ с прочностью 7–10 ГПа. Японские исследователи Саватару и Матсуо [74] объявили о создании волокон с модулем упругости 220 ГПа, что весьма близко к теоретическому значению для идеального монокристалла ПЭ (~250 ГПа), определенному по данным рентгеноструктурного анализа [75].

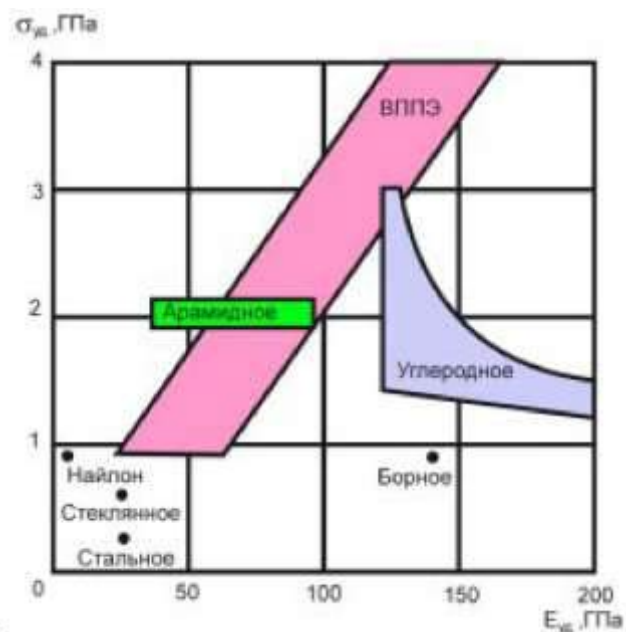


Рис. 1.4. Удельные значения прочности и модуля упругости различных волокон [73].

Для реализации метода гель-формования необходим СВМПЭ с $MM \geq 10^6$. Из него готовят разбавленный раствор полимера 1–10%, далее раствор в нагретом состоянии формуют через фильеру с отверстиями. Резкое охлаждение раствора полимера после выхода из фильеры переводит его в гелевое состояние, характеризующееся распутанностью молекул СВМПЭ. Далее полученное или отмытое от растворителя гель-волокно вытягивается в одну или несколько стадий с получением высокопрочного волокна. Типовая схема получения высокопрочных полимерных волокон методом непрерывного гель-формования показана на рис. 1.5. Методом гель-формования удалось достигнуть промышленной производительности до 500 м/мин [4].

Обобщая разнообразные предложенные и реализованные варианты технологического и аппаратного оформления можно свести схему получения волокна из СВМПЭ по методу гель-технологии к выполнению следующих последовательных стадий:

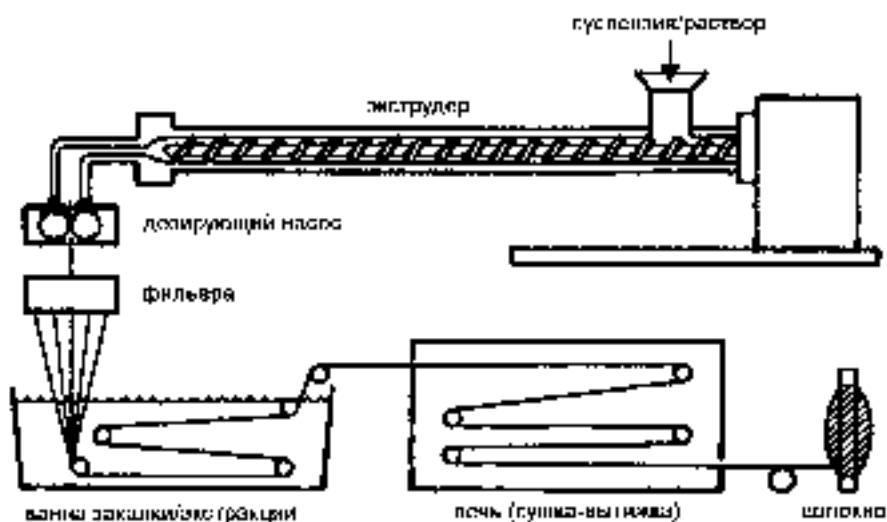


Рис. 1.5. Экспериментальная установка непрерывного получения высокопрочного волокна методом гель-формования [76].

- растворение РП СВМПЭ в углеводородном растворителе при повышенной температуре и перемешивании;
- продавливание при повышенной температуре полученного раствора через фильеру и последующее резкое охлаждение горячих формованных струй в приемной ванне с образованием «мокрого» гель-волокна, за счет фазового разделения формовального раствора;
- ориентационное термовытягивание «мокрого» гель-волокна или сухой нити - ксерогеля с образованием высокопрочного волокна при высокой кратности растяжения.

Растворением РП СВМПЭ в углеводородном растворителе при повышенной температуре и перемешивании осуществляется его перевод в состояние полуразбавленного формовального раствора. Предполагается [77], что при горячем растворении РП СВМПЭ происходит существенное снижение степени перепутывания макромолекул. Дальнейшее формование полученного раствора и резкое охлаждение горячих формованных струй приводит к формированию в получаемом геле регулярной складчатой структуры кристаллитов и более редкой, в сравнении с РП СВМПЭ, сетки межкристаллитных связей. Эта особенность строения гелей и ксерогелей

СВМПЭ позволяет подвергнуть их многократному ориентационному вытягиванию с получением высокопрочных волокон [71, 77-78]. Вышеизложенное соответствует мнению авторов работ [79-80] считающим, что в процессе перехода СВМПЭ→раствор→гель память о строении исходного РП в той или иной мере подавляется. Говорить о полном уничтожении «эффекта памяти», по-видимому, недопустимо т.к. в работах [81-82], относящихся к методу гель-формования, отмечается, что строение, свойства и ММ исходного полимера оказывают зависимость на параметры технологического процесса и прочностные показатели готового продукта. При этом освещение в литературе этого вопроса крайне слабое.

Для улучшения экономических характеристик, даже в ущерб механическим свойствам получаемых волокон, зачастую идут по пути увеличения концентрации в растворе с 5–10% до 30–50% [83-85]. Модификации метода гель-формования при получении сверхвысокопрочного волокна условно можно разделить на «сухие» и «мокрые» [83]. В «сухих» нить вытягивают из раствора полимера умеренной концентрации и наматывают ее на барабан с возможной в дальнейшем ориентационной вытяжкой при повышенных температурах. При «мокром» способе получения волокно вытягивают, например, в потоке силиконового масла, которое вымывает из гель-нити растворитель – декалин или ксилол, с образованием пористого волокна, пригодное для ориентационного вытягивания с высокой кратностью. Высокую производительность волокна до 9000 м/мин удалось получить при продавливании перегретого 473–493 °К раствора высокомолекулярного ПЭ через фильеру диаметром 1 мм. Малая вязкость перегретого раствора позволяла получить столь высокую производительность.

Влияние типа растворителя на свойства готовой нити описано в работе [83]. Авторы широко варьировали тип растворителя используя додекан, декалин, трихлорбензол и п-ксилол, но основные результаты получили при использовании в качестве растворителя парафинового масла. Растворением полимера в парафиновом масле при 423°К в течение 48 часов при

перемешивании до исчезновения видимых частиц готовили его 5% раствор. Охлаждением до комнатной температуры получали гель, который загружали в экструдер с конической фильерой длиной 10 см, входным углом 6° и выходным отверстием диаметром 1,8 или 0,8 мм. Максимальная разрывная прочность волокна была получена при температуре 443°K и малых (около 1 м/мин) скоростях экструзии, далекой от промышленной производительности. Сформованные нити экстрагировали в н-гексане, сушили и подвергали ориентационной вытяжке при 421°K до кратности вытяжки около 70. Разрывная прочность ориентированных волокон испытанных при комнатной температуре достигала 4,1 ГПа, а модуль Юнга – 160 ГПа.

Наряду с влиянием на механические свойства концентрации полимера, молекулярно-массового распределения, качества и типа растворителя, температуры, скорости экструзии, формы выходного отверстия наблюдалось также и сильное влияние скорости продавливания и скорости намотки [83]. Так для исходного полимера разрывная прочность резко уменьшалась при скоростях приема волокна ≥ 10 м/мин, при этом добавление в раствор небольшого количества стеарата алюминия способствовало сохранению разрывной прочности даже при скоростях 100 м/мин.

Ориентационное вытягивание оказывало чрезвычайно сильное влияние на морфологию и прочность волокна ПЭ. Так нить после экструзии имела структуру типа шиш-кебаб, при этом ориентационное вытягивание при 421°K до кратностей около 6,5 не приводило к изменению морфологии. Однако при достижении кратности вытяжки около 80 происходил переход к новой морфологии с гладкими микрофибриллами, практически полностью состоящими из КВЦ, что было подтверждено исследованием волокон методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Так при малых степенях вытяжки наблюдался малоугловой рефлекс, соответствующий большому периоду около 40 нм, но с увеличением степени вытяжки интенсивность малоуглового рефлекса уменьшалась и при кратности вытяжки $\lambda > 60$ становилась равной нулю, что соответствует образованию полностью гладких

фибрилл. По вышеуказанной методике были получены рекордные прочностные и упругие показатели волокна из СВМПЭ $\sigma = 5-7$ ГПа, $E=150-200$ ГПа [86].

В настоящее время по методу гель-формования получают высокопрочные волокна и пленки и из таких полимеров, как: полипропилен [87], полиоксиметилен, полибутен-1, поливинилиденфторид и поли-4-метилпентен-1 [88], поливиниловый спирт [89] и полиакрилонитрил [90]. Возможность получения высокопрочных волокон при реализации указанного метода делает его востребованным.

1.7. Получение высокомодульных высокопрочных нитей из СВМПЭ по безрастворному методу

СВМПЭ является до сих пор единственным материалом, для которого удалось получить волокна и пленочные нити с механическими характеристиками, приближающимися к теоретическим оценкам. Поскольку очень высокая вязкость расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ не позволяет перерабатывать его традиционными методами через расплав (экструзией, литьем под давлением и т.д.), для формования волокон и пленок была разработана особая растворная так называемая гель-технология [1]. Однако процесс получения волокон таким способом дорог, поскольку требует растворения полимера при повышенной температуре и регенерации растворителя. Поиск новых, более чистых путей переработки сверхвысокомолекулярного ПЭ в высокотехнологичные волокна и пленочные нити, не уступающие по прочности волокнам, производимым по гель-технологии, остается актуальным [1].

В ходе исследований оказалось, что при переработке сверхвысокомолекулярного ПЭ в принципе можно избежать растворения и переплавки полимера, если работать непосредственно с продуктом, извлекаемым из реактора после проведения синтеза.

Создание нового поколения катализаторов – нанесенных титан-магниевого и ванадий-магниевого, а также разработка новых технологий производства изделий различного назначения из РП СВМПЭ созданных с использованием этих катализаторов, включая высокопрочные высококомодульные полимерные волокна непосредственно из РП СВМПЭ вызвало новую волну интереса к безрастворным методам. Современные РП СВМПЭ – это высокопористые частицы со специфической наногетероструктурой, обуславливающей их уникальные деформационно-прочностные свойства – высокую долю КВЦ, которые теряются при переплавке полимера. Для создания полимерного материала, пригодного к последующему ориентационному упрочнению, необходимо «залечить» межчастичные границы, по возможности сохранив внутреннюю структуру РП СВМПЭ [91]. Это возможно сделать, например, методом спекания, широко используемым в порошковой металлургии, т.е. нагреванием под давлением при температуре ниже температуры плавления порошкового материала T_m [92-93].

Следует отметить, что работы по разработке основ метода формования высокопрочных и высококомодульных волокон и пленочных нитей непосредственно из РП СВМПЭ ведутся на протяжении длительного времени, после подтверждения возможности РП СВМПЭ образовывать прозрачную пленку под небольшим давлением при температуре ниже T_m [94]. Было предложено применять для переработки РП СВМПЭ метод порошковой металлургии, включающий стадии компактизации РП СВМПЭ, спекания при повышенной температуре и ориентационного вытягивания пленочных материалов. Были получены высокопрочные пленочные нити СВМПЭ как исследователями России [95] и зарубежными исследователями [94,96-98], а в США было осуществлено промышленное производство волокна «Tensylon» по так называемому «сухому» методу формования [99-100]. Однако достигнуть и превзойти механические показатели волокон, получаемых «мокрым» методом гель-технологии, до настоящего времени не удается.

Остается ряд неразрешенных вопросов в рассматриваемом способе твердофазного формования РП СВМПЭ, которые продолжают привлекать внимание исследователей [101–104]: повышение эффективности процессов синтеза РП СВМПЭ, с контролируемыми ММ и морфологией, являющимися оптимальными для последующего успешного проведения всех стадий метода твердофазного формования с получением высокоориентированных материалов с предельно высокими значениями механических характеристик.

В тоже время как показывают исследования многих ученых, не все РП СВМПЭ обладают способностью к спеканию и последующему ориентационному упрочнению [97,105]. Многочисленные исследования не дают однозначного ответа на вопрос – какие главные факторы определяют способность РП к спеканию. Часть исследователей считают определяющим фактором средний размер частиц [106], другие – распределение частиц по размерам [107,108], третьи – форму частиц [109], четвертые – внутреннюю структуру РП [110]. Некоторые ученые [95] приходят к заключению, что хорошо спекаются только те РП, насыпная плотность которых не превышает $0,15 \text{ г/см}^3$. П. Гейл с сотрудниками [105] обратил внимание на то, что важны не только размеры частиц и их распределение по размерам, но и форма частиц, их морфология, время и температура спекания, а также скорость охлаждения. Российские исследователи [111] ищут корреляцию между ММ синтезированного РП СВМПЭ и спецификой пластической деформации при ориентационной вытяжке компактизированного и монолитизированного материала в виде пленочной нити.

Большая часть ученых связывает способность пленочных материалов к многократной ориентационной кратностей вытяжки и соответственно к получению высоких механических характеристик с малой плотностью сетки зацеплений в частице РП СВМПЭ [112-113]. Отмечается, что при спекании происходящем как вследствие поверхностной и объемной диффузии, так и пластического течения, последнее играет превалирующую роль. Не вызывает сомнений тот факт, что подвижность сегментов макромолекул, входящих в

состав кристаллов и аморфных областей, различна что существенным образом влияет на процесс их взаимного проникновения с созданием связанной макроструктуры, способной передавать внешнюю растягивающую нагрузку на элементы насцентной микроструктуры. Пористость исходного материала, по-видимому, должна играть положительную роль в процессе спекания, так как наличие свободного объема облегчает пластическое течение полимера.

Разнообразие и сложная иерархическая структура морфологических форм, образующих частицы РП СВМПЭ, которые при прочих равных условиях несомненно влияют на способность РП к спеканию, заставили исследователей обратиться к изучению структурообразования в процессе полимеризации. Химики стали пытаться понять, что происходит на поверхности катализатора, чтобы получить больше информации о сложном механизме превращения олефинов в полимеры и научиться им управлять [114–117]. Детальное исследование полимеризации этилена было проведено в работе [114]. При использовании комплексного подхода в изучении строения РП СВМПЭ показано [118], что тип каталитической системы и условия синтеза влияют не только на морфологию РП, но и на все другие уровни структурной организации. От них зависят размер и взаимное расположение ламелей, размер и дефектность кристаллитов, строение межкристаллитных, межламелярных и внутрифибриллярных неупорядоченных областей. Синтез СВМПЭ при использовании разных каталитических систем приводит к формированию разнообразных надмолекулярных образований: фибриллярных, ламелярных, спиралевидных и т.д. [119], которые часто сосуществуют в одной и той же насцентной частице, образуя сложную иерархическую структуру. Несмотря на множество экспериментальных данных, опубликованных к настоящему времени, не удается составить цельную картину структурообразования при синтезе полиолефинов из-за огромного разнообразия каталитических систем, условий проведения синтеза, влияющих на структуру конечного продукта, и разных методов его исследования.

Рис. 1.6. демонстрирует метод компактизации и монолитизации РП СВМПЭ, рассмотренный в работе [120].

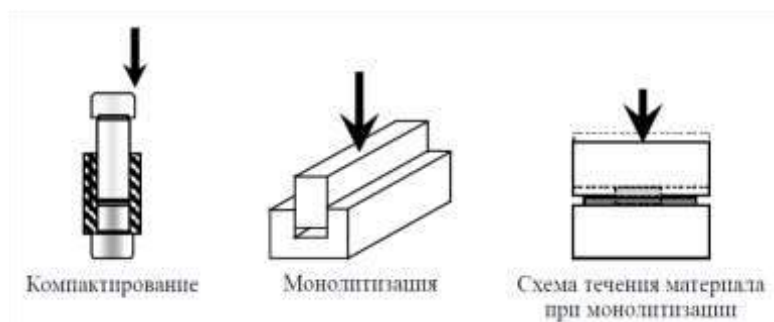


Рис. 1.6. Пресс-формы для компактизации (а), монолитизации (б) РП СВМПЭ и схема течения материала при осадке (в).

РП компактизовался в пресс-форме (рис. 1.6, а) при комнатной температуре, давлении 100 МПа в течение 30 мин. Монолитизация (осадку) компактных образцов толщиной $h_0 = 1$ мм проводилась при комнатной температуре в открытом с двух сторон канале (рис. 1.6,б,в) до кратности осадки $K=h_0/h \sim 2/5$, где h - толщина образца после осаждения.

С помощью указанного подхода (рис. 1.7) и последующего ориентационного вытягивания для РП СВМПЭ с $MW = 0,5-4,0 \cdot 10^6$ г/моль удалось получить образцы пленочной нити с прочностью 2,5 ГПа и модулем упругости 130 ГПа. Работы по созданию технологии получения ВП материалов на основе ГЦ полимеров методом «сухого» твердофазного формования активно развиваются.

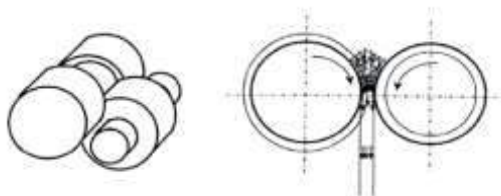


Рис. 1.7. Формовочные вальцы для получения монолитной полимерной ленты из РП СВМПЭ.

1.8. Области практического использования высокопрочных волокон СВМПЭ

Вначале кратко остановимся на использовании самого СВМПЭ. Области применения этого перспективного полимера непрерывно расширяются по мере увеличения его выпуска. Экономический эффект от применения СВМПЭ очень высок. СВМПЭ во многих случаях может заменять металл (сталь, бронзу и др.) и ряд других материалов, а также такой дорогостоящий полимер, как фторопласт. Кроме того, имеются такие области применения СВМПЭ, где он используется не как заменитель, а как единственно пригодный для данной цели материал.

Такие специфические свойства СВМПЭ, как высокая изностойкость, устойчивость к удару, высокое сопротивление истиранию и режущим инструментам, низкий коэффициент трения скольжения, хорошие электроизоляционные свойства, высокая коррозионная стойкость и хемостойкость, практически нулевое влагопоглощение, находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

Наиболее эффективные области применения СВМПЭ: машиностроение, химическая промышленность, подъемно-транспортное оборудование, судостроение, строительство, гальванотехника, электротехника, криогенная техника, медицина, пищевая промышленность, спортивные товары, текстильная промышленность и спецтехника.

Создание волокон, обладающих среди прочих достоинств уникально высоким уровнем прочностных показателей, происходит достаточно редко и относится к событиям, определяющим прогресс многих отраслей современной техники. Именно таким событием следует признать появление на мировом рынке высокопрочных нитей из СВМПЭ. Их промышленное производство, основанное на использовании новых для технологии химических волокон методов гель-формования и ориентационного сверхвытягивания, освоено в настоящее время фирмами «DSM» (Голландия) и «Honeywell» (США). Организации выпуска предшествовали многолетние научные и опытно-

конструкторские разработки. Строение высокопрочной ПЭ нити можно сравнить с композиционным материалом, армирующим элементом которого являются тонкие кристаллические стрежни (микро- или нанотрилли), связанные по боковым граням отрезками проходных цепей. Такого рода структура, сочетающая жесткость в продольном и гибкость в поперечном направлениях, обеспечивает нити комплекс уникальных физико-механических показателей. От других видов высокопрочных армирующих волокон (стеклянных, параарамидных, углеродных) ПЭ нити выгодно отличаются очень низким значением плотности ($< 1 \text{ г/см}^3$), высоким уровнем удельной разрывной нагрузки (прочности), способностью к поглощению и рассеиванию высокоскоростного динамического удара, устойчивостью к истиранию, изгибам и режущим воздействиям, невосприимчивостью к действию влаги, низким температурам и солнечной радиации, химической и биологической инертностью, высокими диэлектрическими характеристиками, а также абсолютной радиопрозрачностью во всем радиолокационном диапазоне длин волн [121–123].

В связи с наличием у такого волокна не только высокой удельной прочности, но и комплекса других ценных свойств, отсутствующих у материалов иной природы, в ряде стран (Голландия, США, Япония) был организован его промышленный выпуск. Это было сделано, несмотря на сложность технологического процесса и необходимость больших капиталовложений. В настоящее время (2010 г.) объем промышленного выпуска высокопрочного волокна из СВМПЭ в мире составляет около 12 тысяч тонн в год и имеет устойчивую тенденцию к росту (13–15 % в год). У различных промышленных марок волокна уровень прочности колеблется от 2.4 до 3.5 ГПа, а модуля упругости от 70 до 130 ГПа. В табл. 1.2 представлены лучшие по упруго-прочностным показателям полимерные волокна, выпускаемые у нас в стране и за рубежом [124]. Из таблицы видно, что по удельным показателям волокна из СВМПЭ, полученные методом гелеобразования, имеют наивысшие значения.

Таблица 1.2. Упруго-прочностные показатели лучших полимерных и стальных волокон.

Волокно	σ_p , ГПа	E, ГПа	ρ , г/см ³	$\sigma_{уд}$, ГПа
СВМПЭ (в лаборатории, Россия)	10.0	240	0.97	10.3
СВМПЭ («Spectra» USA)	3.5	125	0.97	3.6
п- араминое («Армос», Россия)	5.0	150	1.43	3.5
СПЭФ («Ekonol», США)	4.0	140	1.40	2.9
Полбензтиазольное (PBZ)	3.0	335	1.50	2.0
Стальное	3.0	200	7.80	0.4

Промышленное производство высокопрочных нитей из СВМПЭ, основанное на использовании методов гель-формования и ориентационного термовытягивания, освоено в настоящее время в США, Западной Европе, Японии и Китае (таблица 1.3).

Таблица 1.3. Производители высокопрочных ПЭ нитей по основным регионам [125].

Страна и фирма-производитель	Мощность производства, тонн	Торговая марка
<u>Соединенные Штаты</u> • DSM Dyneema • Honeywell Int. Inc.	4500 1500	Dyneema UD Spectra-Shield
<u>Западная Европа</u> • DSM Dyneema BV	3200	Dyneema
<u>Япония</u> • Toyobo Co. Ltd.	1600	Dyneema
<u>Китай</u> • Beijing Tongyizhong Specialty Fibre Technology • China Hynan Zhongtai Special Equipment Co. Ltd. • Ningbo Dacheng Advanced Material Co. Ltd. • Shandong JCD High Performance Fibers Co. Ltd.	500 500 500 250	Saftex/Futai ZT Qianglun JCD
Всего:	12550	

Сопоставление удельных прочностных показателей ПЭ нитей и армирующих волокон иной природы приведено в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Удельные прочностные показатели армирующих волокон, выпускаемых в масштабе промышленного производства [126–130].

Наименование волокна	Прочность на разрыв, сН/текс	Начальный модуль упругости, сН/текс	Плотность, г/см ³
<u>ПЭ нити</u>			
Dyneema SK-65	265	8500	0,97
Dyneema SK-75	350	13500	0,97
Spectra 900	260	9000	0,97
Spectra 1000	320	12000	0,97
<u>Параарамидные нити</u>			
Кевлар 49	210	8400	1,43
Кевлар KM2	240	5800	1,43
<u>Углеродные волокна</u>			
T-300	205	13350	1,76
T-400	250	14200	1,80
T-800	315	16500	1,82
<u>Стекланные волокна</u>			
E-стекло	120-140	3450	2,47
S-стекло	160-165	3700	2,56

Из данных таблицы 1.4 следует, что удельная прочность на разрыв ПЭ нитей в среднем существенно выше, чем у параарамидных, углеродных и стекланных волокон. К тому же параарамидные волокна теряют во влажной среде до 40 % начальной прочности, которая не восстанавливается, а для изделий из углеродных и стекланных волокон характерны механизм хрупкого излома и низкие значения ударной прочности.

Сравнение ударной прочности композиционных материалов (КМ), армированных высокопрочными нитями различной природы, приведено в таблице 1.5 [124,131]. Видно, что по способности к поглощению энергии удара нити из СВМПЭ превосходят все выпускаемые в массовом объеме высокопрочные армирующие волокна.

Таблица 1.5. Удельная энергия разрушения КМ, армированных нитями различной природы.

Армирующий материал	Поверхностная плотность КМ, кг/м	Удельная поглощаемая энергия, Дж/кг/м ²
Нить из СВМ ПЭ	3,00	37,0
Пара-арамидная нить	5,00	22,0
Стекловолоконная нить	5,28	8,9
Углеродное волокно	4,05	5,4

Все вышеизложенное характеризует высокопрочные ПЭ нити как продукт нового поколения, обладающий комплексом свойств, отсутствующим у других армирующих волокон. Благодаря удачному сочетанию свойств объем мирового производства ПЭ нитей увеличивается в течение последних 10 лет на 13–15 % ежегодно. При этом экспортные поставки высокопрочного ПЭ волокна не превышают 6 % от объема производства и строго контролируются [125].

В чистом виде ПЭ нити и ткани на их основе используются для производства различной продукции специального и массового спроса: швартовых, буксировочных и якорных канатов, рыболовных сетей, судового такелажа, парусов, парашютов, несущих элементов оптических и подводных кабелей, базовых бронежилетов 1-го класса защиты, изделий медицинского назначения, защитной одежды и перчаток при работе с режущим инструментом и т.д. [132,133].

В то же время главной и наиболее массовой сферой применения высокопрочных ПЭ нитей является создание КМ, которые подразделяются на три основных вида:

- 1) бронезащитные КМ, обеспечивающие защиту от объектов (пуль, осколков), движущихся с ультразвуковыми скоростями [125,134];
- 2) легкие ударопрочные КМ конструкционного назначения [134–138];
- 3) гибридные КМ (ПЭ-углерод, ПЭ-стекло), сочетающие высокий уровень жесткости и ударной прочности, величина которой прямо пропорциональна массовой доле ПЭ нити [134, 139].

Указанные виды КМ используются в авиа-, вертолето-, судо- и автомобилестроении, производстве средств индивидуальной и коллективной бронезащиты, а также в продукции массового спроса: деталей и аппаратов химической и пищевой промышленности, лопастей ветряных энергоустановок, разнообразного спортивного инвентаря и др. [140]. Сферы потребления высокопрочных ПЭ нитей по основным регионам указаны в таблице 1.6 [125]. Сектор баллистических и стойких к удару КМ потребляет наибольшее количество ПЭ нитей высокой прочности.

Высокие механические характеристики ПЭ нити, а также ее низкая плотность создают реальные предпосылки для получения КМ с рекордными в настоящее время значениями удельной разрывной нагрузки, превышающими прочность арамидных органопластиков по меньшей мере на 30 %. Следует, впрочем, отметить, что создание КМ на основе СВМПЭ нити достаточно сложно. Главным препятствием является низкая адгезионная прочность на границе раздела армирующее волокно – матрица. Для повышения адгезионной прочности поверхность волокна СВМПЭ подвергают физической и химической модификации (обработка холодной плазмой, озонирование, УФ облучение, химическая обработка хромовой смесью или водным раствором персульфата аммония и др.).

Таблица 1.6. Потребление ПЭ нитей высокой прочности по основным регионам на декабрь 2007 г. (в процентах).

Сфера потребления	США	Западная Европа	Япония	Китай
Баллистические и ударопрочные КМ	52	55	4	55
Канаты, кабели, тросы	22	20	37	20
Сети	11	8	14	15
Спорт, досуг и др.	10	10	14	~ 5
Экспорт	5	7	31	~ 5

За рубежом на основе высокопрочной ПЭ нити разработаны десятки видов изделий и конструкций специального назначения (рис. 1.8), в том числе средства индивидуальной и коллективной бронезащиты, корпусные элементы, конструкционные материалы для авиа- и вертолетостроения, радиопрозрачные защитные экраны и т.д. Расход нити на эти цели составляет около 3 тыс.т/год. К другим массовым областям использования ПЭ нити относятся судо- и автомобилестроение, производство композиционных материалов для пищевой промышленности, армирование труб и кабелей, изготовление сверхвысокопрочных канатно-веревочных и резинотехнических изделий, материалов, используемых в условиях полярной зоны, и др. Общий объем выпуска нити превышает в настоящее время 10 тыс.т/год и имеет устойчивую тенденцию к росту в размере 12–15 % в год. В 2008 году фирма «DSM» объявила о намерении инвестировать в развитие производства ПЭ нити 450 млн долл. США. Программу расширения мощности, обеспечивающую прирост выпуска нити на 2.5–3.0 тыс.т/год, планируется реализовать в течение 2–3 лет. Технология получения нити при этом не раскрывается, а экспортные поставки ограничены и строго контролируются. Стоимость ВП нити СВМПЭ на мировом рынке составляет 48–85 \$/кг, в то время как стоимость арамидной нити – 70–130 \$/кг.



Рис. 1.8. Области применения ВП волокон из СВМПЭ.

В нашей стране массовый выпуск высокопрочных ПЭ нитей отсутствует. В то же время потребность в их применении остро ощущают представители многих отраслей отечественной промышленности. С учетом этого обстоятельства в ФГУП «ВНИИСВ» разработано собственное аппаратно-технологическое оформление процесса получения высокопрочных нитей из СВМПЭ методом гель-формования. Упруго-прочностные показатели отечественных нитей, выпускаемых в настоящее время в масштабе опытной (нить ПЭ-1) и экспериментальной (нить ПЭ-2) установок, приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Уруго-прочностные характеристики нити СВМПЭ, выпускаемой во ВНИИСВ

Наименование продукции	Удельная разрывная нагрузка, ГПа	Удельный модуль упругости, ГПа
Высокопрочная нить ПЭ-1	2.7–2.8	95–102
Высокопрочная нить ПЭ-2	380–400	141–145

Виды продукции на основе ВП нитей из СВМПЭ представлены на рис. 1.9.



Рис. 1.9. Виды продукции, выпускаемой во ВНИИСВ, на основе ВП нитей из СВМПЭ.

На основе нити и ткани из СВМПЭ созданы образцы бронежилетов и боевых шлемов нового поколения, а также наномодифицированных композиционных материалов, удельные механические характеристики которых оказываются значительно более высокими, чем у лучшего отечественного органопластика (Органит 12Т М-Рус), армированной тканью из арамидной нити Русар.

Достигнутые результаты обеспечивают, на наш взгляд, возможность и целесообразность осуществления проекта по организации в РФ первого промышленного производства высокопрочных нитей из СВМПЭ и легких композиционных материалов нового поколения на их основе. Реализация проекта позволит:

- внедрить на внутренний рынок РФ новые, не имеющие аналогов в отечественной промышленности высокопрочные полимерные материалы с регулируемой на наноуровне надмолекулярной организацией;

- удовлетворить первоочередные потребности базовых отраслей отечественной промышленности в легких композиционных материалах, сочетающих высокий уровень прочностных показателей с устойчивостью к высокоскоростным ударным воздействиям;

- повысить эксплуатационную надежность и конкурентоспособность отечественной продукции за счет применения материалов, свойства которых соответствуют, а в ряде случаев превышают уровень лучших мировых образцов.

Заключение

Таким образом, процесс твердофазного формования РП СВМПЭ привлекает внимание как ученых, так и технологов. Вместе с тем, имеется ряд нерешенных серьезных вопросов. Недостаточно исследовано влияние исходных РП СВМПЭ на конечные свойства пленочной нити. Основные стадии твердофазного получения высокопрочной пленочной нити (компактизация и монолитизация РП, ориентационное вытягивание

монолитных пленок) также требуют дополнительного изучения. Предложенные механизмы структурных преобразований, происходящих в процессе твердофазного формования РП СВМПЭ и выявленные связи структурных преобразований со свойствами объектов исследования, не позволяют осуществить переход от лабораторного к промышленному производству высокопрочных пленочных нитей СВМПЭ методом твердофазного формования. Поэтому целью настоящей работы является проведение дополнительных исследований, направленных на:

1. Выяснение факта существования оптимальной морфологии РП СВМПЭ для проведения эффективного твердофазного формования при создании высокопрочных пленочных нитей, а также установление связи морфологии РП СВМПЭ с условиями синтеза.
2. Изучение механизма компактизации РП СВМПЭ (получение таблеток из РП СВМПЭ путем одноосного сжатия) в зависимости от приложенного давления и времени компактизации при комнатной температуре. Определение оптимальных условий компактизации (давление и время компактизации)
3. Изучение процесса монолитизации РП СВМПЭ в зависимости от температуры. Определение температуры, позволяющей получить монолитные пленочные нити СВМПЭ (прекурсоры) для дальнейшего эффективного ориентационного вытягивания.
4. Изучение механизма ориентационного вытягивания монолитных пленочных нитей с выявлением связи между их структурой и механическими свойствами. Выяснение влияния закалки пленочных нитей СВМПЭ на их структуру и механические свойства при ориентационном вытягивании.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе служили РП СВМПЭ и полупродукты метода твердофазного формования: таблетки, монолитные пленки и ориентированные пленочные нити.

Синтез РП СВМПЭ $M_n = 1,26-6,31 \cdot 10^6$ г/моль проводили в условиях опытной установки ООО «НИО «Сибур-Томскнефтехим» с использованием различных модификаций нанесенных титан-магниевых катализаторов ИКТ-8-20, разработанных Институтом катализа имени Г.К. Борескова СО РАН. Таблетки и монолитные пленки СВМПЭ были получены в ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», пленочные нити с различной кратностью ориентационного вытягивания были получены ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук.

2.1.1. Реакторные порошки СВМПЭ

РП СВМПЭ получали способом суспензионной полимеризации этилена в углеводородном растворителе с использованием нанесенного титан-магниевого катализатора и АОС. Механизм реакции показан на рис. 2.1.

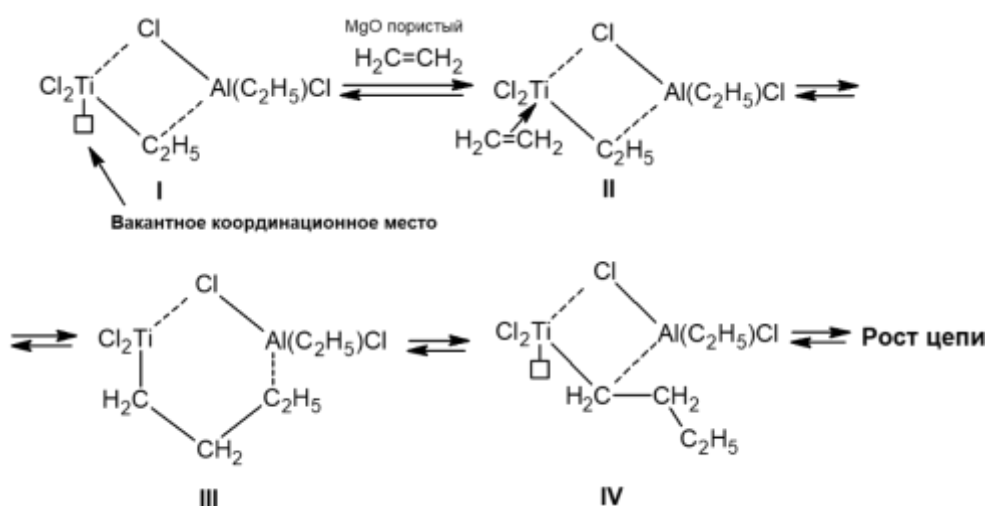


Рис. 2.1. Механизм полимеризации этилена на нанесенных титан-магниевых катализаторах.

Установка синтеза СВМПЭ схематически показана на рис. 2.2. В реактор загружали дозированные количества углеводородного растворителя нефраса (гептана), АОС (триэтилалюминия или триизобутилалюминия) и титан-магниевого катализатора в виде суспензии в углеводородном растворителе. В реактор подавали этилен и подпиткой стабилизировали его давление в реакторе полимеризации на заданном уровне, находящимся в интервале 0,5-4,0 атм, полимеризацию проводили в течение 3-18 часов при постоянной температуре, включающей диапазон от 45-70 °С. Интенсивный теплоотвод реакционной смеси осуществлялся хладагентом, подаваемым в рубашку реактора. После завершения реакции полимеризации суспензию РП СВМПЭ с концентрацией 0,3-0,4 кг/л сливали самотеком в сборник суспензии. Далее суспензию насосом направляли на центрифугирование. На центрифуге происходил отжим РП СВМПЭ от гептана. Отжатый углеводородный растворитель подавался на регенерацию, а влажный РП СВМПЭ собирали в бункере, а затем подавали в роторную вакуумной сушилку, где при 60-80 °С происходило отделение остатков углеводородного растворителя. Высушенный РП СВМПЭ выгружали в бункер, откуда в дальнейшем он поступал на затаривание.

С целью оценки влияния морфологии РП СВМПЭ на их способность к переработке в высокопрочную нить были получены партии полиэтилена с различной морфологией.

Различная морфология РП СВМПЭ достигалась использованием титан-магневых катализаторов различного размера частиц, различного соотношения компонентов каталитической системы (титана, пористой магний содержащей подложки, алюминийорганического соединения), а также изменением параметров процесса (температуры реакционной смеси и давления этилена в реакторе).

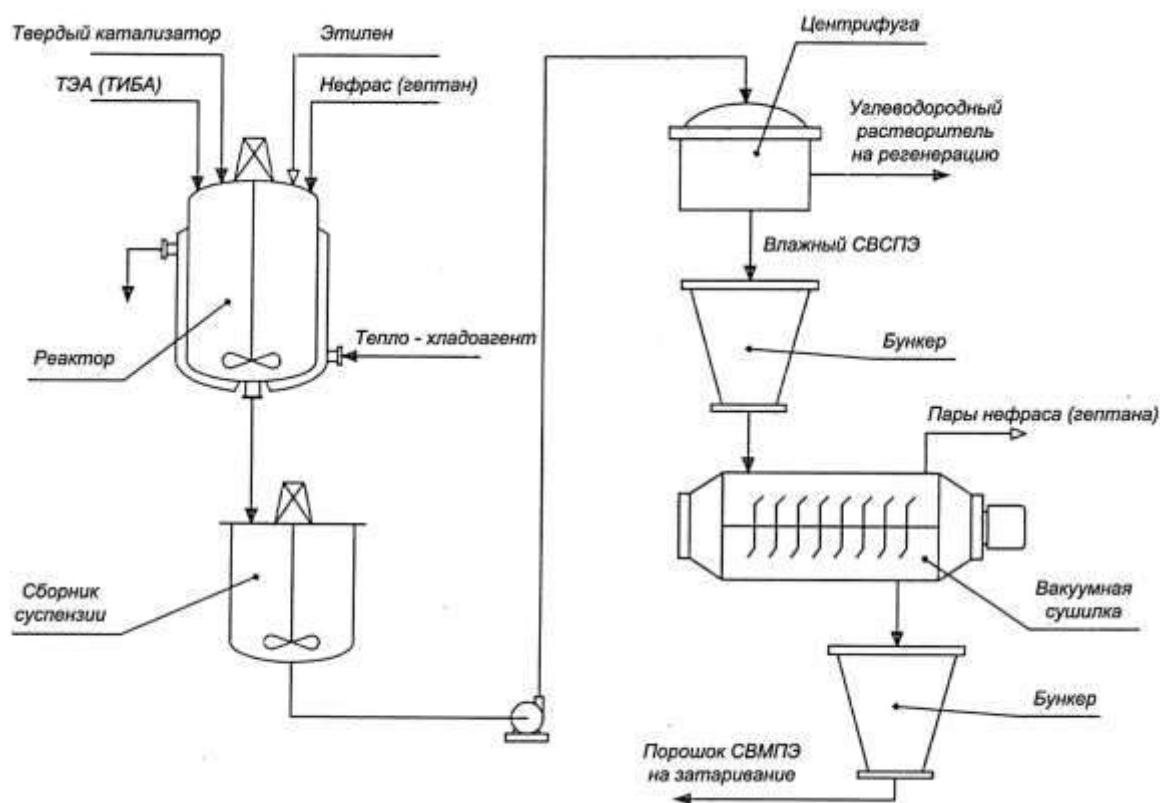


Рис. 2.2. Принципиальная технологическая схема установки синтеза СВМПЭ [144].

2.1.2. Таблетки компактизованных РП СВМПЭ

Таблетки компактизованных РП СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой $1,26-6,31 \times 10^6$ г/моль получали одноосным сжатием в условиях быстрого приложения нагрузки при комнатной температуре продолжительностью 8-15 минут и давлением в интервале 20-680 МПа.



Рис. 2.3. Пресс PIKE.

Компактизацию проводили в пресс-форме PIKE рис. 2.3, используемой для приготовления таблеток вещества с КВг при записи ИК спектров с диаметром пуансона 13 мм. РП с постоянной навеской 0,5 г засыпали в пресс-форму и подвергали быстрому нагружению при постоянном давлении (нагрузке) в течении определенного времени компактизации. После завершения процесса компактизации таблетку РП СВМПЭ извлекали выталкиванием.

2.1.3. Монолитные пленки СВМПЭ

Монолитные пленки СВМПЭ получали прессованием (рис. 2.4.) в условиях двухосного сдвига в специально созданных обогреваемых пресс-формах (рис. 2.5.) с диаметром пуансона 30 мм и 55 мм и постоянном давлении 30 МПа в интервале температур от 20 до 175°C при продолжительности процесса 30 минут. После охлаждения пресс-формы разбирались с излечением монолитной пленки диаметром соответственно 30 и 55 мм.



Рис. 2.4. Пресс.

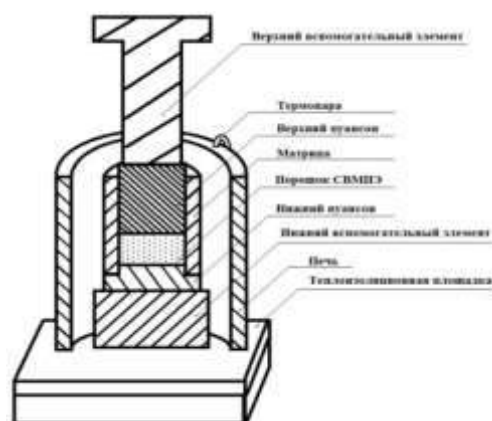


Рис. 2.5. Пресс-форма.

2.1.4. Пленочные нити СВМПЭ с различной кратностью ориентационного вытягивания

Пленочные нити с различной кратностью ориентационного вытягивания



получали растяжением «лопаток», вырубленных из монолитных пленок СВМПЭ при помощи штампа с размером рабочей части 10 x 3 мм (рис. 2.5.) и пресса (рис. 2.6.), в различных режимах при разных температурах на разрывной машине TIRAtest-2000 (ГДР), оборудованной термокамерой (рис. 2.7.).



Рис. 2.6. Пресс.



Рис. 2.7. Разрывная машина.

2.2. Экспериментальные методы исследования

Методология работы построена на комплексном использовании современных экспериментальных методов исследования (оптическая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрии, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и механические испытания) для изучения строения РП СВМПЭ, а также структурных перестроек, происходящих при их компактизации и монолитизации. Предложен совершенно новый и оригинальный ИК спектроскопический метод оценки качества монолитной пленки путем анализа рассеянного от образца света.

2.2.1. Оптическая микроскопия

Для получения гистограммы распределения частиц РП по размерам и определения среднего размера частиц использовали результаты обработки программой Image Pro микрофотографий, полученных на оптическом микроскопе Hyperion 1000 ИК-Фурье спектрофотометра VERTEX 70 фирмы Bruker. Для получения микрофотографий образцы РП СВМПЭ располагали на отражающей подложке и в режиме отражения с использованием 15-кратного объектива получали оптические изображения.

2.2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию РП СВМПЭ исследовали с помощью с помощью растрового электронного микроскопа JEOL 6610 LV. С целью улучшения качества изображения (для предотвращения скапливания заряда на поверхности) образцы помещались на специальные токопроводящие подложки и с использованием катодного распыления покрывались тонким слоем (не более 10 нм) платины. Для снижения деградирующего воздействия на полимерные образцы излучения сканирующего электронного зонда исследования проводились при ускоряющем напряжении не более 5 кВ с разрешающей способностью микроскопа не менее 3 нм.

2.2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – основана на измерении разности тепловых потоков между образцом и эталоном. Разность тепловых потоков испытуемого образца и эталонного тигля измеряют как функцию температуры при нагревании образцов по определенной температурной программе. По разности температур, фиксируемой вследствие отличия теплоемкостей испытуемого образца и эталона определяют разницу тепловых потоков между испытуемым образцом и эталоном, которую регистрируют как функцию температуры. Схема прибора показана на рис. 2.8.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) оценивали степень кристалличности различных образцов СВМПЭ (РП и пленки) на калориметре Mettler DSC-30. Термограммы записывали в температурном интервале от комнатной температуры до 200 °С со скоростью нагревания 10 град/мин. Для анализа готовили навески 10 мг, помещённые в стандартные кюветы. Для каждого образца регистрировали кривую 1-го нагрева, кривую охлаждения и кривую 2-го нагрева. Степень кристалличности по данным метода ДСК рассчитывали, как отношение теплового эффекта плавления экспериментального образца к теплоте плавления совершенного кристалла ПЭ, которая составляет 293 Дж/г [1]

$$\kappa_{\text{ДСК}} = (\Delta H_m / \Delta H_0) \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где $\Delta H_0 = 293 \text{ Дж/г}$ – энтальпия плавления совершенного монокристалла ПЭ.

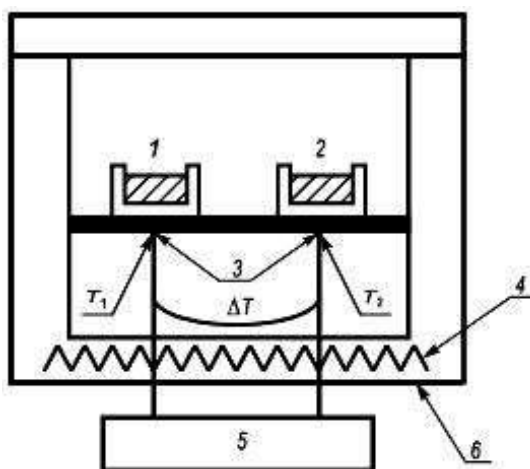


Рис. 2.8. Схема прибора ДСК по тепловому потоку.

1- испытуемый образец; 2 - эталонный тигель или эталонный образец; 3 - термопары; 4 - общий нагреватель; 5 - измерительный контур; 6 - печь; T_1 - температура испытуемого образца; T_2 - температура эталонного тигля или эталонного образца; ΔT - разница температур испытуемого образца и эталонного тигля или эталонного образца.

2.2.4. ИК спектроскопия.

Для оценки качества монокристаллических пленок СВМПЭ использовали метод ИК спектроскопии, заключающийся в анализе упругого рассеянного света от образца. ИК спектры пленок записывали на ИК-Фурье спектрофотометре «Vertex 70» фирмы Bruker в диапазоне частот $400-7000 \text{ см}^{-1}$ и оценивали поведение характерного для дисперсных сред перегиба фона в ИК спектре. Степень кристалличности $\kappa_{\text{ИКС}}$ образца рассчитывали по отношению интенсивности ИК полос поглощения 720 и 730 см^{-1} [1]

$$\kappa_{\text{ИКС}} = D_{730}/D_{720}, \quad (2.2)$$

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

Для образцов с толщиной более 50 мкм степень кристалличности образца рассчитывали по интенсивности полосы поглощения 1897 см^{-1}

$$\chi_{\text{ИКС}} = 9,64 + 12,89 D_{1897}/d_{\text{пленки}}, \quad (2.3)$$

где D_{1897} – оптическая плотность полосы поглощения, характеризующая кристаллическую фазу полимера, $d_{\text{пленки}}$ – толщина пленки в см.

Метод ИК спектроскопии в поляризованном свете использовали для оценки изменения конформационного состава полимера и степени ориентации различных молекулярных сегментов. Оптические плотности ИК полос поглощения, характеризующие содержание различных конформеров, рассчитывали по формуле [1]

$$D = (D_{\parallel} + 2D_{\perp}) / 3, \quad (2.4)$$

где D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности при параллельной и перпендикулярной поляризации ИК излучения относительно оси ориентации пленки. Конформационные перестройки оценивали по изменению на частотах спектра 720 см^{-1} (T_m , $m = 2-7$) и 730 см^{-1} (T_m , $m > 7$), соответствующих маятниковым колебаниям CH_2 -групп в аморфных и кристаллических областях (T – транс-изомеры). По величине ИК дихроизма $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ оценивали степень молекулярной ориентации полимерных цепей $\langle \cos^2\Theta \rangle$ для маятниковых колебаний CH_2 -групп по формуле [1]

$$\langle \cos^2\Theta \rangle = (2 - R) / (2 + R), \quad (2.5)$$

где Θ – угол между осью молекулярного сегмента и осью ориентации.

Для получения распределения рассеивающих частиц по размерам, обработкой ИК-спектров пропускания образцов, использовали спектроскопический подход [145]. Суть этого метода состоит в том, что при

прохождении через образец интенсивность падающего излучения снижается не только за счет поглощения, но и за счет упругого рассеяния на неоднородностях структуры образца. Анализ компоненты, вызванной рассеянием на неоднородностях (частицах наполнителя, порах и др.) позволяет получить распределение частиц по размерам и оценить их средний размер в объеме полимерной матрицы

Для получения распределения частиц по размерам из ИК спектров необходимо выполнить следующие операции:

1) провести коррекцию спектра по базовой линии 100% для исключения влияния эффекта - вклада рассеяния - в спектр. На рис.2.9 исходный спектр – кривая 1 и скорректированный по базовой линии 100% спектр – кривая 2;

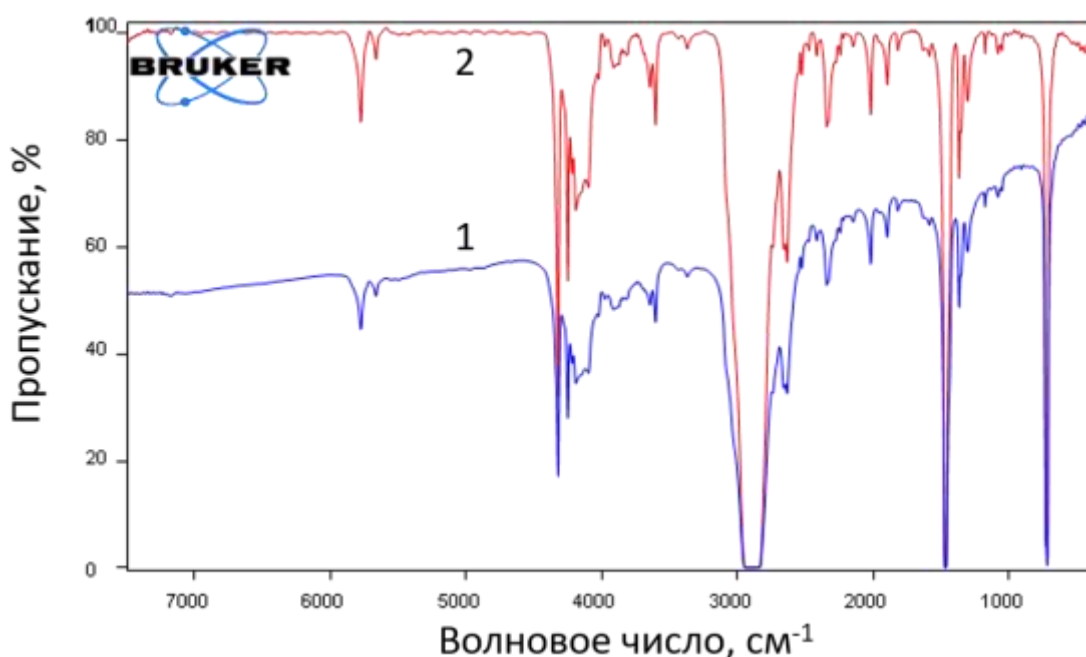


Рис. 2.9. ИК спектр пропускания пленки СВМПЭ, полученной монолитизацией при 65°C (1), спектр, скорректированный по базовой линии 100% (2).

2) Для расчета компоненты, вызванной рассеянием, проводится вычитание скорректированного спектра из исходного с использованием программного обеспечения ИК- спектрометра фирмы BRUKER (программа OPUS). Так на рис. 2.10 изображены скорректированный по базовой линии 100% спектр – кривая 1 и спектр вычитания – кривая 2;

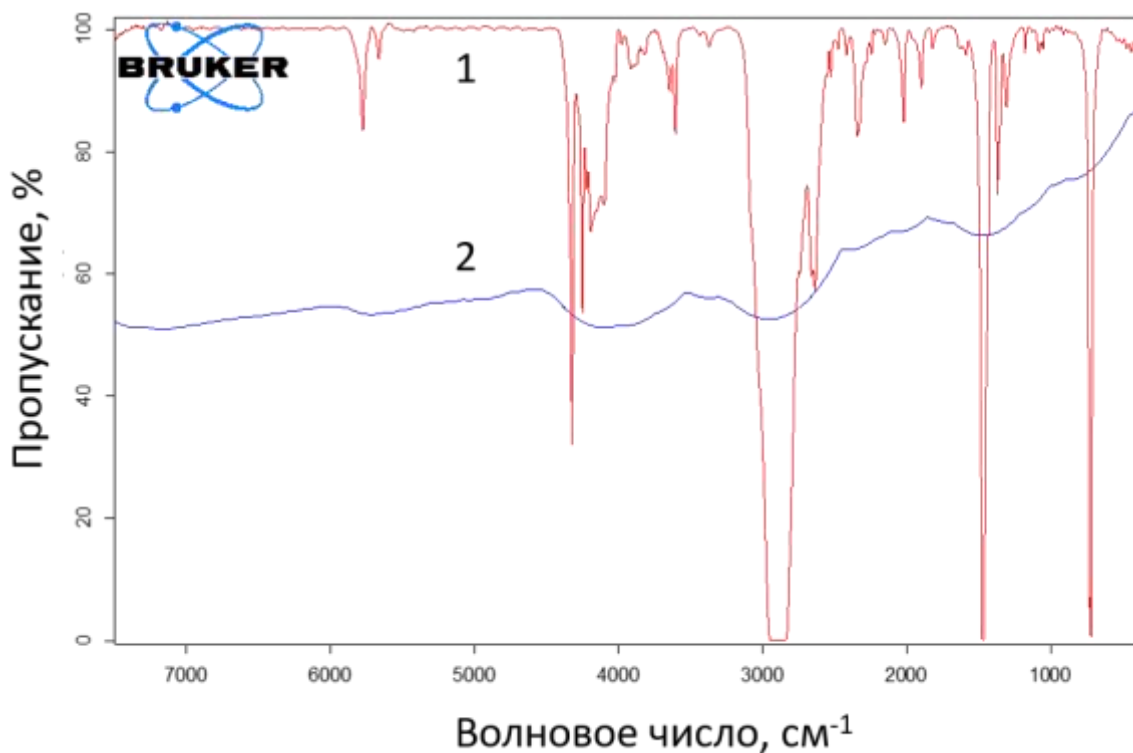


Рис. 2.10. Спектр, скорректированный по базовой линии 100% (1), спектр вычитания (2).

3) спектр вычитания открываем в программе Origin. и производим его аппроксимацию к сигмовидной форме. На рис.2.11. изображены спектр вычитания – кривая 1, и функция аппроксимации – пунктирная кривая 2;

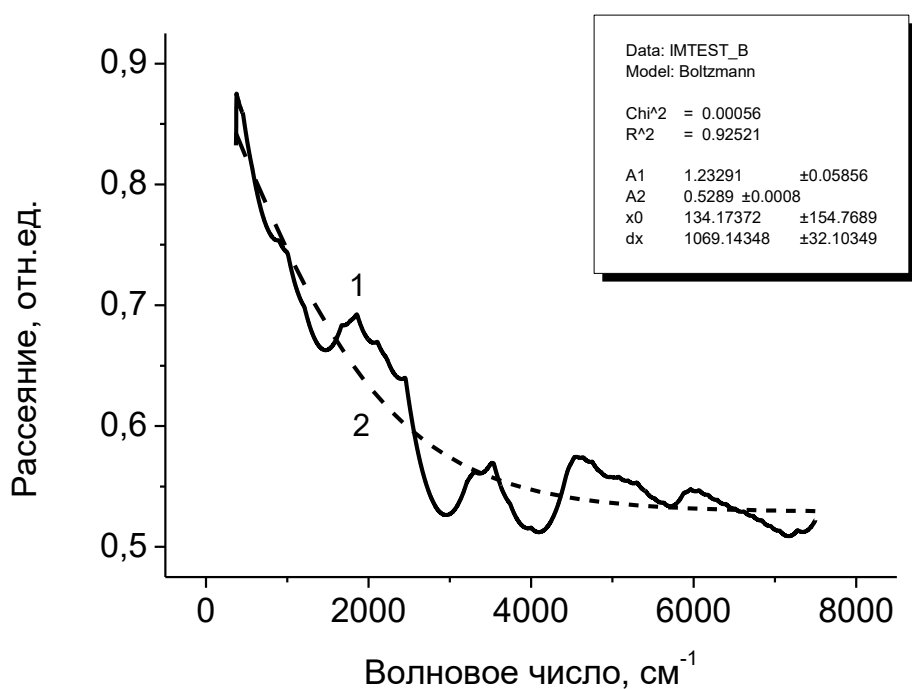


Рис. 2.11. Спектр вычитания (1), функция аппроксимации (2).

4) осуществляем переход от волнового числа к микрометрам (рис. 2.12), используя формулу

$$\vartheta \text{ (в см}^{-1}\text{)} = \frac{10000}{\lambda \text{ (в мкм)}}; \quad (2.6)$$

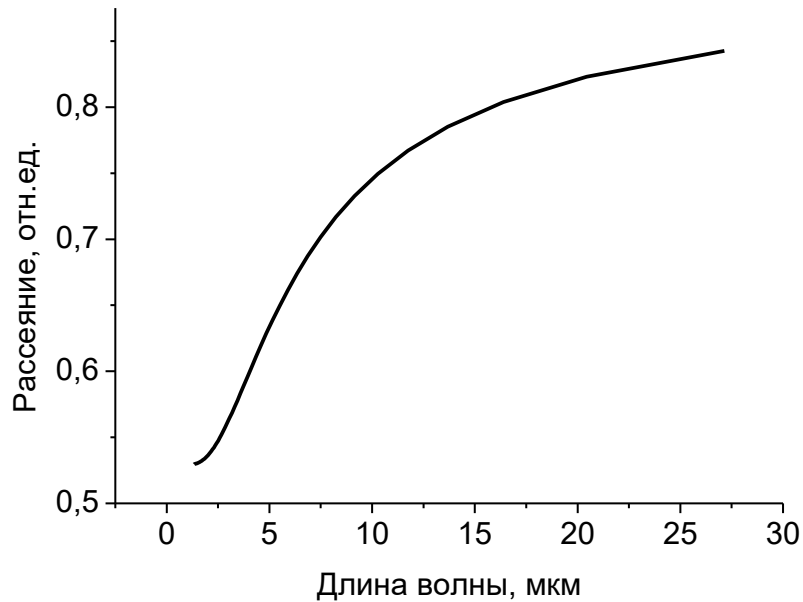


Рис. 2.12. Функция рассеяния, переведенная по оси абсцисс из см^{-1} в мкм.

5) дифференцированием полученной кривой рассеяния получаем распределение частиц по размерам (рис. 2.13), максимум которого соответствует среднему размеру неоднородностей в объеме образца – 3,8 мкм.

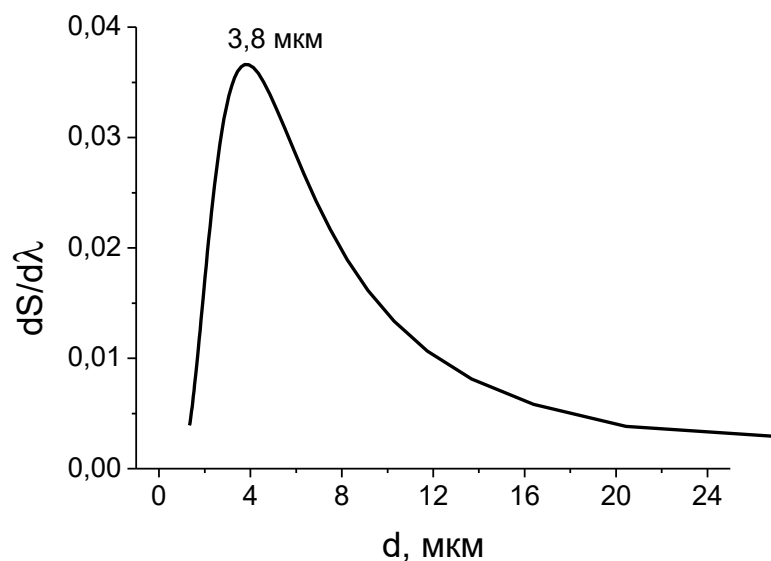


Рис. 2.13. Распределение рассеивающих частиц в объеме полимерного образца с наиболее вероятным размером неоднородностей.

2.2.5. Рентгеноструктурный анализ

Фоторентгенограммы в больших углах дифракции получены на установке Xenocs XeuSS SAXS/WAXS System (источник Genix3D, детектор Pilatus 300k, излучение $\text{CuK}\alpha$, длина волны рентгеновского излучения $1,54\text{\AA}$). Проведено сканирование по различным направлениям и получены экваториальные, меридиональные и интегральные дифрактограммы.

Степень кристалличности по данным PCA (C_{PCA}) рассчитывали из интегральных кривых как отношение площади кристаллических рефлексов 110 и 200 к общей площади кристаллических максимумов и аморфного гало:

$$C_{\text{PCA}} = \frac{I_{110} + I_{200}}{I_{110} + I_{200} + I_a}. \quad (2.7)$$

Для ориентированных образцов также рассчитывали значение $\langle \cos^2\varphi \rangle$ и функцию ориентации Германса $F_{\text{ор}}$:

$$\langle \cos^2\Theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2\varphi \sin\varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin\varphi d\varphi}, \quad (2.8)$$

φ – угол между осью цепи и направлением растяжения;

$I(\varphi)$ – интенсивность при азимутальном угле φ ;

$$F_{\text{ор}} = (3\langle \cos^2\Theta \rangle - 1)/2. \quad (2.9)$$

2.2.6. Механические испытания

На разрывной машине TIRAtest-2000 (ГДР), оборудованной термокамерой, оценивали механические свойства полученных пленок. Образцы для проведения механических испытаний получали из монолитных пленок СВМПЭ после проведения процесса монолитизации компактизованных РП СВМПЭ, для чего с помощью штампа и прессы вырубали двухсторонние «лопатки» с размером рабочей части $10 \times 3 \times 0,35$ мм.

Лопатку помещали в зажимы разрывной машины и проводили испытание. Образцы деформировали со скоростью 5 мм/мин до разрыва при температурах $T = 20, 60, 100$ и 135°C . Для каждого испытания записывали кривую нагружения (зависимость напряжения от деформации) и определяли следующие механические характеристики: модуль упругости, предел текучести, удлинение в пределе текучести, прочность, удлинение при разрыве, остаточное удлинение (после разгрузки и усадки).

2.2.7. Определение насыпной плотности РП СВМПЭ

Для определения насыпной плотности навеску РП массой $M = 50-150$ г загружали в мерный стакан объемом 500 мл. Измеряли объем (V) РП в стакане. Значение насыпной плотности находили из отношения

$$\rho_n = M / V . \quad (2.10)$$

2.2.8. Определение характеристической вязкости и молекулярной массы СВМПЭ

ММ массу СВМПЭ определяли по характеристической вязкости вискозиметрическим методом по формуле [141]

$$MM = 53700 \cdot [\eta]^{1,49} , \quad (2.11)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость раствора СВМПЭ в декалине при 135°C .

Характеристическую вязкость измеряли с помощью вискозиметра Убеллоде (тип ВПЖ-1, диаметр капилляра 0,54 мм, объем 20-30 мл) по стандартной методике [142]. В вискозиметр засыпали навеску РП СВМПЭ и заливали дегазированный при остаточном давлении 400 Па декалин с 1 % антиоксиданта Ирганокс-900 с получением 0,05 % суспензии полимера.

Вискозиметр помещали в термостат, заполненный силиконовым маслом, и в течение 30 минут осуществляли перемешивание барботированием азота. Далее включали термостат нагревали вискозиметр до 135 °С и выдерживали при температуре 135 °С в течение часа до полного растворения СВМПЭ, прекращали подачу азота. После охлаждения до комнатной температуры проводили замер времени истечения раствора СВМПЭ через капилляр. Характеристическую вязкость рассчитывали по уравнению Соломона-Сьюта [143]

$$[\eta] = \frac{2 (\eta_{\text{уд.}} - \ln \eta_{\text{отн.}})^{0,5}}{C}, \quad (2.12)$$

где C – концентрация раствора; $\eta_{\text{уд.}} = (\tau - \tau_0)/\tau_0$ – удельная вязкость раствора; $\eta_{\text{отн.}} = \tau/\tau_0$ – относительная вязкость раствора; τ – время истечения раствора; τ_0 – время истечения растворителя.

Глава 3. СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ МЕТОДА ТВЕРДОФАЗНОГО ФОРМОВАНИЯ СВМПЭ

Методом твердофазного формования могут быть получены высокопрочные пленочные нити СВМПЭ для РП СВМПЭ с $MM = 0,5-4,0 \times 10^6$ г/моль с $\sigma_p = 2,5$ ГПа и $E = 130$ ГПа [120].

Следует отметить, что РП СВМПЭ с одинаковой ММ можно получить как при различных параметрах процесса полимеризации, так и при различном составе каталитической системы. Эти различия приводят к образованию РП СВМПЭ с существенно отличающейся морфологии. Таким образом эта многофакторность делает единственно возможным вариантом выбора РП СВМПЭ для проведения дальнейших исследований анализ зависимости их способности к получению высокопрочной высокомодульной нити от морфологии для массива РП с различной морфологией при использовании единого для всех РП стереоспецифического катализатора. Сформировать подходящий массив РП СВМПЭ различной морфологии пригодных для переработки в высокопрочную нить удалось за счет использования в процессе суспензионной полимеризации этилена нанесенных титан-магниевых катализаторов различного состава и использования различных режимов полимеризации. Использовались нанесенные титан-магниевые катализаторы Циглера-Натта ИКТ-8-20, содержащие в своем составе хлориды титана в качестве инициатора полимеризации, нанесенные на подложку с контролируемой морфологией состоящей из активированных пористых соединений магния, и сокатализатор в виде алюминийорганического соединения. Различная морфология РП СВМПЭ достигалась изменением параметров каталитической системы (размер частиц катализатора и содержанием инициатора – титана) и внесением изменений в параметры суспензионной полимеризации этилена (температура полимеризации этилена и давление этилена в реакторе полимеризации).

Свойства анализируемых РП СВМПЭ показаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Влияние величины характеристической вязкости РП СВМПЭ на их способность к осуществлению формования и получению высокопрочных нитей [144].

№ партии	Характеристическая вязкость, дл/г	ММ 10^6 г/моль	Формуемость	Кратность вытягивания, λ	Разрывная прочность, σ_r , сН/текс
333	28,0	7,7	-	-	-
4	24,6	6,3	-	-	-
336	21,0	5,0	-	-	-
344	15,7	3,2	-		
385	8,3	1,3	-		
376	28,0	7,7	+	8,3	151
24	17,1	3,7	+	9,6	184
685	18,5	4,2	+	14,7	215
398	16,0	3,3	+	39,2	284
399	19,0	4,3	+	30,5	292
449	24,5	6,6	+	18,0	176

Из анализа данных, представленных в таблице 3.1. можно сделать вывод, что не все РП СВМПЭ синтезированные на нанесенных титан-магниевого катализаторах Циглера-Натта обладают способностью к образованию из них высокопрочных пленочных нитей, причем в широком интервале ММ = 3,2-7,7·10⁶. При этом в вышеотмеченном интервале ММ наблюдались и РП СВМПЭ с наиболее высокой способностью к образованию высокопрочных нитей СВМПЭ, такие как №398 и 399. Также следует отметить, что и РП с одинаковой ММ проявляли разную способность к

образованию высокопрочных пленочных нитей – РП №333 и 376. Выше отмеченное позволяет сделать выводы:

- на способность к образованию высокопрочных нитей из СВППЭ влияет морфология РП СВМПЭ;
- повышение ММ РП СВМПЭ не приводит к соответствующему увеличению прочности получаемых нитей из СВМПЭ;
- существует оптимальная морфология РП СВМПЭ, позволяющая получить высокопрочные нити из СВМПЭ.

Автором были рассмотрены все стадии твердофазного формования СВМПЭ [146-163].

3.1. Подбор РП СВМПЭ с оптимальной морфологией для твердофазного формования

3.1.1. Анализ РП СВМПЭ методом оптической микроскопии

Для выявления оптимальной для получения высокопрочных нитей СВМПЭ морфологии был исследован РП № 399 обладающий максимальной разрывной прочностью. Микрофотография и гистограмма распределения частиц по размерам для РП СВМПЭ № 399 представлена на рис. 3.1.

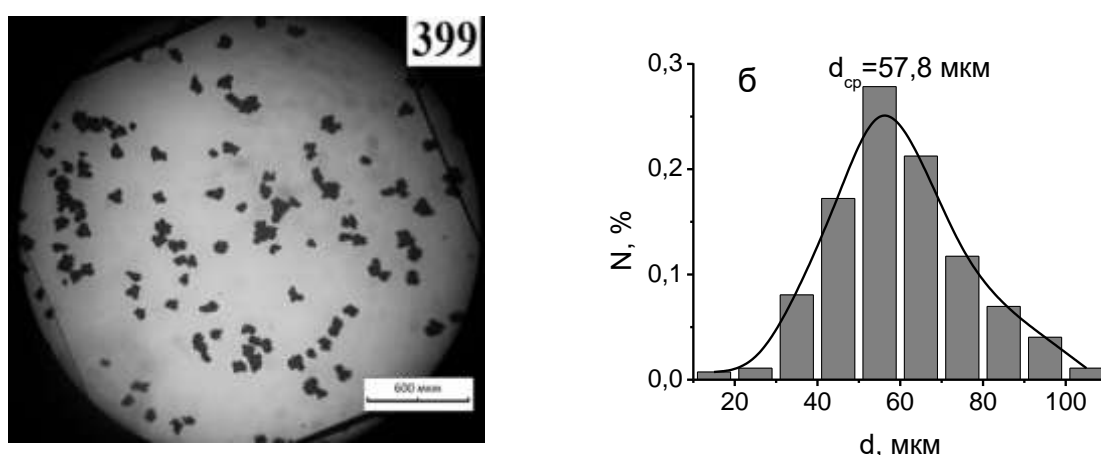


Рис. 3.1. Микрофотографии и распределение частиц по размерам РП №399.

На рис. 3.1 наблюдаем достаточно узкое молекулярно-массовое распределение частиц по размерам и определенный средний размер частиц составил 57,8 мкм. Для осуществления сравнительно анализа также был проведен анализ РП СВМПЭ для которых получить высокопрочные пленочные нити оказалось невозможно. На рис. 3.2 показан результат исследования таких РП, а именно РП №376 и 385.

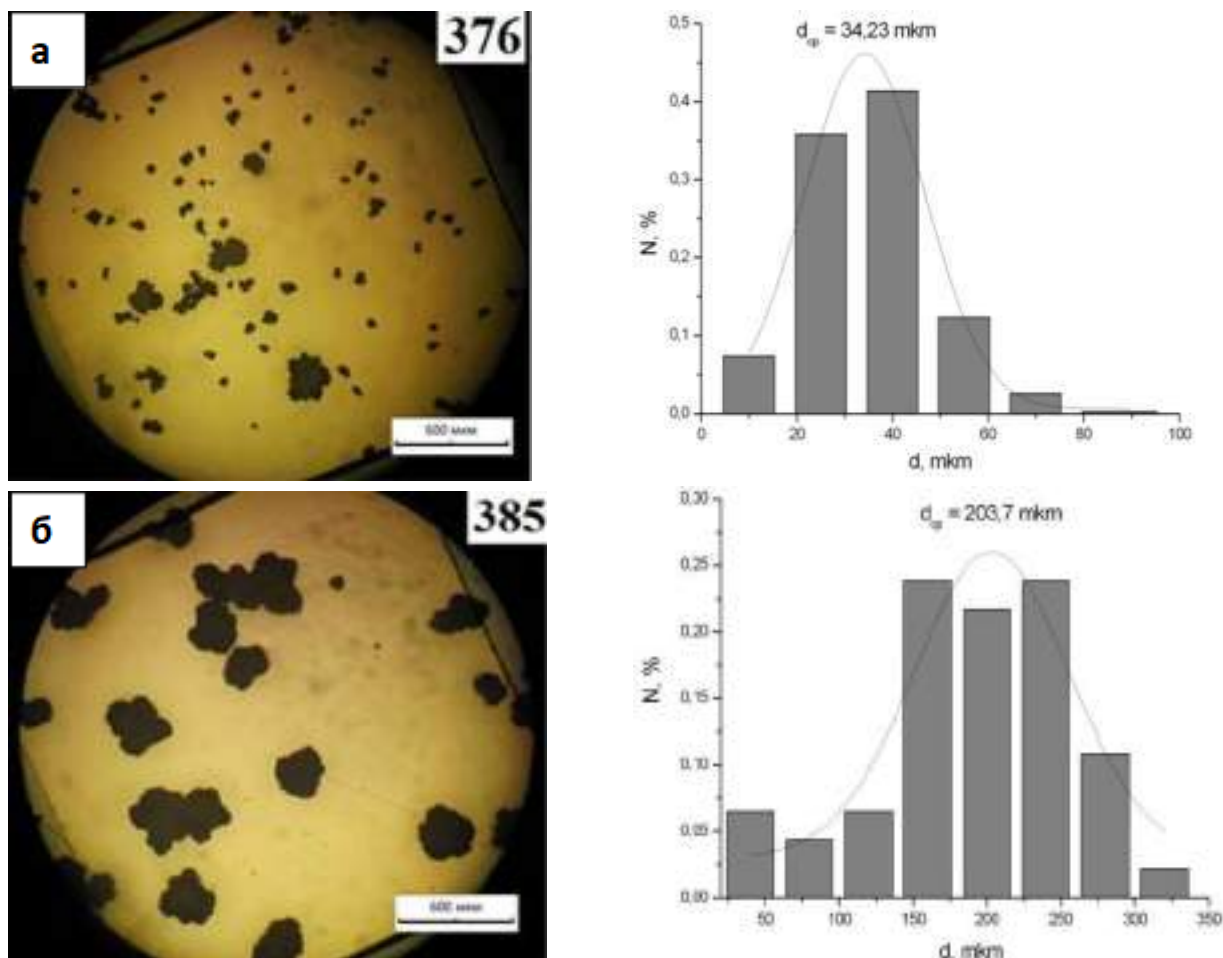


Рис. 3.2. Микрофотографии и распределение частиц по размерам РП СВМПЭ: а - РП №376 (формование стабильное, нить не тянется); б - РП №385 (не формуется).

Анализ гистограмм (рис. 3.1 и 3.2) показал, что высокопрочные волокна получаются из РП со средним размером частиц 60-90 мкм (№ 399). С меньшим (РП № 376) и большим размером частиц (РП № 385) прочность готового волокна снижается (табл. 3.1).

Анализ условий синтеза исследованных большого числа РП СВМПЭ показал:

- РП, синтезированные на нанесенных титан-магниевых катализаторах с повышенным содержанием титана 4% в катализаторе, не обладают способностью к переработке в высокопрочную нить;
- РП, синтезированные на катализаторах имеющих большой размер частиц (9,6 мкм), не обладают способностью к переработке в высокопрочную нить;
- РП, синтезированные на катализаторах с низким содержанием титана в катализаторе 0,3 %, обладают слабой способностью к ориентационному вытягиванию, причем с повышением у них молекулярной массы с 4,2 до $7,7 \cdot 10^6$ г/моль достигаемая кратность вытяжки (коррелирующая с прочностью) снижается с 14,7 до 5,5;
- РП, синтезированные на катализаторах с малым размером частиц (3,5 мкм) (№399) обладают способностью к переработке в высокопрочную нить с максимальной разрывной прочностью на уровне около 3 ГПа.

3.1.2 Анализ РП СВМПЭ методом сканирующей электронной микроскопии

На рис. 3.3 представлены, полученные на растровом электронном микроскопе JEOL 6610 LV, микрофотографии характерных РП СВМПЭ, отобранных исходя из различной способности к образованию высокопрочных нитей, отражающие их тонкое строение.

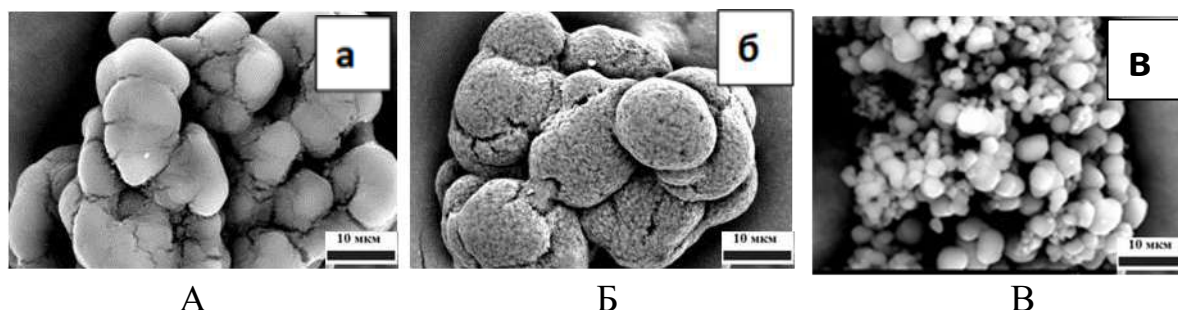


Рис. 3.3. Микрофотографии РП различной способности к образованию высокопрочных нитей: А – РП №398, размер субчастиц 12 мкм, формирование стабильное; Б – РП № 685, размер субчастиц 20 мкм, формуется, не тянется; В - РП № 4, размер субчастиц 3 мкм, не формуется.

На представленных на рис. 3.3 микрофотографиях отдельных частиц РП СВМПЭ наблюдается их тонкое строение – фибриллярно-глобулярное. Так отдельные частицы представляют собой агрегаты сфероидных частиц различного размера соединенных вытянутыми фибриллярными тяжами.

При анализе тонкой структуры РП СВМПЭ (рис. 3.3) и сопоставлению с их свойствами, отраженными в таблице 3.1 можно сделать следующий вывод: высокопрочные СВМПЭ нити получаются у РП с размером субчастиц 10-15 мкм (например, РП №398), для РП не перерабатываемым в высокопрочные нити размер субчастиц находится в интервалах 20-50 мкм (например, РП № 685) и 2-5 мкм (например, РП № 4).

Таким образом можно утверждать:

- морфология реакторных РП СВМПЭ, синтезированных на нанесенных титан-магниевых катализаторах при вариации режимов полимеризации, оказывает определяющее влияние на их способность к образованию высокопрочных волокон;
- высокопрочные нити могут быть получены из РП СВМПЭ со слабо фибриллярным строением со средним размером частиц 60-90 мкм и размером субчастиц 10-15 мкм;
- РП СВМПЭ, соответствующий вышеуказанному строению, может быть получен при использовании нанесенного титан-магниевого катализатора с содержанием титана около 3 % и малым размером частиц около 3 мкм, при низких значениях реакционной температуры – около 50 °С и давления этилена около 1 атм;
- ММ РП СВМПЭ, способного перерабатываться в высокопрочные нити находится в интервале $3,3-4,3 \times 10^6$ г/моль (РП №398 и 399).

Для выявления влияния количества микрофибрилл, связывающих частицы в субчастицы, на способность РП СВМПЭ к получению высокопрочных нитей были выбраны РП № 399 и РП № 24 со сходными условиями синтеза, но с разной морфологией. Тонкое строение РП СВМПЭ №399 и № 24 показано на рис. 3.4.

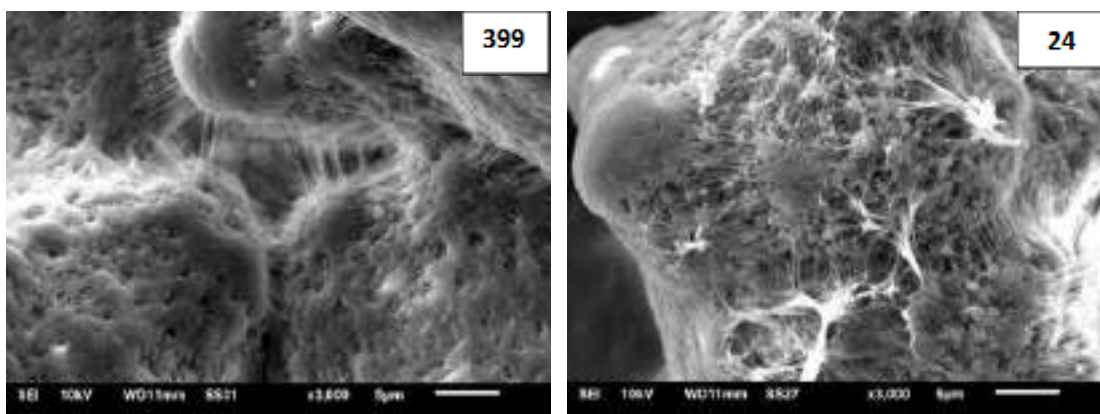


Рис. 3.4. Микрофотографии РП СВМПЭ с различным количеством микрофибрилл.

Наблюдаем, что РП № 399 в отличие от РП № 24 обладает меньшим количеством микрофибрилл, вызывающих частицы в субчастицы.

Итак, для осуществления твердофазного формования СВМПЭ наиболее подходящим оказался РП № 399, для сравнения также использовали РП № 24, имеющих насыпную плотность соответственно 0,34 и 0,38 г/см³.

3.2. Структурные перестройки при компактизации РП СВМПЭ

Процесс твердофазного формования начинается со стадии компактизации РП. Компактизацию РП № 24 и № 399 проводили в режиме быстрого нагружения одноосным сжатием в интервале приложенного давления 30-700 МПа с различной продолжительностью сжатия (рис. 3.5).

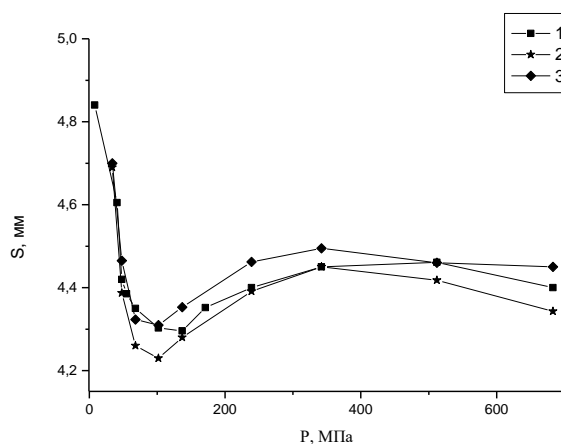


Рис. 3.5. Кривые деформации сжатия реакторных РП СВМПЭ: 1 – РП № 24, время сжатия 8 мин, 2 – РП № 24 время сжатия 15 мин, 3 – РП № 399, время сжатия 8 мин.

На рис. 3.5 наблюдается симбатность кривых нагружения РП СВМПЭ, имеющих 2 экстремума – первый в районе 100-150 МПа (минимум), второй в районе 330-350 МПа (максимум). Заметим, что вклад пластической деформации при увеличении ММ также увеличивается, что находит отражение в отчетливой ниспадающей части кривой деформации сжатия.

Микрофотографии, представленные на рис. 3.6, характеризуют влияние величины приложенного давления на морфологию таблеток из РП СВМПЭ.

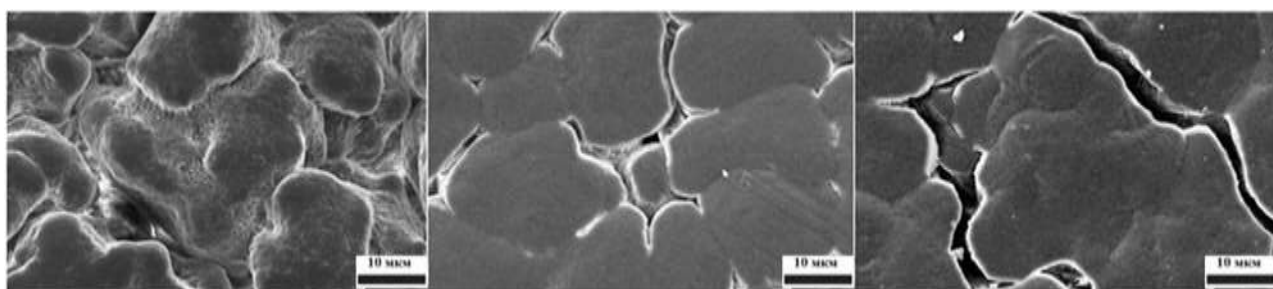


Рис. 3.6. Микрофотографии компактизованных таблеток из РП СВМПЭ (партия №399), полученных при различном давлении, степени сжатия: а - $P=54$ МПа, $\Theta = 1,8$; б - $P=135$ МПа, $\Theta = 2,1$; в - $P=680$ МПа, $\Theta = 1,9$.

Путем анализа данных рис. 3.5 и рис. 3.6. был предположен следующий механизм компактизации:

- на нисходящем участке кривой происходит сжатие РП за счет уменьшения свободного объема в РП, обусловленного сближением его частиц (рис. 3.6а), которое завершается образованием плотной структуры из частично сплюснутых частиц и некоторого количества пор (рис. 3.6б), что соответствует положению минимума на кривой деформации сжатия;
- дальнейший процесс сжатия происходит за счет совместного протекания упругой, высокоэластической и пластической деформации, увеличивающихся с ростом приложенного давления, причем при упругой и высокоэластической деформации связывания между отдельными частицами РП не происходит, и структура восстанавливается после снятия нагрузки. В свою очередь, при пластической деформации наблюдается интенсивное взаимодействие на границах раздела частиц, деформация частиц с увеличением поверхности соприкосновения. Дальнейшее развитие пластической деформации приводит

к увеличению напряжения на границе раздела частиц, что, в конечном итоге, приводит к их слиянию. При этом запасенная упругая деформация после снятия нагрузки приводит к разрушению микрофибриллярных связей между частицами РП (рис. 3.6в). Непрерывное нарастание пластической деформации при конечной величине упругой деформации приводит к появлению максимума на кривой сжатия и последующему ниспадающему участку. Известная кривая сжатия – кривая 4 на рис. 3.5 не учитывает развитие пластической деформации при увеличении давления.

3.2.1. Влияние продолжительности компактизации на характер кривой сжатия

При увеличении продолжительности компактизации (рис. 3.5) наблюдается симбатное смещение кривой сжатия в область увеличения степени сжатия РП СВМПЭ. При этом темпы увеличения этого смещения резко уменьшаются с ростом продолжительности компактизации и при продолжительности компактизации более 15 минут изменения становятся незначительными.

3.2.2. Влияние ММ РП СВМПЭ на характер кривой сжатия

На рис. 3.7 наблюдаем, что РП СВМПЭ с более высокой ММ в большей степени податливы приложенному давлению, причем вклад пластической деформации увеличивается с увеличением ММ, что находит отражение в отчетливой ниспадающей части кривой деформации сжатия при высоких давлениях. Характер кривых объясняет возникновение вывода, содержащегося в работе [164] о переходе кривой деформации сжатия на плато при давлении выше 450 МПа. В вышеуказанной работе исследовали процесс компактизации на примере РП СВМПЭ с $MM = 1,74 \cdot 10^6$ и $MM = 1,6 \cdot 10^6$ г/моль в интервале давлений до 450 МПа, что соответствует участку кривой 1 на рис. 3.7 на котором вклад пластической деформации проявляется слабо.

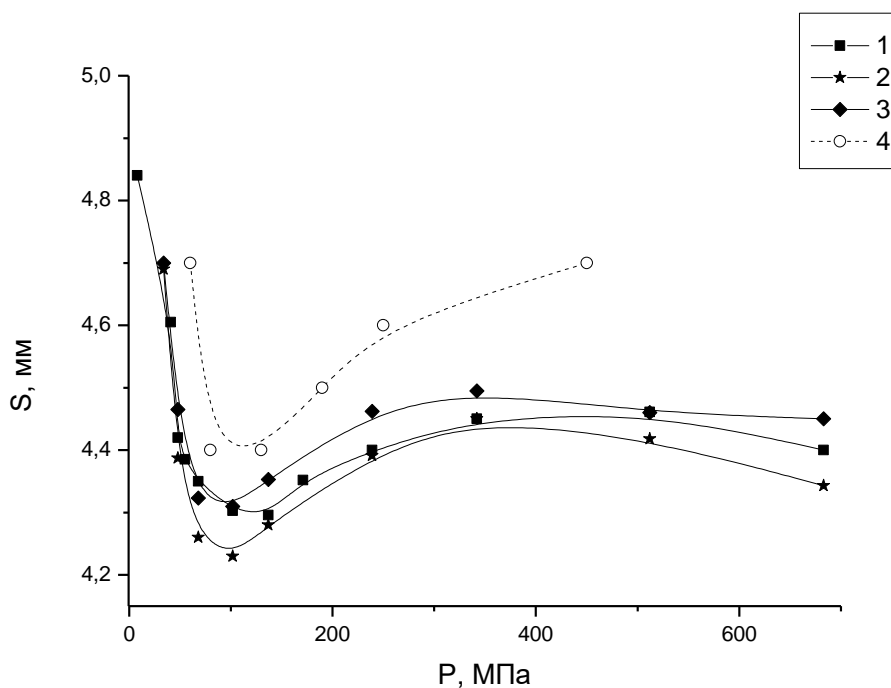


Рис. 3.7. Кривые деформации сжатия РП СВМПЭ с различной средневязкостной молекулярной массой: 1 – $M_{\eta} = 1,7 \cdot 10^6$ г/моль; 2 – $M_{\eta} = 4,6 \cdot 10^6$ г/моль; 3 – $M_{\eta} = 5,0 \cdot 10^6$ г/моль, 4 - схематическое изображение известной кривой деформации сжатия [164].

Как уже указывалось выше напряжения, возникающие на границах раздела частиц под действием пластической деформации, приводят к их взаимному слиянию. При этом исчезает граница раздела частиц, а вновь образуемые связи зачастую сохраняются и при снятии приложенного давления даже в исследуемом интервале давлений. По видимому, при дальнейшем повышении приложенного давления (выше исследуемого интервала) возможно получение монолитных пленок СВМПЭ при комнатной температуре. Косвенно это подтверждает факт получения монолитной пленки при проскальзывании РП СВМПЭ в зазор между поршнем и внутренней поверхностью прессформы при приложенном давлении 680 МПа, сопровождающимся интенсивным протеканием процесса пластической деформации – процессом упрочнения структуры. Микрофотографии монолитной пленки СВМПЭ, полученной этим методом, иллюстрирует рис. 3.8.

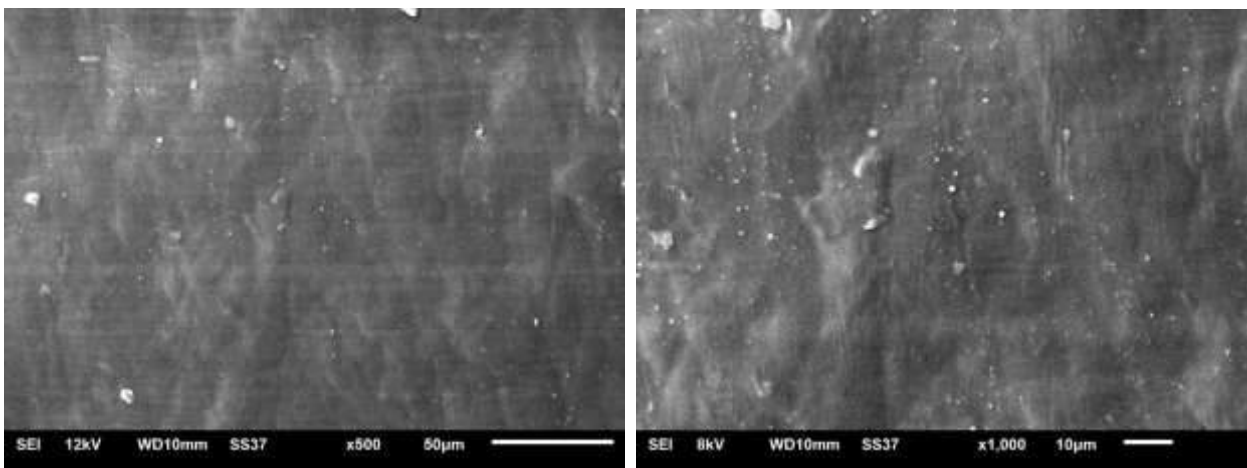


Рис. 3.8. Монолитная пленка СВМПЭ полученная при комнатной температуре из РП СВМПЭ с $M_n = 4,6 \times 10^6$ г/моль проскальзыванием в зазор между поршнем и внутренней стенкой пресс-формы.

3.2.3. Влияние времени релаксации на характер кривой сжатия

Анализ симбатных кривых деформации сжатия, представленных на рис. 3.9 позволяет сделать следующие выводы:

- структурные изменения, происходящие в процессе компактизации носят необратимый характер;
- процесс перестроек с разным временем релаксации, завершается приблизительно за 2 года.

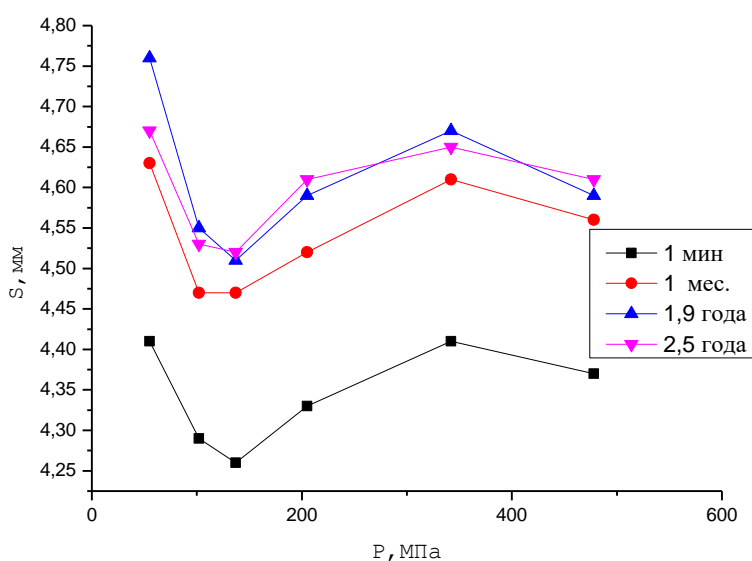


Рис. 3.9. Кривые деформации сжатия РП СВМПЭ № 399 для разных времен релаксации.

3.2.4. Влияние морфологии РП СВМПЭ на протекание его компактизации

На рис. 3.7 наблюдаем, что в начальный период компактизации (рис. 3.7, А и В) РП СВМПЭ с большей степенью фибриллярности (РП № 24) в меньшей степени подвержен компактированию, а в области повышенных давлений РП соответствующей морфологии в большей степени подвержены проявлению деструкционных явлений. Таким образом РП с небольшой фибриллярностью и с малым количеством ламеллярных ответвлений показывают более однородную структуру, что благоприятно для дальнейших структурных превращений при проведении процессов твердофазного формования.

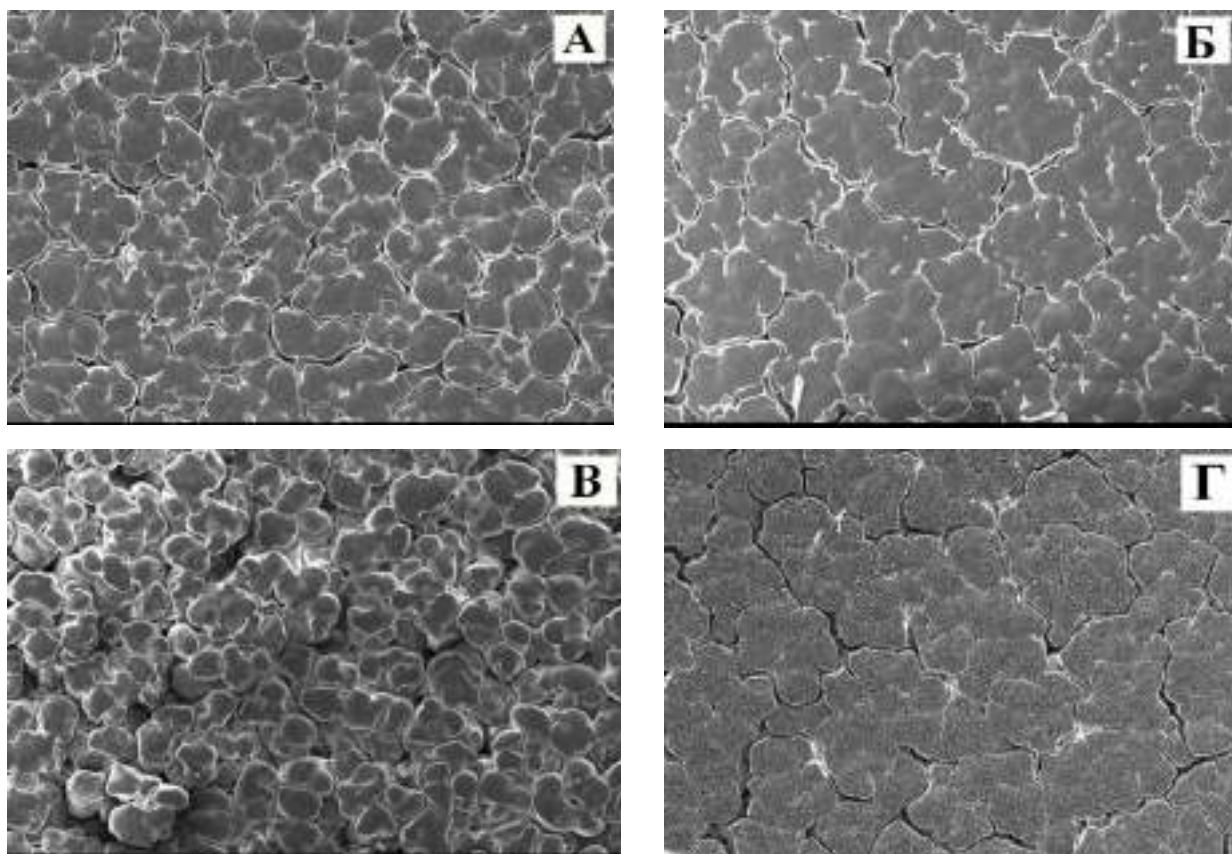


Рис. 3.7. Микрофотографии таблеток из РП СВМПЭ партий № 399 (А и Б) и № 24 (В и Г), полученных при разных приложенных давлениях: А и В – 54,3 МПа, Б и Г – 407,0 МПа.

3.3. Получение монолитных пленок из компактизованных РП СВМПЭ

Процесс монолитизации компактизованных РП СВМПЭ рассмотрен для РП с различной морфологией – РП № 24 и № 399.

3.3.1. Исследование монолитизации РП СВМПЭ методом сканирующей электронной микроскопии

Для более подробного изучения изменения структуры поверхности РП № 399 и № 24 в процессе монолитизации было произведено ее исследование на сканирующем электронном микроскопе (рис. 3.8.).

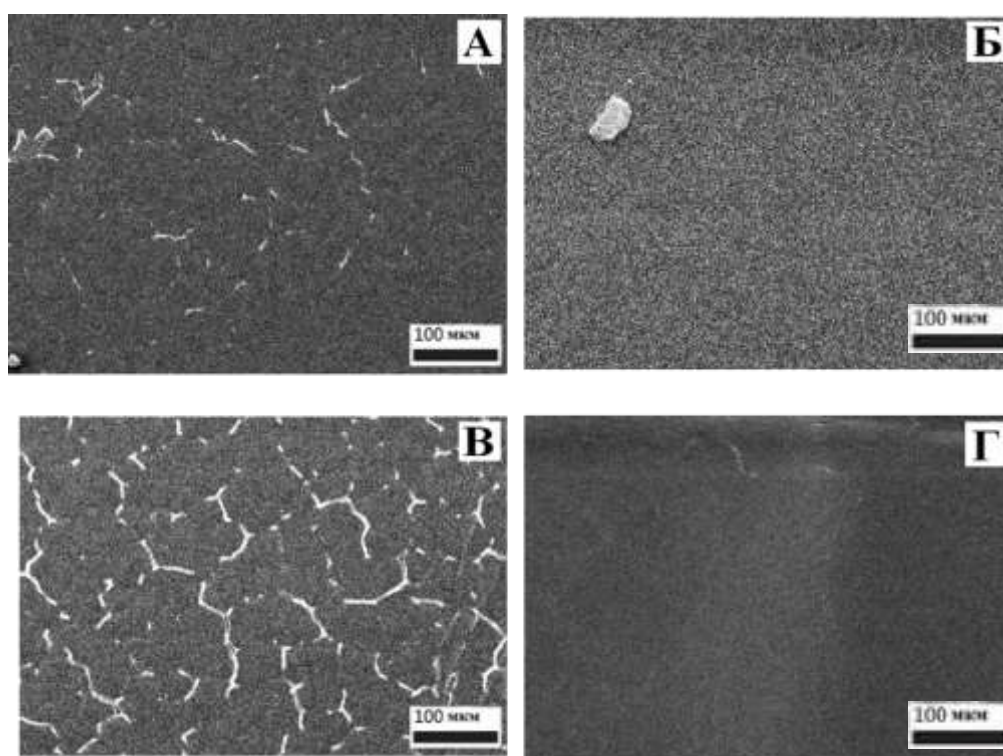


Рис. 3.8. Микрофотографии поверхности монолитизованных образцов из РП СВМПЭ № 399 (А и Б) и № 24 (В и Г), полученных при различной температуре: 75°C (А и В) и 135 °С (Б и Г).

Микрофотографии на рис. 3.8 демонстрируют лучшую способность к монолитизации РП с меньшим количеством микрофибрилл (№ 399). Действительно, для РП № 24 на рис. 3.8В наблюдаем больше границ раздела по сравнению с рис. 3.8А (№399). Кроме того, для РП № 399 завершение процесса монолитизации наблюдается при температуре 135°C. В то же время для РП №24 при этой температуре еще наблюдаются границы раздела.

3.3.2. Исследование процесса монолитизации РП СВМПЭ методом ИК спектроскопии

На рис. 3.9 представлены ИК-спектры пропускания монолитных пленок СВМПЭ, полученных монолитизацией таблеток из РП № 399 и № 24 при различных температурах.

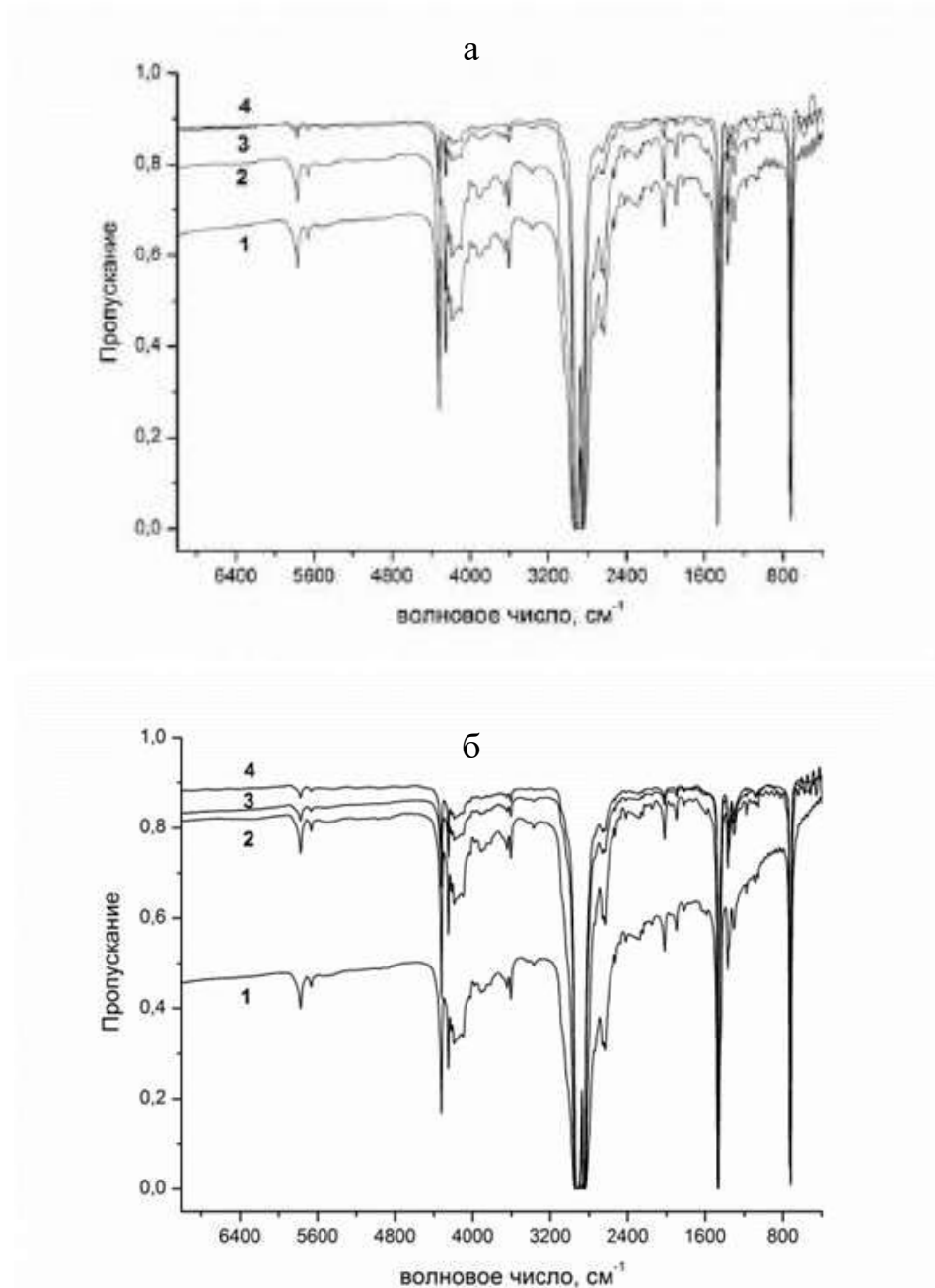


Рис. 3.9. ИК спектры пропускания пленок, полученных монолитизацией таблеток РП № 399 (а) и № 24 (б) при различных температурах: а - 75 (1), 95 (2), 135 (3) и 175°C (4); б - 40 (1), 95 (2), 135 (3) и 175°C (4) под давлением 30,0 МПа в течение 30 мин.

Из рис. 3.9 видно, что при сравнительно низких температурах монолитизации от 40 до 95 °С светопропускание через образец существенно хуже, чем при температурах от 135 °С и выше. Низкое светопропускание в пленках СВМПЭ, полученных монолитизацией при низких температурах обусловлено рассеянием на частицах РП, границы между которыми четко выражены. Улучшение светопропускания пленок, полученных монолитизацией при высоких температурах обусловлено исчезновением границ раздела между частицами РП. При высокой температуре монолитизации 175 °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 появление и рост интенсивности деструкционно-чувствительных полос поглощения в ИК области 1600-1800 см⁻¹, отвечающих колебаниям кислородсодержащих группировок. Таким образом, на основе микроскопических и ИК спектроскопических данных можно заключить, что оптимальная температура монолитизации лежит в диапазоне 135 – 140 °С. При этом способность к монолитизации РП СВМПЭ с большим количеством микрофибрилл между частицами (РП №24) хуже. Наличие большого количества микрофибрилл препятствует слиянию частиц РП.

3.3.3. ИК спектроскопический метод оценки качества монолитных пленок СВМПЭ

Для характеристики качества монолитизованных пленок СВМПЭ был предложен ИК-спектроскопический метод, основанный на анализе рассеивающей компоненты в ИК спектрах пропускания пленочных образцов СВМПЭ [1].

Используя спектроскопический подход из представленных на рис. 3.9 ИК спектров был оценен средний размер рассеивающих частиц, а также их распределение по размерам. Дело в том, что ИК спектры на рассматриваемом

рисунке демонстрируют не только снижение светопропускания для плохих по качеству пленок, но и наличие S-образного изменения спектрального фона. Такое поведение спектров свидетельствует о том, что средний размер рассеивающих частиц отвечает используемому спектральному диапазону. Наличие рассеивающих частиц в монолитизованной пленке, то есть ее неоднородность строения, могут оказать существенное влияние на конечные механические свойства пленочной нити СВМПЭ. Анализируя полученные данные (рис. 3.10 и табл. 3.2) можно заключить, что с ростом температуры монолитизации увеличивается средний размер рассеивающих частиц, тем самым уменьшается число границ раздела в пленке.

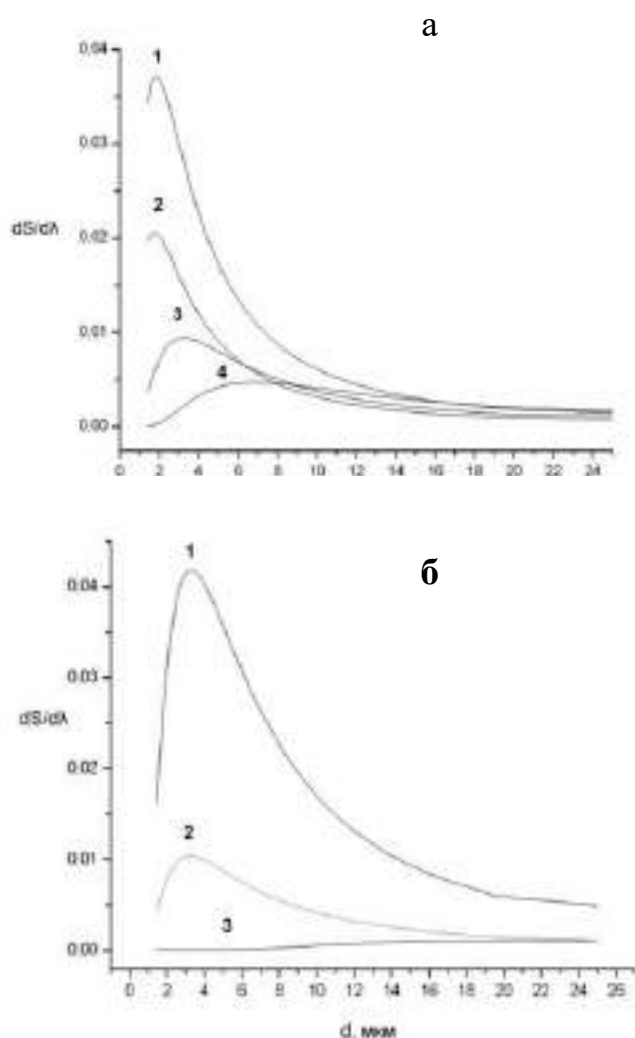


Рис. 3.10. Распределение рассеивающих частиц по размерам в пленках СВМПЭ для РП № 399 (а) и № 24 (б), полученных при различных температурах монолитизации: а – 70 (1), 95 (2), 110 (3), 135 °С (4) ; б – 40 (1), 70 (2), 95 (3) и 175 °С (3).

Таблица 3.2. Средний диаметр рассеивающих частиц для монолитизованных пленок, полученных из компактизованных таблеток РП № 399 и № 24, при различных температурах.

РП №399		РП №24	
Температура, °С	Средний диаметр частиц, мкм	Температура, °С	Средний диаметр частиц, мкм
75	1,9	40	3,9
95	1,8	95	3,2
110	3,3	110	2,9
135	6,9	175	19,6

Представляет также интерес поведение степени кристалличности монолитизованных пленок в зависимости от температуры. На рис. 3.11 показано поведение ИК кристаллического дублета $720/730\text{см}^{-1}$ в зависимости от температуры монолитизации пленок СВМПЭ.

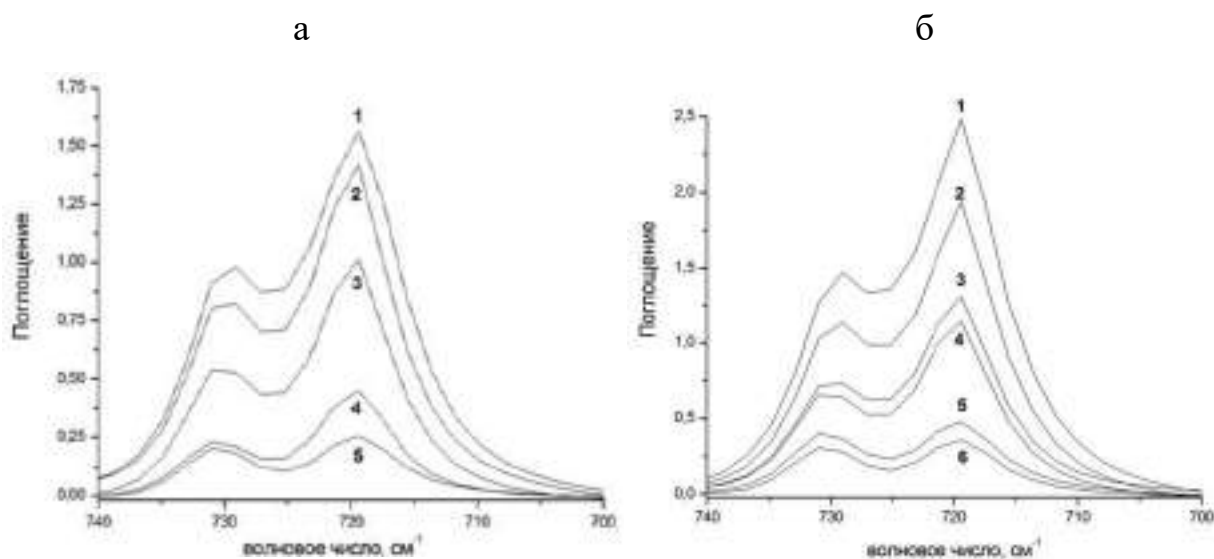


Рис. 3.11. Поведение кристаллического дублета $720/730\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах монолитизованных пленок РП СВМПЭ № 399 (а) и № 24 (б), полученных при различных температурах: а – 70 (1), 95 (2), 110 (3), 135 (4) и 175°С (5); б – 40 (1), 70 (2), 95 (3), 110 (4), 135 (5) и 175°С (6).

Видно, что с ростом температуры монолитизации уменьшается интенсивность дублета. Этот эффект обусловлен существенным уменьшением толщины пленки с ростом температуры монолитизации. Значения степени кристалличности $\chi_{\text{ИКС}}$ для монолитизованных пленок СВМПЭ, оцененные из ИК спектров (рис. 3.11) по формуле 2.2, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Зависимость степени кристалличности $\chi_{\text{ИКС}}$ для пленок из РП СВМПЭ № 24 и № 399 от температуры монолитизации под приложенным давлением 30,0 МПа в течение 30 мин.

РП СВМПЭ №399		РП СВМПЭ №24	
Температура, °С	$\chi_{\text{ИКС}}$	Температура, °С	$\chi_{\text{ИКС}}$
65	0,62	40	0,61
70	0,63	60	0,62
95	0,59	70	0,60
110	0,56	95	0,57
135	0,70	110	0,58
175	0,81	135	0,84
		175	0,87

Анализируя данные таблицы 3.3 можно заключить, что с ростом температуры монолитизации примерно до температуры 110 °С происходит снижение степени кристалличности. Такое поведение, по-видимому, обусловлено существенной перестройкой морфологии и полиморфными превращениями в СВМПЭ (перекристаллизация): из отдельных частиц РП образуется гомогенная пленка, а моноклинная кристаллическая фаза переходит в орторомбическую фазу [1]. Этот процесс для РП № 399 завершается при температуре 135-140 °С. Дальнейший рост температуры для обеих партий РП ведет к росту степени кристалличности, но это не означает, что из таких пленок в дальнейшем путем ориентационного вытягивания можно получить наиболее прочные образцы (скорее наоборот). Действительно, наиболее кристаллические пленки трудней перестроить в высокоориентированные образцы. Кроме того, при высоких температурах растет интенсивность термодеструкционных процессов, также препятствующих дальнейшему упрочнению. Следовательно, оптимальной

температурой монолитизации пленок из РП СВМПЭ 399 являются температуры 135-140 °С. РП № 24 подвергается компактизации и монолитизации при указанных условиях значительно хуже, по сравнению с РП № 399. Поэтому именно различие строения исходных РП СВМПЭ обусловлено различие в механических характеристиках конечных волокон, получаемых методом гель-формования [1].

3.3.4. Исследование процесса монолитизации РП СВМПЭ при различных температурах методом дифференциальной сканирующей калориметрии

На рис. 3.12 показано поведение термограмм плавления пленок СВМПЭ, полученных монолитизацией при различных температурах. Для сравнения приведены термограммы плавления РП СВМПЭ и компактизованной при комнатной температуре таблетке СВМПЭ. Следует отметить, что температура плавления РП имеет высокое значение (~141 °С). Это, по-видимому, обусловлено тем, что РП в результате синтеза имеет большое число выпрямленных полимерных цепей, объединенных в кристаллиты на

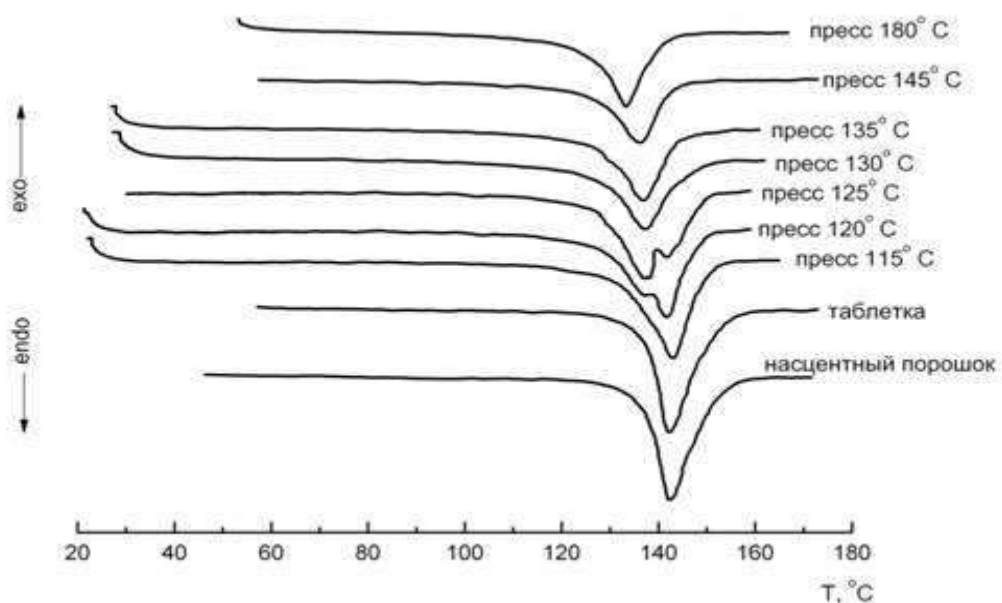


Рис. 3.12. Термограммы плавления РП, компактизованной таблетки и пленок СВМПЭ, полученных монолитизацией при различных температурах.

выпрямленных цепях (КВЦ). Компактизация РП при комнатной температуре не приводит к существенному изменению доли КВЦ, так как температура плавления остается равной ~ 141 °С. Для пленок СВМПЭ, полученных монолитизацией при 115 и особенно при 120 °С появляется еще один низкотемпературный (~ 137 °С) пик плавления, который следует отнести к плавлению кристаллитов на складчатых цепях (КСЦ). При дальнейшем повышении температуры монолитизации доля КСЦ, по сравнению с КВЦ, возрастает, а при температурах 135-145 °С становится преобладающей. Таким образом, при высоких температурах монолитизации происходит перекристаллизация пленок, содержащих преимущественно КСЦ. Монолитизация пленок при 180 °С ведет к еще большему снижению температуры плавления образца (~ 132 °С). Этот факт может быть объяснен снижением толщины КСЦ (ламели), а также деструкцией полимерных цепей и нарушением кристаллической структуры.

3.4. Ориентационное вытягивание монолитных пленок СВМПЭ

В разделе анализируется способность прекурсоров (монолитных пленок) к ориентационному вытягиванию. Для этих целей были выбраны наиболее качественные монолитные пленки, полученные из РП № 399. Кривые растяжения монолитизированных пленок СВМПЭ при различных температурах ориентационного вытягивания в интервале 20-135°С представлены на рис. 3.13.

Растяжение пленок происходит с образованием характерной «шейки», при этом при температуре 135 °С наблюдается существенное возрастание кратности вытягивания. При температуре ориентационного вытягивания 135°С, близкой к температуре плавления, резко возрастает подвижность полимерных цепей, что в значительной мере облегчает их распрямление в процессе ориентационного вытягивания.

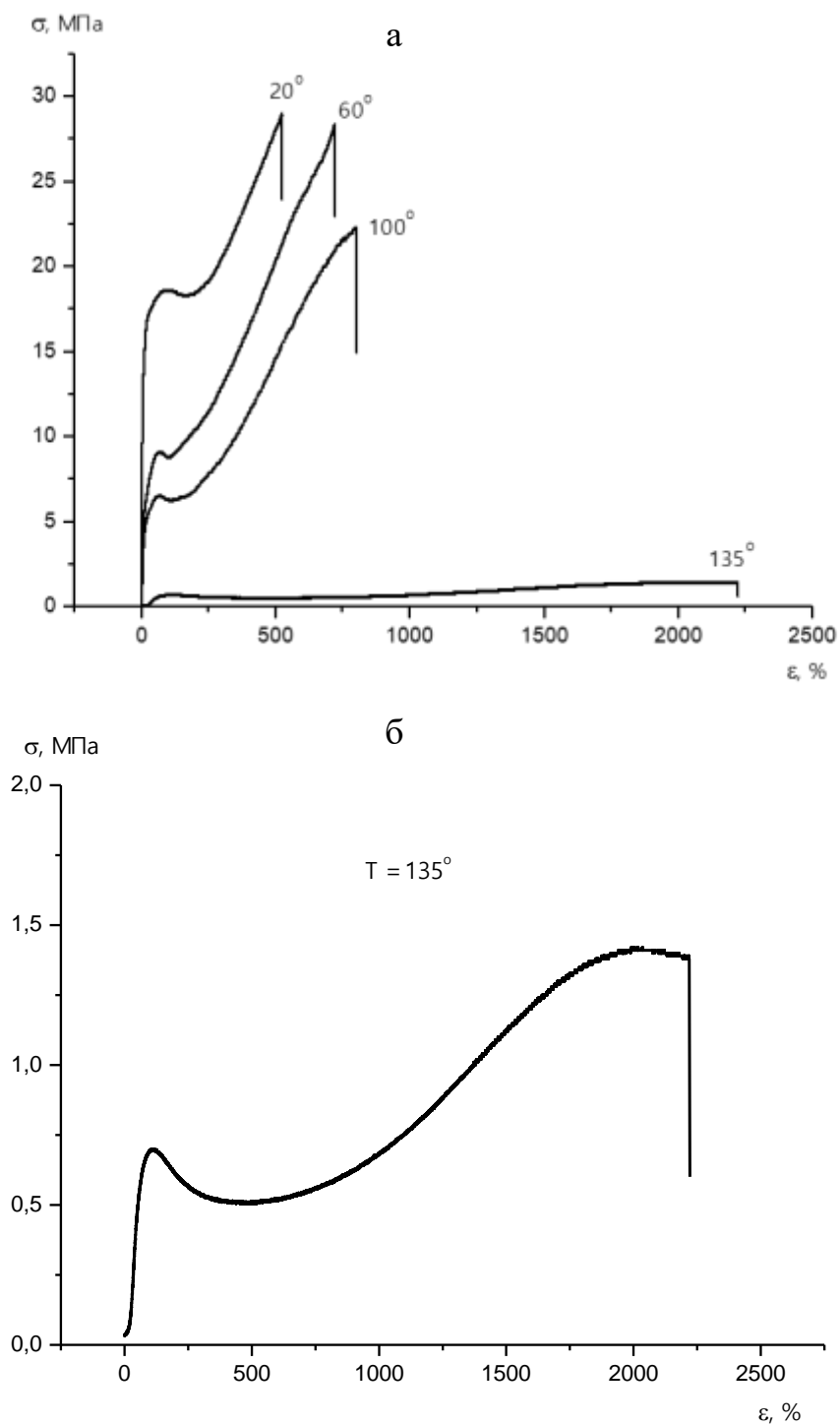


Рис. 3.13. Кривые растяжения монолитных пленок СВМПЭ при различных температурах ориентационного вытягивания, а и б – разный масштаб изображения.

В табл. 3.4 представлены механические характеристики пленочных нитей, вытянутых при различных температурах ($T_{\text{деф}}$), где σ_p – разрывная прочность, E – модуль упругости, ϵ_p – разрывное удлинение, σ_T – предел

текучести, ϵ_T – удлинение в пределе текучести и $\epsilon_{ост}$ – остаточное удлинение.

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы:

- исследованные пленки, особенно вытянутые при температуре 135 °С, имеют высокую способность к растяжению;
- оптимальная температура ориентационного вытягивания для достижения наибольшей кратности лежит вблизи температуры 135 °С;
- получение высокопрочных пленочных нитей из СВМПЭ путем ориентационного вытягивания в одну стадию затруднительно и необходимо проведение многостадийного ориентационного вытягивания с повышением температуры при переходе на последующие стадии.

Таблица 3.4. Механические характеристики пленочных нитей из СВМПЭ № 399, полученных при ориентационном вытягивании до разрыва при различной температуре в термокамере.

$T_{деф}, ^\circ C$	$\sigma_p,$ 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

Изменение морфологии поверхностного слоя пленочной нити СВМПЭ при проведении ориентационного вытягивания в соответствии с рис. 3.13 при изменении температуры представлено на рис. 3.14.

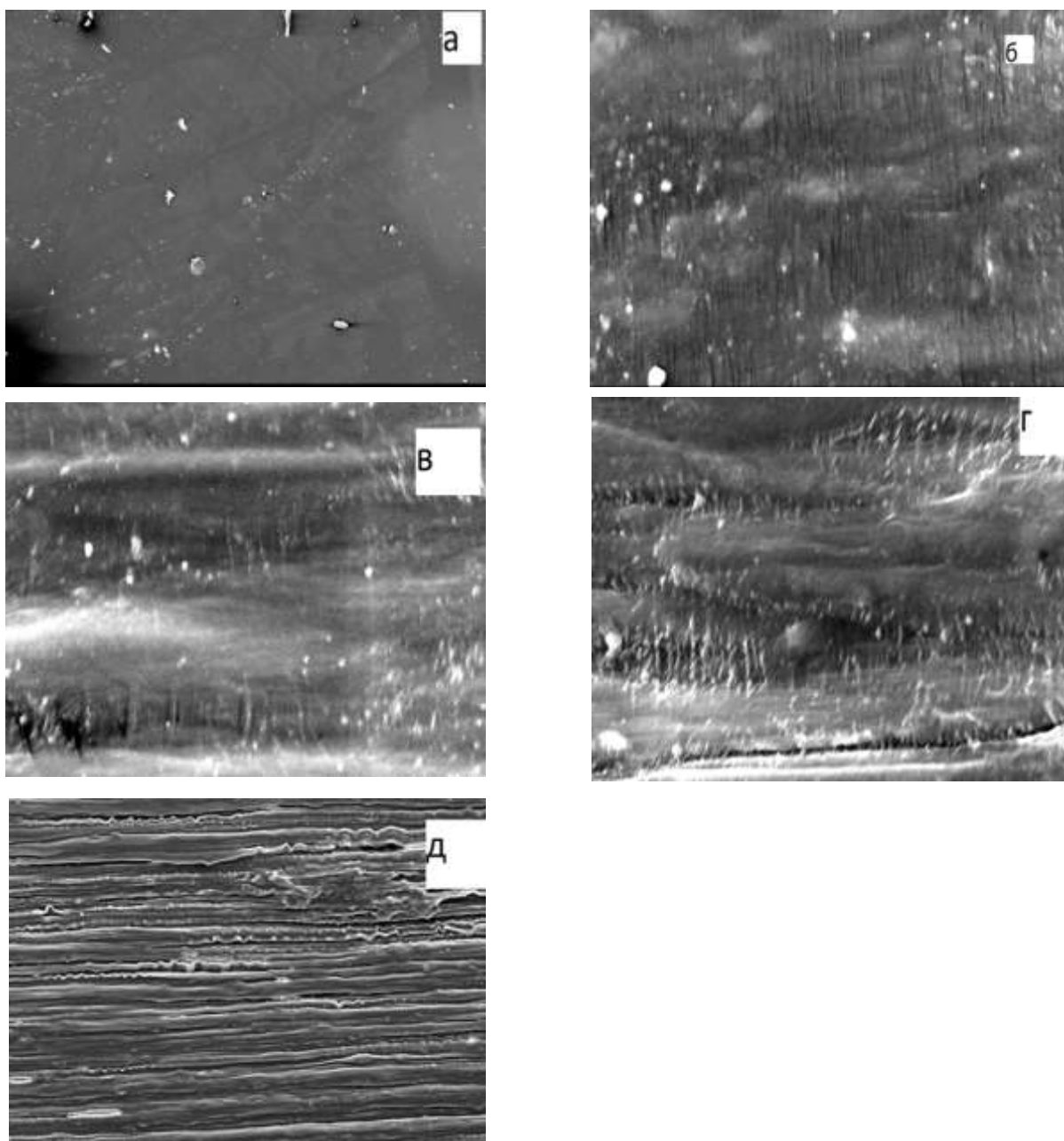
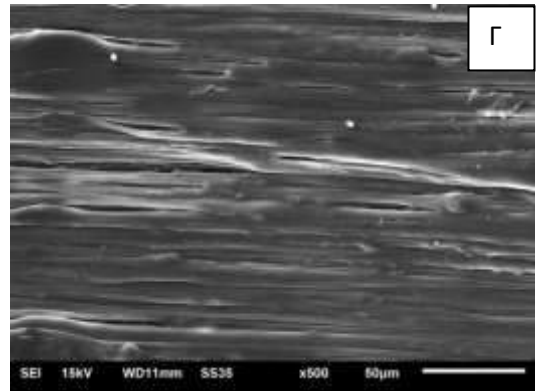
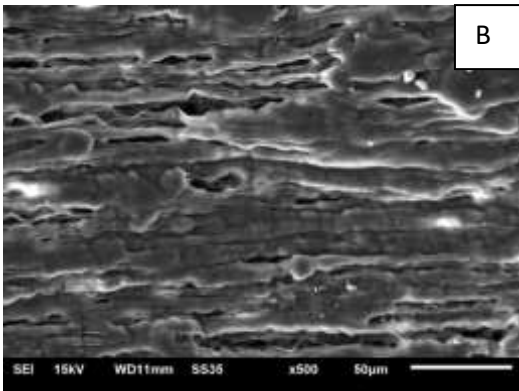
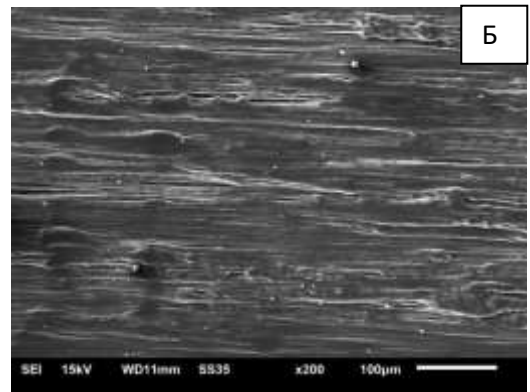
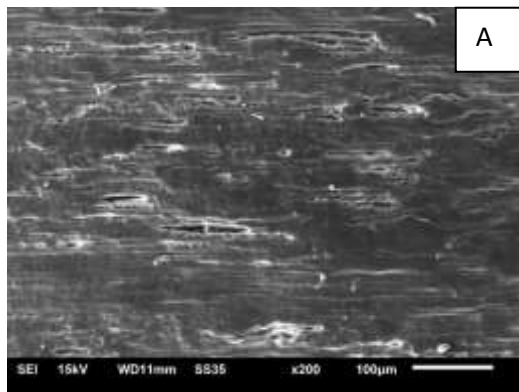


Рис. 3.14. Микрофотографии пленочны нитей СВМПЭ № 399А, после ориентационной вытяжки до разрыва при различной температуре в термокамере: исходная пленка (а); 20 °С (б), 60 °С (в), 100 °С (г), 135 °С (д), от б до д наблюдается увеличение кратности вытягивания соответственно: $\lambda=5$ при 20 °С (б), $\lambda=7$ при 60 °С (в), $\lambda=8$ при 100 °С (г), $\lambda=20$ при 135 °С (д).

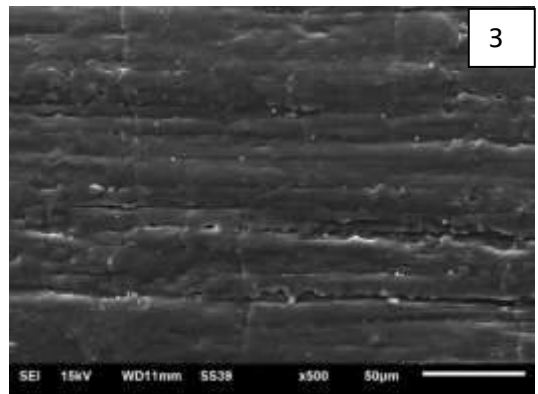
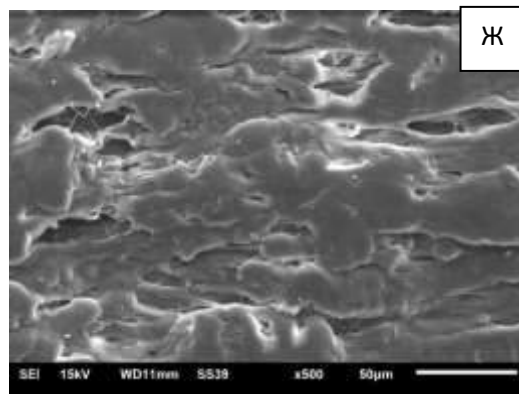
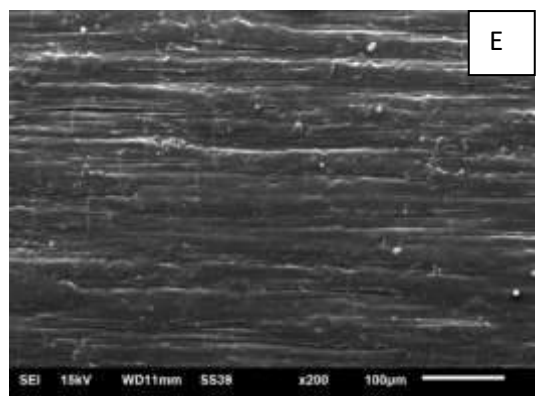
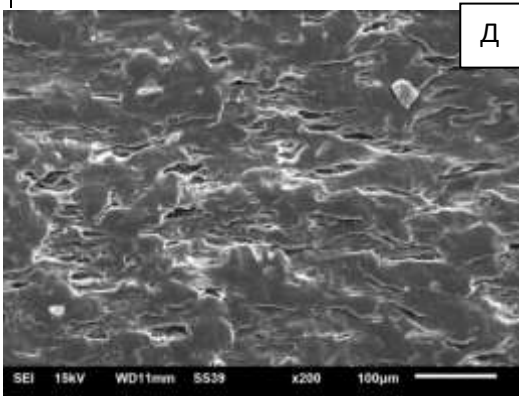
Рис. 3.14 демонстрирует последовательную перестройку морфологии поверхностных слоев пленочных нитей из СВМПЭ при повышении температуры и, как следствие, кратности ориентационного вытягивания. Так, на рис. 3.14б-г наблюдается формирование крейзоподобных структур с вертикальными тяжами внутри крейзов, а на рис. 3.14д формирование фибриллярной структуры.

3.4.1. Исследование влияния закалки на морфологию пленочных нитей

Было проведено ориентационное вытягивание до разрыва при температуре 135 °С с последующим отжигом и до предразрывного состояния с закалкой пленочного материала из РП СВМПЭ № 399 полученного проведением монолитизации компактизованных РП СВМПЭ при температурах 135 °С и 180 °С. На микроснимках рис. 3.15 А,В,Д,Ж наблюдаем складчатую структуру, образовавшуюся после разрыва пленочного материала и дальнейшей выдержке при повышенной температуре, причем для пленок, полученных монолитизацией при 180 °С, этот процесс носит более выраженный характер. По всей видимости это связано с различной морфологией пленочного материала, полученного при разной температуре монолитизации. На микроснимках рис. 3.15 Б,Г,Е,З наблюдаем фибриллярную структуру пленочного материала, сформировавшуюся в процессе ориентационного вытягивания. Причем при более низкой температуре монолитизации 135 °С наблюдается большее количество разрывов между тяжами. По всей видимости это связано с недостаточным временем монолитизации для «залечивания» межзеренных границ. Тем самым подтверждается необходимость проведения монолитизации компактизованных РП СВМПЭ в течении 30 минут. Для изучения изменения морфологии пленочных материалов при проведении монолитизации СВМПЭ при разных температурах было признано необходимым проведение их изучение методом ДСК, а ориентированных материалов методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей.



135 °C



180 °C

Рис. 3.15. Микрофотографии пленочны нитей РП СВМПЭ № 399, после ориентационной вытяжки до разрыва (А, В, Д, Ж) и до предразрывного состояния с быстрым охлаждением (Б, Г, Е, З) при различной температуре монолитизации продолжительностью 5 минут.

Влияние закалки и отжига на молекулярную и надмолекулярную структуру пленочных нитей СВМПЭ исследовано методом поляризационной ИК спектроскопии. В табл. 3.5. представлены спектроскопические данные о поведении степени ориентации молекулярных цепей в кристаллической фазе (R и $\langle \cos^2\Theta \rangle$) и степени кристалличности пленок ($\chi_{\text{ИКС}}$), полученных при различной температуре монолитизации (T), в зависимости от температурной обработки ориентированных пленок (отжиг или закалка). Поскольку анализируемые пленки имели большую толщину (d), то запись спектров осуществляли в области ИК полосы поглощения 1897 см^{-1} , отвечающей кристаллической фазе полимера.

Наблюдаемый фактор ориентации $\langle \cos^2\Theta \rangle$ у исходных пленок, не подвергнутых ориентационному вытягиванию, имеет значение в пределах $0,33-0,40$ близкое или равное $0,33$, что свидетельствует об отсутствии какой-либо ориентации полимерных цепей. Ориентационная вытяжка исходной пленки ведет к росту молекулярной ориентации. Закалка ориентированной пленки фиксирует высокие значения степени ориентации молекулярных цепей, а отжиг пленки ведет к снижению степени ориентации. Некоторое снижение степени кристалличности изотропных СВМПЭ пленок при повышении температуры монолитизации с 135 до $180 \text{ }^\circ\text{C}$, по-видимому, связано с деструкционными явлениями. Закалка и отжиг ориентированных пленок, особенно закалка, ведут к снижению степени кристалличности полимера, что обусловлено медленными релаксационными и диффузионными процессами в молекулярных цепях СВМПЭ.

Таблица 3.5. ИК-спектроскопические характеристики пленочных нитей из СВМПЭ № 399 полученных монолитизацией при температурах 135-180 °С, подвергнутых ориентационному вытягиванию в режимах отжига и закалки.

D_0	D_90	R	T _{монолит,} °С	Режим обработки	D	$\chi_{\text{ИКС}}$	$\langle \cos^2\Theta \rangle$	D _{пленки,} см
0,18	0,155	0,86	135	изотропная	0,164	68,2	0,40	0,036
0,089	0,042	0,47	135	отжиг	0,057	46,6	0,62	0,020
0,065	0,034	0,51	135	закалка	0,044	41,2	0,59	0,018
0,106	0,107	1,01	180	изотропная	0,107	64,5	0,33	0,025
0,099	0,038	0,38	180	отжиг	0,058	51,2	0,68	0,018
0,084	0,022	0,26	180	закалка	0,043	44,0	0,77	0,016

3.4.2. Исследование ориентационного вытягивания и закалки нити методом рентгеноструктурного анализа

Исследование надмолекулярной структуры пленок СВМПЭ осуществляли методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 3.14, А показана фоторентгенограмма изотропной пленки РП СВМПЭ № 399 зарегистрированной в больших углах дифракции. На снимке наблюдаются дифракционные кольца с равномерным распределением интенсивности в зависимости от азимутального угла. Наличие дифракционных колец свидетельствует об изотропности полимерной пленки. Для ориентированных пленок (рис. 3.16Б и 3.16В) наблюдаем на экваторе рентгенограммы сравнительно узкие рефлексy 110 и 200, характеризующие орторомбическую кристаллографическую ячейку и отвечающие рассеянию от высокоориентированной фракции макромолекул. Одновременно наблюдается почти полное отсутствие на фоторентгенограммах ориентированных образцов характерных «дуг-крыльев» у вышеупомянутых узких рефлексy, направленных по азимуту вдоль дебаевских колец и отвечающих за рассеяние от относительно разориентированной фракции. Согласно работам [60-62]

разориентированная фракция соответствует внутрифибрилярной переходной области между кристаллической и аморфной фазами. В то же самое время высокоориентированная фракция соответствует макромолекулам кристаллических ядер нанофибрилл. Формируемая в переходной области фаза, так называемая жесткая аморфная фаза, состоит как из выпрямленных, так и частично свернутых молекулярных сегментов. Переход в область высоких кратностей растяжения должен приводить к докристаллизации аморфных прослоек и продольный размер кристаллитов увеличивается за счет перемещения фронта кристаллизации вглубь аморфных прослоек нанофибрилл. При предельных кратностях вытягивания, которые пока нам не удалось достичь, происходит почти полная кристаллизация аморфных прослоек, которые являются зоной скопления множества разного рода конформационных дефектов, вытесняемых совершенным кристаллом на поверхность. А нанофибриллы нити, обладая кристаллической непрерывностью, имеют паракристаллическое строение. Вид фоторентгенограмм ориентированных пленочных нитей СВМПЭ (рис. 3.14, Б и 3.14, В) свидетельствует о высокой степени ориентационных перестроек, соответствующих высокой кратности вытягивания, причем для пленок, подвергнутых закалке, наблюдается более совершенная структура полимера, что подтверждают также дифрактограммы на рис. 3.15 и 3.16 (зависимость интенсивности рассеяния от азимутального угла φ).

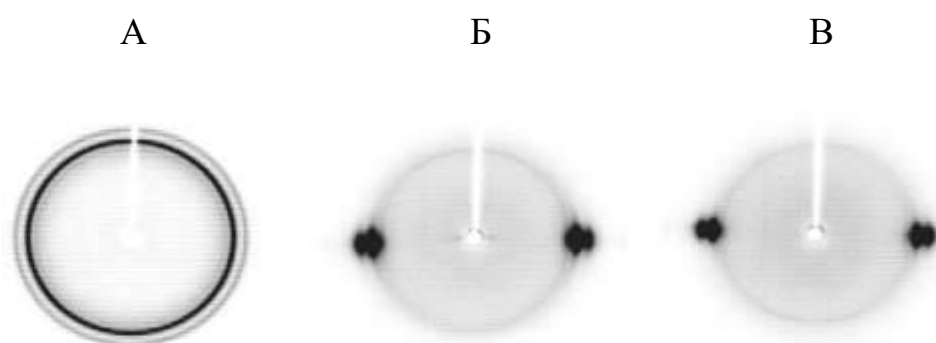


Рис. 3.16. Фоторентгенограммы в больших углах дифракции полимера РП СВМПЭ № 399 полученного монолитизацией при температуре 135 °С (А), подвергнутого ориентационному вытягиванию $\lambda = 22$ с последующим отжигом (Б) или закалкой (В).

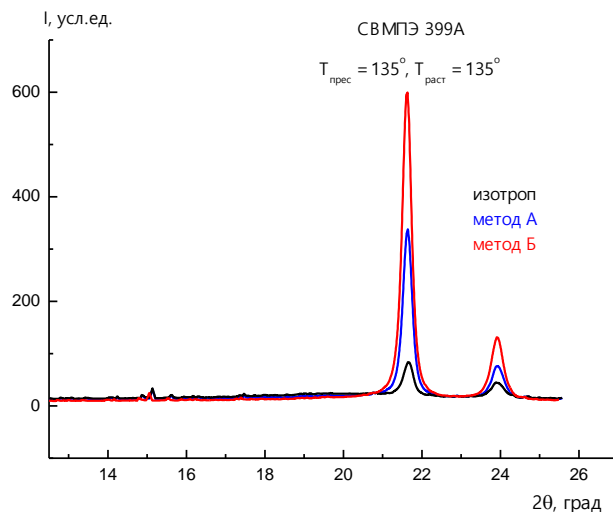


Рис. 3.17. Экваториальные дифрактограммы изотропной пленки РП № 399 полученной монолитизацией при температуре 135 °С (изотроп), подвергнутой ориентационному вытягиванию $\lambda = 22$ при температуре 135 °С с последующим отжигом (метод А) или быстрому охлаждению водой – закалка (метод Б).

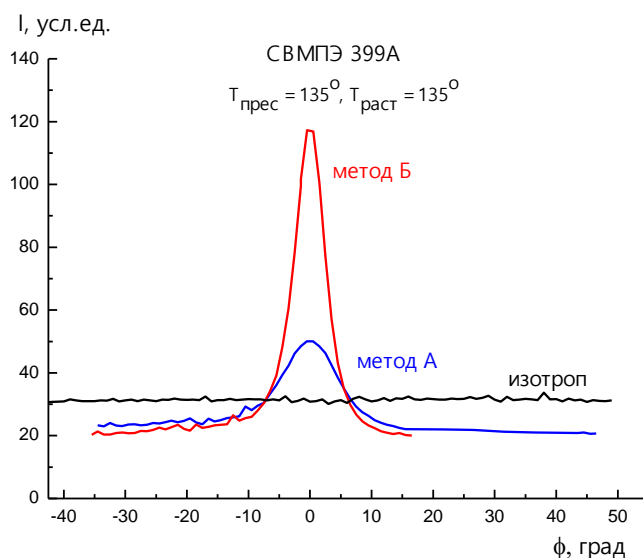


Рис. 3.18. Зависимость интенсивности от азимутального угла ϕ для рефлекса 110 ($2\theta = 21,5^\circ$) изотропной пленки СВМПЭ № 399 полученной монолитизацией при температуре 135 °С (изотроп), подвергнутой ориентационному вытягиванию при температуре 135 °С с последующим отжигом (метод А) или быстрому охлаждению водой – закалка (метод Б).

Характеристики монолитизированных при 135 и 180 °С пленок РП № 399, подвергнутых ориентационному вытягиванию в режимах отжига и закалки в интервале температур 60-180 °С, полученные по формулам

Таблица 3.6. Характеристики монолитизированных при 135 и 180 °С пленок РП № 399, подвергнутых ориентационному вытягиванию в режимах отжига и закалки в интервале температур 60-180 °.

Т _{ор} , °С	Режим	$\lambda_{\text{макс}}/\lambda_{\text{ост}}$	С _{РСА} , %	$\langle \cos^2\Theta \rangle$	F _{ор}
Температура монолитизации 135 °С					
60	отжиг после разрыва	8,0/5,2	53	0,633	0,45
	закалка	7,0/6,3	55	0,667	0,50
100	отжиг после разрыва	8,9/5,7	51	0,720	0,58
	закалка	8,0/7,1	55	0,741	0,61
115	отжиг после разрыва	10,2/8,5	60	0,773	0,66
	закалка	9,0/8,3	68	0,793	0,69
135	отжиг после разрыва	22,3/13,1	62	0,789	0,68
	закалка	20,0/19,2	71	0,902	0,85
Температура монолитизации 180 °С					
135	отжиг после разрыва	16,8/6,2	50	0,729	0,59
	закалка	13,0/12,1	67	0,841	0,76

Наблюдаем увеличение кристалличности С_{РСА} и фактора ориентации пленок с повышением температуры, что вероятно связано с увеличением максимальной кратности вытягивания $\lambda_{\text{макс}}$ с 8,0 до 22,3. Кроме того наблюдаем снижение всех показателей при повышении температуры монолитизации до 180 °С, что связано протеканием термодеструкции при повышении температуры монолитизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно заключить, что в настоящей работе подобраны РП СВМПЭ с необходимой морфологией (мала доля микрофибрилл, связывающих частицы и субчастицы РП) для дальнейшего твердофазного формования. Отметим, что из этих РП методом гель-формования получались волокна с наиболее высокими упруго-

прочностными характеристиками. РП СВМПЭ с необходимой морфологией (РП № 399). Путем комплексных структурных исследований определены оптимальные условия для проведения процессов компактизации и монолитизации РП, то есть условия получения прекурсоров (монолитных пленок) для последующего их ориентационного вытягивания. С использованием современных физико-химических методов анализа получены предварительные данные о характере ориентационной вытяжки монолитных пленок СВМПЭ. Отмечено положительное влияние закалки на начальной стадии ориентационного вытягивания на упруго-прочностные характеристики пленочной нити, что связано с низкой скоростью релаксационных процессов в СВМПЭ. Сделан вывод о необходимости проведения ориентационной вытяжки пленочной нити в несколько стадий (по аналогии с гель-технологией) путем постепенного увеличения температуры вытяжки с целью достижения наиболее высоких упруго-прочностных показателей.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии исследована морфология РП СВМПЭ. Определена структура частиц РП, благоприятная для осуществления твердофазного формования СВМПЭ: диаметр частиц РП 50-80 мкм, размер субчастиц 8-14 мкм, малая доля микрофибрилл, связывающих частицы и субчастицы РП (№ 399).

2. Исследована зависимость свободного объема и толщины (степени деформации сжатия) компактизованных таблеток РП СВМПЭ от приложенного давления в широком интервале значений давления 30-700 МПа и при разных временах компактизации в условиях комнатной температуры. В результате компактизации РП при комнатной температуре и степени деформации сжатия $\Theta = 2,0-2,2$ ($P = 135$ МПа) в течение 15 мин образуются устойчивые и прочные таблетки. С помощью данных микроскопии установлено, что процесс компактизации происходит за счет уменьшения свободного объема между частицами РП и их сплющивания.

3. Установлено также, что при полном снятии давления с образца происходит возрастание толщины таблетки вследствие высокоэластической деформации СВМПЭ, если образец находился при давлениях P выше 150 МПа. При давлениях $P > 400$ МПа наблюдались необратимые изменения толщины таблетки за счет деструкционных процессов и пластической деформации. Возрастание же толщины таблетки после компактизации в диапазоне 150-400 МПа обусловлено высокоэластической деформацией СВМПЭ.

4. Проведен совместный анализ прекурсоров (монолитных пленок) из СВМПЭ с использованием данных методов ИК спектроскопии, ДСК и сканирующей электронной микроскопии. Определены оптимальные условия для монолитизации компактизованных таблеток СВМПЭ: $P = 30$ МПа, $t = 30$ мин., $T = 135-140$ °С.

5. Предложен ИК спектроскопический метод оценки качества монолитизованных пленок СВМПЭ, заключающийся в идентификации границ раздела или пустот между деформированными частицами РП в пленке путем анализа упругого рассеянного света от этих частиц.

6. При ориентационной вытяжке монолитных пленок СВМПЭ с ростом температуры вытягивания вплоть до 135 °С возрастали кратность вытяжки, прочность и модуль упругости соответственно до значений $\lambda=22$, $\sigma = 150$ МПа и $E= 750$ МПа. В зависимости от λ исследована морфология пленок, степень кристалличности и степень ориентации молекулярных сегментов. Сделано заключение о необходимости проведения многостадийной вытяжки пленок при различных температурах с целью достижения наиболее высоких упруго-прочностных показателей. Установлено, что при закалке ориентированной пленки после вытягивания быстрым охлаждением до комнатной температуры в 1,5-2,5 раза увеличивается прочность и в 4-5 раз возрастает модуль упругости в сравнении с пленкой подвергнутой отжигу в термокамере, что обусловлено низкой скоростью релаксационных и диффузионных процессов в макромолекулах СВМПЭ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В завершение данной работы хочу выразить глубокую благодарность и признательность моему научному руководителю – профессору, доктору химических наук П.М. Пахомову за предоставленную тему исследований, обсуждение полученных результатов и всестороннюю помощь в работе. Хочется поблагодарить заведующего лабораторией спектроскопии ЦКП ТвГУ, кандидата химических наук С.Д. Хижняк за помощь в обработке экспериментальных данных и полезные рекомендации.

Благодарю также за любезно предоставленные образцы РП СВМПЭ и информацию по способности их к получению высокопрочных пленочных нитей доктора химических наук, заведующего отделом гель-технологии АО «ВНИИСВ» г. Тверь В.П. Галицина.

Список цитируемой литературы

1. Пахомов П.М., Галицын В.П., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Высокопрочные и высококомодульные 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 B.P., Canzy H.D., Smith P. // Polymer. 1989. V.30. N10. P.1814.
10. Дьячковский Ф.С. Катализаторы полимеризации: Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 674.
11. Н.М. Чирков, П.Е. Матковский, С.Ф. Дьячковский. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия. 1976. 230 с.
12. Б.А. Долгопоск, Е.И. Тинякова. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. 2 изд. М.: Наука, 1985. 243 с.
13. Дж. Оудиан. Основы химии полимеров. М.: Мир. 1974. С. 504-534.
14. Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия. 1980. 240 с.
15. Дьячковский Ф.С. Циглера-Натта катализаторы: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. С. 874.
16. Н.Н. Корнеев. Химия и технология алюминийорганических соединений. М.: Химия. 1979. 254 с.

17. Н.Н. Корнеев, А.Ф. Попов, Б.А. Кренцель. Комплексные металлоорганические катализаторы. М.: Химия. 1969. 208 с.
18. Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. Координация и катализ. М.: Мир. 1980. 421 с.
19. Кренцель Б.А. Координационно-ионная полимеризация: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1094.
20. Арест-Якубович А.А. Координационно-ионная полимеризация: Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 920.
21. Сигаева Н.Н., Гареев А.Р., Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б. Распределение по стереорегулирующей способности и кинетической неоднородности активных центров титансодержащей каталитической системы при полимеризации бутадиена // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 231.
22. Сигаева Н.Н., Сайтова Ф.Ф. Муллагалиев И.Р., Глухов Е.А., Максютова Э.Р., Монаков Ю.Б. Кинетическая неоднородность активных центров ванадийсодержащих каталитических систем при полимеризации изопрена // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 3. С. 430.
23. Полиолефины. Л.: ОНПО «Пластполимер». 1980. С. 43.
24. Катализаторы для полимеризации этилена в растворе. М.: НИИТЭХИМ. 1982. 42 с.
25. Ю.И. Ермаков, В.А. Захаров, Б.Н. Кузнецов. Закрепление комплексов на окисных носителях в катализе. Новосибирск.: Наука. 1980. С. 124.
26. Баулин А.А., Семенова А.С., Стефанович Л.Г., Чирков Н.Н., Стафеев А.В. Влияние природы и структуры носителя на активность в полимеризации этилена «нанесенного» катализатора на основе $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2688.
27. Баулин А.А., Соколов В.Н., Семенова А.С., Чирков Н.М., Шалаева Л.Ф. Определение концентрации активных центров и констант скоростей элементарных актов при полимеризации этилена на «нанесенных»

- катализаторах на основе $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 46.
28. Современное состояние и тенденции развития производства полиэтилена низкого давления высокой плотности. М.: НИИТЭХИМ. 1982. 30 с.
29. Заявка Японии 7000675, C08F 10/02. Способ получения полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы / Заявитель и обладатель Mitsubishi Chem. Corp. (JP); опубл. 1995.01.11.
30. Заявка Японии 5065523, C08F 10/02. Способ получения порошкообразного полимера этилена сверхвысокой молекулярной массы / Заявитель и обладатель Mitsui Petrochemical Ind. (JP); опубл. 1996.05.14.
31. Михайлин Ю.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимерн. матер.: изделия, оборуд., технология. 2003. № 3 (46). С. 18.
32. Андреева И.Н. Этилена полимеры: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 1002.
33. Парамонков Е.Я., Лейтман М.И., Коробова Н.М., Баулин А.А., Стефанович Л.Г., Андреева И.Н. Регулирование свойств полиэтилена высокой плотности // Пласт. массы. 1973. № 5. С. 3.
34. Velikova M. Study of the effect of the nature of catalyst systems on the molecular structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 1255.
35. Р. Тюдзе, Т. Каваи. Физическая химия полимеров. М.: Химия. 1977. 286 с.
36. Г.П. Андрианова. Физико-химия полиолефинов. М.: Химия. 1974. 234 с.
37. A. Keller. A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration. Phil Mag., - 1957, - v. 2, - P. 1171-1175.
38. Л. Манделькерн. Кристаллизация полимеров. - М.: Химия, 1966, - 336 с.
39. A. Peterlin. Chain Folding and Free Energy Density in Polymer Crystals. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, - P. 1934 – 1939.
40. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. – Л.: Химия, 1968, - 552 с.

41. A. Keller. Organization of macromolecules in the solid state: A personal approach. J. Pol. Sci., Pol. Symp, 1975, v. **51**, - P. 7-44.
42. T. Davidson, B. Wunderlich. Extended chain crystals. II. Crystallization of polyethylene under elevated pressure. J. Pol. Sci. Part A-2: Polymer Physics, 1969, v. **7**, - P. 2051 –2059.
43. Годовский Ю.К. Кристаллизация: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1178.
44. Цванкин Д.Я. Кристаллическое состояние: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 1186.
45. Vaughan A.S., Ungar G., Bassett D.C., Keller A. On hexagonal phases of paraffins and polyethylenes // Polymer. 1985. V. 26. № 5. P. 726.
46. Bassett D.C., Black S., Piermarini G.J. A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth // J.Appl. Phys. 1974. V. 45. № 10. P. 4146.
47. Pennings A.J., Zwijnenburg A. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions // J. Polym. Sci. 1979. Part B: Polym. Phys. V. 17. № 6. P. 1011.
48. Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Бакеев Н.Ф., Павлов Ю.С. Моноклинная фаза в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ее изменение при компактировании и монолитизации // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1005.
49. Ю.И. Ермаков, В.А. Захаров, Б.Н. Кузнецов. Закрепление комплексов на окисных носителях в катализе. Новосибирск.: Наука. 1980. С. 124.
50. Баулин А.А., Семенова А.С., Стефанович Л.Г., Чирков Н.Н., Стафеев А.В. Влияние природы и структуры носителя на активность в полимеризации этилена «нанесенного» катализатора на основе $TiCl_4$ и $Al(C_2H_5)_3$ // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2688.
51. Антипов Е.М., Лебедев Ю.А., Ребров А.В., Купцов С.А., Пахомов П.М., Галицын В.П. Влияние степени деформации на фазовый состав и склонность к мезоморфизму сверхвысокомолекулярного полиэтилена в ориентированных

- волокнах, полученных методом гель-формования // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1003.
52. Антипов Е.М. Конформационно-разупорядоченные полимерные мезофазы: дис.... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР. 1990. 565 с.
53. Егоров Е.А., Жиженов В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Попов А. Строение неупорядоченных областей в ламелях линейного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
54. А.А. Конкин, М.П. Зверев. Полиолефиновые волокна. М.: Химия. 1966. 280 с.
55. Wunderlich B., Grebowich J. Thermotropic mesophases and mesophase transitions of linear, flexible macromolecules // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 60/61. P. 1.
56. В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия. 1977. 240 с.
57. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К. Структура: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 555.
58. Овчинников Ю.К., Кузьмин Н.Н., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф. Изучение аморфной составляющей в частичнокристаллическом ориентированном полиэтилене // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1742.
59. Ф.Х. Джейл. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия. 1968. 552 с.
60. Кузьмин Н.Н. Особенности строения некристаллической составляющей полиэтилена: автореф. дис... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 1981. 21 с.
61. Овчинников Ю.К. Дифракционное изучение ближнего порядка в аморфных полимерах: автореф. дис... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. 1981. 39 с.
62. Овчинников Ю.К., Кузьмин Н.Н., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф. Рентгеновское исследование структурных особенностей аморфной составляющей в частичнокристаллическом ПЭ // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 2. С. 131.

63. Кузьмин Н.Н., Овчинников Ю.К., Бакеев Н.Ф. Изучение влияния молекулярной массы ПЭ на его структуру // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1372.
64. Ivankova E.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A., Baulin A.A., Volchek B.Z. On the memory effect in UHMWPE nascent powders. // J. Macromol. Sci-physics. 2001. V. 40. № 5. P. 813.
65. Sheirs I., Bigger S.W., Delaticky O. Structural morphology and compaction of nascent high-density polyethylene produced by supported catalysts. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 3171.
66. Graff R.L., Kortleve G., Vonk C.G. On the size of the primary particles in Ziegler catalysis // J. Polym. Sci. 1970. V. 8. P. 735.
67. Uehara H., Nakae M., Kanamoto T., Ohtsu O., Sano A., Matsuura K. Structural characterization of ultrahighmolecular-weight polyethylene reactor powders based on fuming nitric acid etching. // Polymer. 1998. V. 39. № 24. P. 6127.
68. Pennings A.I., Mark I.M., Kiel A.M. // Koll. Z. und Z. Polym. 1970. B.237, N2. S.336.
69. Zwijnenburg A., Pennings A.I. // Coll. and Poly. Sci. 1976. V.254, N5. P.868.
70. Kalb B. Pennings. A.J. // Polym. Bull. 1979. V.1. P.871.
71. Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1979. V.15. P.505.
72. Савицкий А.В., Горшкова И.А., Демичева В.П. и др. // Высокомолек. соед. 1984. Т.26А. С.1372.
73. Kirschbaum R., Yasuda H., Van Corp E.H.M. // Chemiefasern-Textilind. 1986. Bd.36/38. S.T134.
74. Sawatari C., Matsuo M. // Polym. J. 1986. V.18. P.741.
75. Келлер А. Сверхвысокомолекулярные полимеры / под ред. А. Чиферри, И. Уорда. Л., 1983. С. 241
76. Lemstra P.J., Van Aerle N.A.J.M., Bastiansen C.W.H. // Polym. J. 1987. V.19, N1. P.85.
77. Патент США N4.344.908. 1982.

78. Smith P., Lemstra P.J., Booij H.C. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1981. V.19. P.877.
79. Uehara H., Nakae M., Kanamoto T., et.al. // Polymer. 1998. V.39, № 24. P.6127.
80. Ivankova E.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A. et.al. // J. Macromol. Sci.-Phys. 2001. V.40, № 5. P.813.
81. Заявка N0.230.750. ЕПВ. 1987.
82. Заявка N60-51726. Японии. 1985.
83. Pennings A.J., Smook J., De Boer I., Gogolevski S., Van Hutten P.F. // Pure and Appl. Chem. 1983. V.55, N5. P.777.
84. Заявка N59-168116. Япония. 1984.
85. Заявка N59-187614. Япония. 1984.
86. Савицкий А.В., Горшкова И.А., Шмикк Г.Н., Фролова И.А. // Высокомолек. соед. 1983. Т.25Б, N5. С.352.
87. Патент США N4.413.110. 1983.
88. Патент США N4.551.296. 1985.
89. Патент США N4.440.711. 1985.
90. Заявка ЕПВ N0.144.983. 1985.
91. Пеннингс А.Дж., Мейхьюизен К.Е. Сверхвысокомодульные волокна из полиэтилена с прочностью, обусловленной ориентационной кристаллизацией: Сверхвысокомодульные полимеры, под. ред. Чиферри А., Уорда И. Ленинград: Химия. 1983. С. 94.
92. U.S. Patent 4., 784, 820., В 29 С 47/10. Preparation of solution of high molecular weight polymers / Kavesh S., заявитель и обладатель патента Allied-Signal Inc (US); опубл. 1988.15.11.
93. U.S. Patent 5., 128, 415., С 08 L 23/00. Process for preparing polyethylene articles of high tensile strength and modulus and low creep and articles thus obtained / Bastiaansen C., Onta Y., Sugiyama H.; заявитель и обладатель патента Duneema Vof (NL); опубл. 1992.07.07.

94. Савицкий А.В., Андреева Г.Н., Горшкова И.А., Поздняков В.М., Фролова И.Л. Влияние условий вытяжки на прочностные свойства волокон из высокомолекулярного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1865.
95. Заявка ЕПВ 1256641, D 01 F 6/04. Highly oriented polyethylene fibre / Gorp E., Mencke I., Simmelink I.; заявитель и обладатель патента DSM NV (NL); опубл. 2002.11.13.
96. Савицкий А.В., Горшкова И.А., Демичева В.П., Фролова И.Л., Шмикк Г.Н. Модель ориентационного упрочнения полимеров и получение высокопрочных полиэтиленовых волокон. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
97. Прядильные машины: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 238.
98. Фильера: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 744.
99. Серков А.Т. Формование химических волокон: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 748.
100. Малкин А.Я. Турбулентность высокоэластическая: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 664.
101. Пат. ФРГ 3004699, D 01 D 5/06. Process for producing high tenacity and high modulus polyethylene fibers / Smith P., Lemstra P.; заявитель и обладатель патента Stamicarbon B.V. (NL); опубл. 1980.08.21.
102. U.S. Patent 4, 413, 110., C 08 F 10/02. High tenacity, high modulus polyethylene and polypropylene fibers and intermediates therefore / Prevorsek D., Kavesk S.; заявитель и обладатель патента Allied Corp. (US); опубл. 1983.11.01.
103. Fourné F. Gel-spun // Man-Made Fiber Year Book (СТИ). 1989. P. 52.
104. Pennings A.J. Ultra-high strength polyethylene-fibers // ISF-85: Proc. Int.Symp. Fiber Sei and Tec. Technol., Nakone 20-24 Aug., 1985; Barking, 1986, p. 20-23.

105. Smook I., Savenije H.B., Pennings A.J. Effects of additives on gel-spinning of ultra-high molecular polyethylene // Polym. Bull. 1985. V. 13. № 3. P. 209.
106. Заявка ЕПВ 0407901, D 01 F 6/04. Process for the fabrication of polyethylene fibers by the high speed spinning of ultra-high molecular weight polyethylene / Pennings A.J., Roukema M.; заявитель и обладатель патента Akzo NV (NL); опубл. 1991.01.16.
107. Postema A.R. Strong and stiff polymer fibers // Ph.D. Thesis. University of Groningen. The Netherlands. 1988. 102 p.
108. Chen K., Zhang A., Lu P., Wu Z. Rheological behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene semidilute solutions. II. Effect of aluminium stearate // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. № 7. P. 1377.
109. La Mantia F.P., Citta V., Valenza A. Influence of low extents of degradation on the processing behaviour of high density polyethylene // Polym. Degrad. and Stab. 1989. V. 23. № 2. P. 109.
110. U.S. Patent 5106563., D 01 F 6/04. Process for producing highly oriented molded article of ultra-high-molecular-weight polyethylene / Yagi K., Naganuma S.; заявитель и обладатель патента Mitsui petrochemical ind (JP); опубл. 1992.04.21.
111. Заявка Японии 5-41723, D 01 F6/04. Способ изготовления высокопрочного с высоким модулем полиолефинового волокна. Заявитель и обладатель Торэ К.К. (Яп.); опубл. 1993.06.24.
112. Пат. РФ 1796689, C 08 F 10/02. Способ получения высокопрочной нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / Галицын В.П., Напасников В.П., Микушев А.Е., опубл. 1993.03.10.
113. Федоров П.И. Кристаллическое состояние: Химическая энциклопедия, М., Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 1059.
114. Миллер Р.Л. Свойства кристаллов и сферолитов: Кристаллические полиолефины. Т. 2. Строение и свойства; под ред. Р.А. Раффа, К.В. Дока; М.: Химия. 1970. С. 165-241.
115. Л. Манделькерн. Кристаллизация полимеров. М-Л.: Химия. 1966. 336 с.

116. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Браудо Е.Е. К определению понятия «полимерный гель» // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1397.
117. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Тонкая структура полиэтилена, закристаллизованного при перемешивании раствора // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2378.
118. Гинзбург Б.М. Проблема складывания и некоторые вопросы структурной механики ориентированных полимерных систем. Дополнение III: Ф.Х. Джейл. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия. 1968. С. 524-543.
119. Hoogsteen W., Pennings A.J., Ten Brinke G. SAXS experiments on gel-spun polyethylene fibers // Colloid and Polym. Sci. 1990. V. 268. № 3. P. 245.
120. Озерин А.Н., Иванчев С.С., Чвалун С.Н. и др. // Высокомол. соед. А. - 2012. - Т. 54, № 12. - С. 1731-1736.
121. Prevorsek D.S., Kavech S., Kwon Y.D. // Abstr. Book Spec. Polym. '88: 3rd Int. Conf. New. Polym. Mater. Cambridge, 1988. P.26.
122. High-Strength, ultrahigh-molecular-weight polyethylene fiber // New. Mater. Dev. Jap. Tokyo. 1987. P.340.
123. Zhang H. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V.89. P.2757.
124. Пахомов П.М. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь, 1993.
125. Specialty organic fibers // Chemical Economics Handbook. 2008.
126. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. М., 1992. С.177.
127. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб., 2009.
128. Кербер М.Л., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. Полимерные композиционные материалы / под ред. А.А. Берлина. СПб., 2008.
129. Трофимов Н.Н., Канович М.З. Основы создания полимерных композитов. М., 1999.
130. Иоффе А. // Пластические массы. 2009. №3. С.11.

131. Verlinde A.S., Dingenen J.L.J. // DSM High Performance Fibers. Heerlen, 1996. P.1.
132. Митченко Ю.И., Кузуб В.И., Дьячков А.Н. и др. Получение сверхвысокопрочных сверхвысокомодульных полиэтиленовых волокон методом гель-технологии: Обзорная информация НИИТЭХИМ. М., 1988.
133. Weedon G.G., Tam T.Y. // High Perform. Fibers; Text and Compos. UNIST Dep. Text. Symp. Manchester, 1985. P.35.
134. Van Gorp E.H., Scholle K.F. Высоккомодульные полиэтиленовые нити с улучшенной ударной прочностью для композитов // Chemiefasern und Textilind. 1990. №3. P.12.
135. Харченко Е.Ф. // Пластмассы. 1992. №5. С.13.
136. Харченко Е.Ф. // Хим. волокна. 1990. №4. С.36.
137. Харченко Е.Ф. // Механика композ. материалов. 1990. №6. С.1014.
138. Натрусов В.И., Шацкая Т.Е., Беляева Е.А. и др. // Сб. докладов 29 Междунар. конференция «Композиционные материалы в промышленности». Ялта, 2009. С.175.
139. Karian S.L., Rose P.W., Chang H.W. // SAMPE Quart. 1988. V.19, №4. P.55.
140. Polymere stark wie Stahl // Spectrum. 1989. V.20, №7-8. P.22.
141. Кристаллические полиолефины. Т. 2. Строение и свойства; под ред. Р.А. Раффа и В.К. Дока. М.: Химия. 1970. С. 142.
142. С.Р. Рафиков, В.П. Будтов, Ю.Б. Монаков. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука. 1978. 328 с.
143. Я. Рабек. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир. 1983. Т. 1. С. 134.
144. Галицын В.П. Физико-химические свойства и строение реакторных порошков, гелей и ориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена: дис. д-ра хим. наук. Тверь, 2012.
145. Пахомов П.М., Физические методы исследования / П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк, В.Е. Ситникова. – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2013. -142 с.

146. А.А. Погудкина, И.Н. Межеумов, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, Р.М. Гречишкин, В.П. Галицын, П.М. Пахомов. Исследование влияния давления на процесс компактизации реакторных порошков СВМПЭ. // Сб. “Физико-химия полимеров”. Тверь, 2013. Т.19. С.75-80.
147. P.M. Pakhomov, A.A. Pogudkina, I.N. Mezheumov, S.D. Khizhnyak, A.I. Ivanova, R.M. Grechishkin, V.P. Galitsyn. Compaction and monolith production of ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powders. // *Fibre Chemistry*. 2014. V.46. N1. P.5-9.
148. И.Н. Межеумов, А.А. Погудкина, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, Г.И. Маркин, В.П. Галицын, П.М. Пахомов. О способе получения монолитных пленок из реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2014. №4. С.82-95.
149. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Межеумов И.Н., Галицын В.П. Получение высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Российский химический журнал. 2015. Т.59. №3. С.15-28.
150. I.N. Mezheumov, A. A. Pogudkina, S. D. Khizhnyak, A. I. Ivanova, G. I. Markin, V. P. Galitsyn, and P. M. Pakhomov. Optimal conditions for compaction and monolith production of ultra-high-molecular-weight polyethylene reactor powders. // *Fibre Chemistry*, Vol. 48, No. 4, November, 2016. P276-283.
151. P.M. Pakhomov, S.D. Khizhnyak, I.N. Mezheumov, and V.P. Galitsyn. Fabrication of High-Strength Fibers from Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene. // *Journal of General Chemistry*, 2017, V.87, N6. P.1337-1350. DOI: 10.1134/S1070363217060354.
152. I. N. Mezheumov, S. D. Khizhnyak, A. I. Ivanova and P. M. Pakhomov. Preparation of precursors for the production of high-strength film filaments from ultra-high-molecular-weight polyethylene by solid-phase forming // *Fibre Chemistry*. 2018. Vol. 50, No. 3, P.149-153. DOI 10.1007/s10692-018-9951-x.
153. И.Н. Межеумов, М.А. Гусева, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, В.А. Герасин, П.М. Пахомов. Влияние температуры монолитизации реакторного порошка

СВМПЭ на деформационную способность пленки. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2019. №1. С.49-59.

154. Хижняк С.Д., Межеумов И.Н., Маркин Г.И., Погудкина А.А., Галицын В.П., Пахомов П.М. Компактизация и монолитизация реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Сб. тезисов докладов IV научной конференции армянского химического общества (с международным участием) «Достижения и проблемы». г. Ереван-Ванадзор. 7-11 октября 2014. С.198.

155. Маркин Г.И., Погудкина А.А., Межеумов И.Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Оптимальные условия получения монолитных пленок из реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Сб. тезисов докладов XXV Российской молодежной научной конференции “Проблемы теоретической и экспериментальной химии”. Екатеринбург. 22-24 апреля 2015. С.48-49.

156. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Межеумов И.Н., Галицын В.П. Получение высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Всероссийская научно-практическая конференция «Волокна и композиты-2015». Плес, 2-5 сентября 2015. С.17-18.

157. Межеумов И.Н., Погудкина А.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Маркин Г.И., Галицын В.П., Пахомов П.М. Определение оптимальных условий компактизации и монолитизации реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Всероссийская научно-практическая конференция «Волокна и композиты-2015». Плес, 2-5 сентября 2015. С.50-51.

158. Межеумов И.Н., Погудкина А.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Маркин Г.И., Галицын В.П., Пахомов П.М. Определение оптимальных условий процесса твердофазного формования реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // III Международная научная конференция «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов». Санкт-Петербург, 9-12 ноября 2015. С. 41-43.

159. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Межеумов И.Н., Чмель А.Е., Галицын В.П. Структурный аспект упрочнения волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена. // Сб. трудов XXII Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященный 110-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова и 85-летию со дня рождения профессора В.А. Лихачева. Санкт-Петербург, 12-14 апреля 2016. С.321-323
160. Межеумов И.Н., Хижняк С.Д., Галицын В.П., Пахомов П.М. Получение высокопрочных пленок из полиэтилена методом твердофазного формования. // Сб. трудов XXII Петербургских чтений по проблемам прочности, посвященный 110-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова и 85-летию со дня рождения профессора В.А. Лихачева. Санкт-Петербург, 12-14 апреля 2016. С.324-326.
161. Межеумов И.Н., Хижняк С.Д., Галицын В.П., Пахомов П.М. Получение высокопрочных пленок из сверхвысокомолекулярного полиэтилена безрастворным методом. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург (26-30 сентября 2016 г). Сб. тезисов докладов. Т.2а (Секция 2 – Химия и технология материалов, включая наноматериалы). С.446.
162. И.Н. Межеумов, С.Д. Хижняк, В.П. Галицын, П.М. Пахомов. Получение сверхвысокопрочных нитей из СВМПЭ методом твердофазного формования. // Сборник материалов Научных чтений им. чл.-корр. РАН Ивана Августовича Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов». Москва: ИМЕТ им. А.А. Бойкова РАН. 6.09-7.09.2018. С. 94.
163. И.Н. Межеумов, С.Д. Хижняк, А.И. Иванова, П.М. Пахомов. Прекурсоры для ориентационного вытягивания пленочных нитей из реакторных порошков СВМПЭ. // Сб. тезисов докладов IX Международной конференции РХО имени Д. И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов». г. Москва. 31.10.2018. С.104-105.
164. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. А. - 2000. - Т. 42, № 11. - С. 1843-1850.