

На правах рукописи

Межеумов Игорь Николаевич

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тверь – 2019

Работа выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»,
заведующий кафедрой физической химии,
заслуженный работник высшей школы,
Пахомов Павел Михайлович,

Официальные оппоненты: **Бронников Сергей Васильевич,**
доктор физико-математических наук, профессор,
институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук (ИВС РАН),
руководитель лаборатории физической химии
полимеров

Сульман Михаил Геннадьевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тверской государственной
технический университет»,
заведующий кафедрой биотехнологии, химии и
стандартизации

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится « 19 » _____ марта _____ 2020 г. в 14-00 часов на заседании
диссертационного совета Д212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской
государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок,
35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской
государственной университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская,
16/31 и на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru>.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.263.02,
кандидат химических наук, доцент

М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. В настоящее время, в том числе, в условиях проведения крупномасштабных работ в Арктике, 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 (АО «ВНИИСВ», г. Тверь) уже запущено опытно-промышленное производство высокопрочного волокна из СВМПЭ с прочностью до 4 ГПа, получаемого по методу гель-формования. 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 удается сформовать волокна 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 быть выделен метод твердофазного формования СВМПЭ, включающий последовательное проведение стадий компактизации, монолитизации реакторных порошков (РП) СВМПЭ и последующей ориентационной вытяжки монолитных пленок. 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. На сегодняшний день, несмотря на большое число исследований, нет единого мнения о том, какие факторы являются определяющими для успешного проведения процесса твердофазного формования РП СВМПЭ: условия синтеза СВМПЭ, размер, форма и внутренняя структура частиц РП, и др. До конца не выяснен механизм 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, а на пилотной установке с прочностью 2,5 ГПа и модулем упругости 130 ГПа. (Joo Y.L, Zhou H, Lee S-G, et.al. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V.98. N2. P. 718). Таким образом, возможность и перспективность метода твердофазного формования для создания промышленного производства сверхвысокопрочных нитей из СВМПЭ не вызывают сомнений. Несмотря на то, что приоритет в патентовании этого метода (Chanzy H.D., Rotzinger B.P., Smith P. // Pat. 4769433 USA. 1988) относится к 1988 г., 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.

Целью настоящей 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-магниевом 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 сдавливания 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 обоснована тем, что определена оптимальная морфология 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.

Методология и методы исследования. Методология работы основывается на комплексном использовании современных экспериментальных методов исследования (оптическая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и механические испытания) для изучения связи строение-свойства в РП СВМПЭ, а также при их компактизации, монолитизации и ориентационном упрочнении пленочной нити. Предложен новый и оригинальный ИК спектроскопический метод для оценки качества монолитной пленки путем анализа упругого рассеяния света от образца.

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

Апробация работы. Основные научные результаты, приведённые в диссертации, доложены на 9 международных и российских конференциях, а также представлены на региональных и международных выставках. По научным результатам диссертации, представленным 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; 2 патента на изобретение.

Основные положения, выносимые на защиту:

- тип катализатора и условия синтеза, влияющие на морфологию РП СВМПЭ;
- оптимальная морфология РП для получения высокопрочной пленочной нити;
- механизм компактизации РП СВМПЭ, заключающийся в изменении свободного объема между частицами РП и их сплющивании;
- способ изготовления монолитных пленок (прекурсоров) из РП СВМПЭ для получения высокопрочных пленочных нитей;
- ИК-спектроскопический способ контроля качества монолитных пленок;
- параметры и режимы ориентационной вытяжки для получения высокопрочных пленок;
- использование закалки ориентированной пленки для повышения ее упруго-прочностных характеристик из-за медленных релаксационных и диффузионных процессов в полимере.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы задачи исследования, отмечены практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе**, содержащей литературный обзор, кратко рассмотрены основные экспериментальные и теоретические результаты, связанные с синтезом и изучением морфологии РП СВМПЭ, с вопросами упрочнения волокон и пленок из СВМПЭ. Обсуждаются вопросы о связи молекулярного и надмолекулярного строения ориентированных волокон и пленок с их упруго-прочностными свойствами. Кроме того, рассмотрены имеющиеся сведения о достигнутых результатах по получению сверхвысокопрочных волокон из СВМПЭ по методу

гель-формования. Особое внимание уделено анализу литературных данных по разработке промышленного метода твердофазного формования для создания высокопрочных пленочных нитей из РП путем последовательного проведения процессов компактизации, монолитизации и дальнейшего ориентационного вытягивания монолитных пленок. Представлены области использования высокопрочных волокон и пленок из СВМПЭ и изделий на их основе. В завершающей части главы на основе проведенного анализа имеющихся публикаций поставлены основные задачи исследования.

Во **второй главе**, рассмотрены объекты и экспериментальные методы исследования. Объектами исследования являлись РП СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой $M_n = 1,26-6,31 \cdot 10^6$ 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 максимально широкий диапазон молекулярной массы, так и различную способность к получению высокопрочных материалов из СВМПЭ.

При проведении компактизации РП СВМПЭ в качестве объектов исследования служили таблетки, полученные прессованием РП при комнатной температуре, различных приложенных давлениях в интервале 20–700 МПа и длительности процесса. Таблетки готовили из РП с помощью пресс-формы РИКЕ.

Вслед за компактизацией РП проводили монолитизацию таблеток. Процесс монолитизации таблеток осуществляли между листами полиимидной пленки в специально созданных обогреваемых пресс-формах.

С помощью методов оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовали морфологию РП СВМПЭ (определяли средние размеры частиц и субчастиц, строили распределение частиц по размерам), а также строение поверхности компактизованных таблеток, монолитных пленок и пленок, подвергнутых ориентационной вытяжке. Оптические микроснимки образцов получали на ИК-микроскопе Nupregion 1000 фирмы Bruker. Для получения электронных микроснимков использовали сканирующий электронный микроскоп «JEO1 6610 LV», пробоподготовку для которого осуществляли с помощью установки магнетронного напыления «JFC 1600». Распределение частиц РП по размерам из микрофотографий получали с использованием программы Image Pro.

Для оценки качества монолитных 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.

Для тонких пленок с толщиной до 50 мкм степень кристалличности $\chi_{ИКС}$ рассчитывали по отношению интенсивности полос поглощения 720 и 730 $см^{-1}$, отвечающих маятниковым колебаниям CH_2 -групп:

$$\kappa_{\text{ИК}} = D_{730}/D_{720}, \quad (1)$$

где D_{730} – оптическая плотность полосы поглощения, отвечающей маятниковым колебаниям CH_2 -групп в кристаллической фазе полимера, D_{720} – оптическая плотность полосы поглощения, отвечающей маятниковым колебаниям CH_2 -групп как в аморфной, так и кристаллической фазе полимера.

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

$$\kappa_{\text{ИК}} = 9,64 + 12,89 D_{1897}/d, \quad (2)$$

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

Метод поляризационной ИК спектроскопии использовали для оценки степени ориентации различных молекулярных сегментов. По величине ИК дихроизма $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$, где D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности при параллельной и перпендикулярной поляризации ИК излучения относительно оси ориентации пленки, оценивали степень молекулярной ориентации полимерных цепей $\langle \cos^2\Theta \rangle$ для маятниковых колебаний CH_2 -групп по формуле:

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

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

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) оценивали степень кристалличности различных образцов СВМПЭ (РП и пленки) на калориметре Mettler DSC-30. Степень кристалличности по данным метода ДСК рассчитывали, как отношение теплового эффекта плавления экспериментального образца к теплоте плавления совершенного кристалла ПЭ:

$$\kappa_{\text{ДСК}} = (\Delta H_m / \Delta H_o) \cdot 100\%, \quad (4)$$

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

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 $1,54 \text{ \AA}$). На указанной установке проведено сканирование по различным направлениям и получены экваториальные, меридиональные и интегральные дифрактограммы.

На разрывной машине TIRAtest-2000 (ГДР), оборудованной термокамерой, оценивали механические свойства полученных пленок. Образцы деформировали со скоростью 5 мм/мин до разрыва при температурах $T = 20, 60, 100$ и $135 \text{ }^\circ\text{C}$. Для каждого испытания записывали кривую растяжения и определяли следующие механические характеристики: модуль упругости, предел текучести, удлинение в пределе текучести, прочность, удлинение при разрыве, остаточное удлинение (после разгрузки и усадки). Для анализа из полученных монолитных пленок с помощью штампа и прессы вырубали двухсторонние «лопатки». Лопатку помещали в зажимы разрывной машины и проводили испытание.

В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты и их обсуждение. В разделе 3.1. «Подбор РП СВМПЭ с оптимальной морфологией для твердофазного формования» приведены результаты исследования

морфологии различных РП СВМПЭ, используемых в отечественной промышленности для получения высокопрочных волокон методом гель-технологии (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика РП СВМПЭ и их способность к гель-формованию и ориентационному вытягиванию

№ РП	Характеристическая вязкость, дЛ/Г	ММ · 10 ⁶ Г/моль	Формуемость	Кратность вытягивания, λ	Разрывная прочность, σ _р , МПа
4	24,6	6,3	-	-	-
385	8,3	1,3	-	-	-
376	28,0	7,7	+	8,3	1510
24	17,1	3,7	+	9,6	1840
685	18,5	4,2	+	14,7	2150
398	16,0	3,3	+	39,2	2840
399	19,0	4,3	+	30,5	2920

Рис. 1 демонстрирует микроснимки РП СВМПЭ с различной способностью к гель-формованию и ориентационному вытягиванию и соответствующие им распределение частиц по размерам.

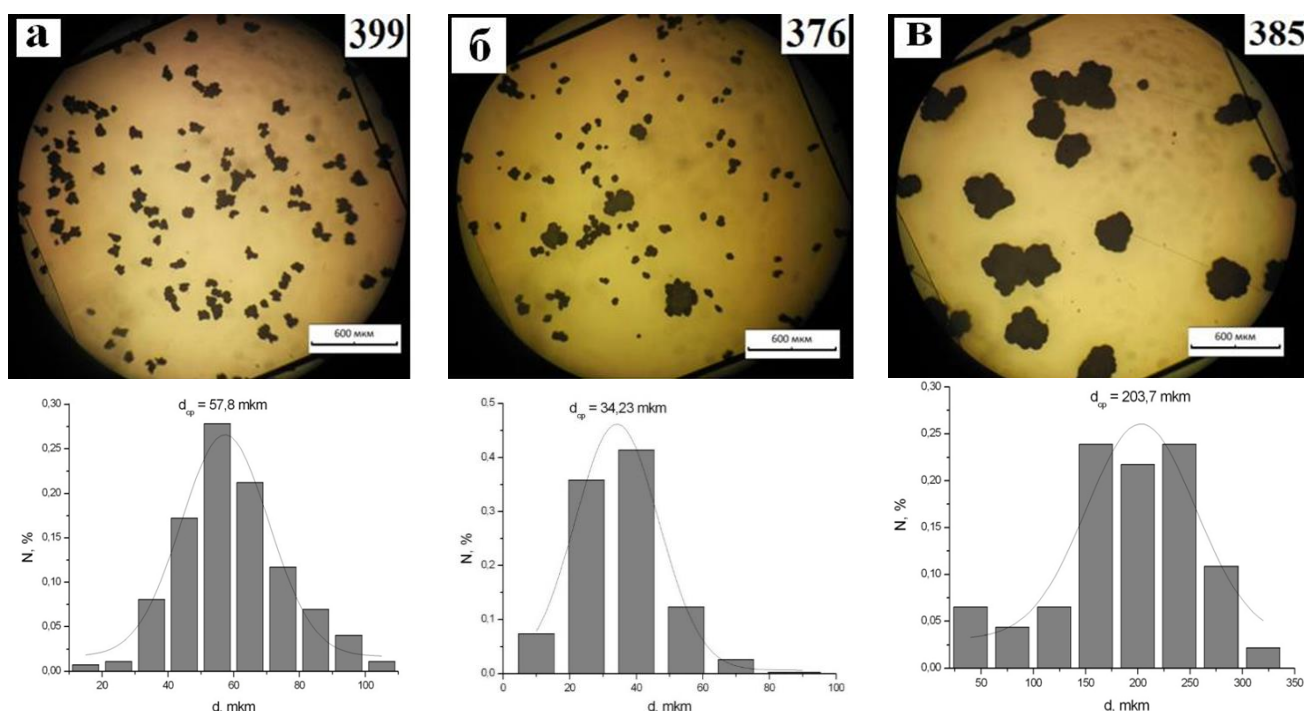


Рис. 1. Микроснимки и кривые распределения частиц по размерам для РП СВМПЭ с различной способностью к формованию и вытягиванию (см. табл. 1).

Анализ гистограмм показал, что высокопрочные волокна получаются из порошков со средним размером частиц 60÷90 мкм (РП №399). С меньшим (РП №376) и большим размером частиц (РП №385) прочность готового волокна снижается (табл. 1).

Анализ условий синтеза большого числа исследованных РП СВМПЭ показал:

- РП, синтезированные на нанесенных титан-магниевого 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.

Более детальный анализ морфологии частиц РП, отражающий их тонкое строение, с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), показал, что:

- морфология реакторных РП СВМПЭ, синтезированных на нанесенных титан-магниевого 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 $60 \div 90$ мкм и размером субчастиц $10 \div 15$ 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 $3,3 \div 4,3 \cdot 10^6$ г/моль (порошки № 398 и № 399).

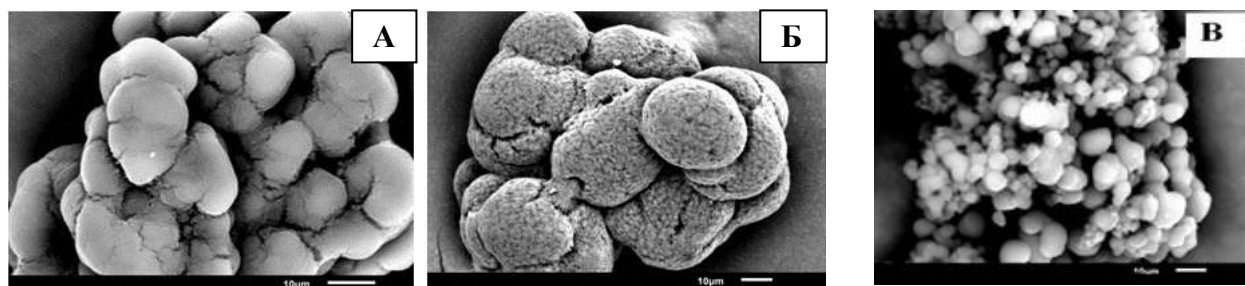


Рис. 2. Микрофотографии РП СВМПЭ: А –РП №398, размер субчастиц 12 мкм, формирование стабильное, $\lambda = 39$; Б – РП № 685, размер субчастиц 20 мкм, формируется, не тянется; В - РП № 4, размер субчастиц 3 мкм, не формируется.

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

на рис. 3. Наблюдаем, что РП № 399 в отличие от РП № 24 обладает меньшим количеством микрофибрилл, связывающих частицы в субчастицы.

Итак, для осуществления твердофазного формования СВМПЭ наиболее подходящим оказался РП № 399. В дальнейшем при реализации твердофазного формования для сравнения также использовали порошок № 24.

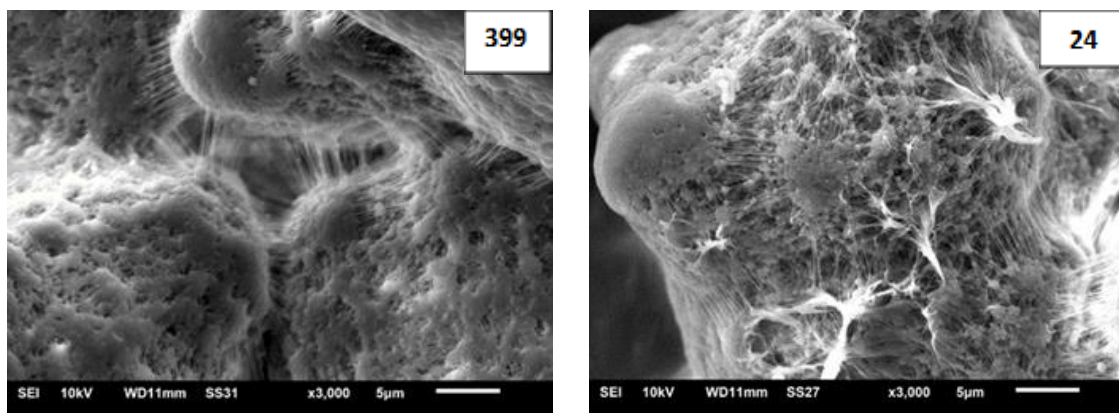


Рис. 3. Микрофотографии РП СВМПЭ с различным количеством микрофибрилл.

Раздел 3.2. «Структурные перестройки при компактизации РП СВМПЭ» посвящен изучению процесса компактизации РП СВМПЭ. Процесс

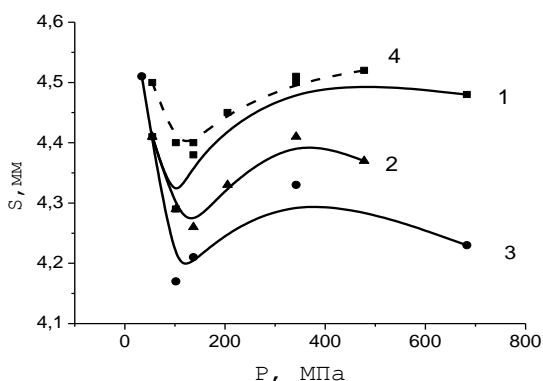


Рис. 4. Зависимость толщины таблетки от приложенного давления, через 1 мин после снятия нагрузки, для РП СВМПЭ с различной молекулярной массой, компактизованных при комнатной температуре, $t=15$ минут: 1 – $1,7$; 2 – $4,6$; 3 – $5,0 \times 10^6$ г/моль, 4 – известная кривая (Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекулярное соединение. А. - 2000. - Т. 42, № 11. - С. 1843-1850).

твердофазного формования начинается со стадии компактизации РП. Кривые деформации сжатия для образцов РП СВМПЭ различной молекулярной массы представлены на рис. 4. Наблюдаем, что известная кривая сжатия РП СВМПЭ с ММ $1,7 \times 10^6$ г/моль и кривые сжатия исследованных нами РП симбатны. Кроме того РП более высокой ММ в компактизуются в большей степени. Выявленную зависимость предложено использовать для характеристики молекулярной массы РП СВМПЭ. Заметим, что вклад пластической деформации при увеличении ММ также имеет тенденцию к увеличению, что находит отражение в появлении отчетливой ниспадающей части кривой деформации сжатия.

При продолжительности компактизации более 15 минут изменения в толщине компактизованной таблетки становятся незначительными. Это позволяет считать, что 15 мин достаточно для полного завершения процесса компактизации РП СВМПЭ.

Микрофотографии, представленные на рис. 5, характеризуют влияние величины приложенного давления на морфологию таблеток из РП СВМПЭ.

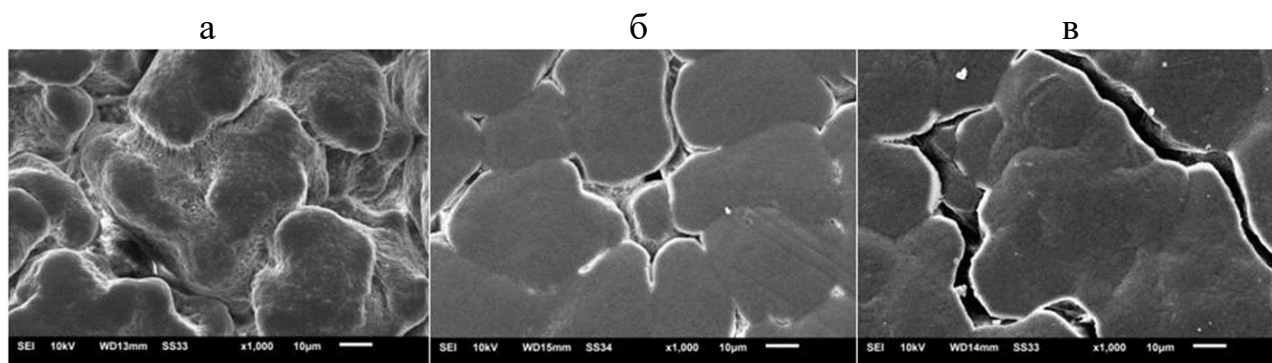


Рис. 5. Микрофотографии компактизованных таблеток из РП СВМПЭ № 399, полученных при различном давлении: а - P=54 МПа; б - P=135 МПа; в - P=680 МПа.

Путем анализа данных рис. 4 и 5 был предложен следующий механизм компактизации:

- на нисходящем участке кривой происходит сжатие порошка за счет уменьшения свободного объема в РП, обусловленного сближением его частиц (рис. 5а), которое завершается образованием плотной структуры из частично сплюснутых частиц и некоторого количества пор (рис. 5б), 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. 5в). Непрерывное нарастание пластической деформации при конечной величине упругой деформации приводит к появлению максимума на кривой сжатия и последующему ниспадающему участку.

Влияние количества микрофибрилл между частицами РП СВМПЭ на его компактизацию демонстрирует рис. 6.

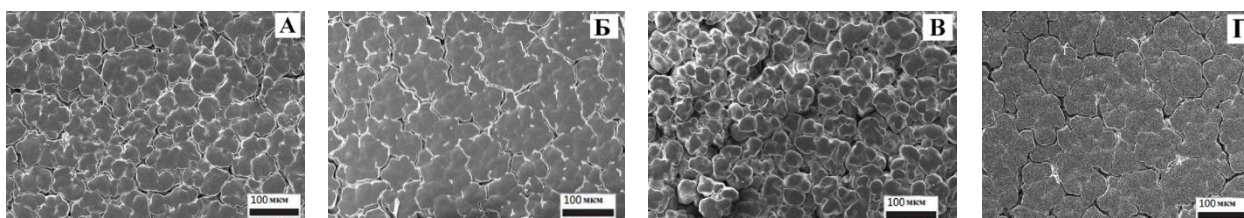
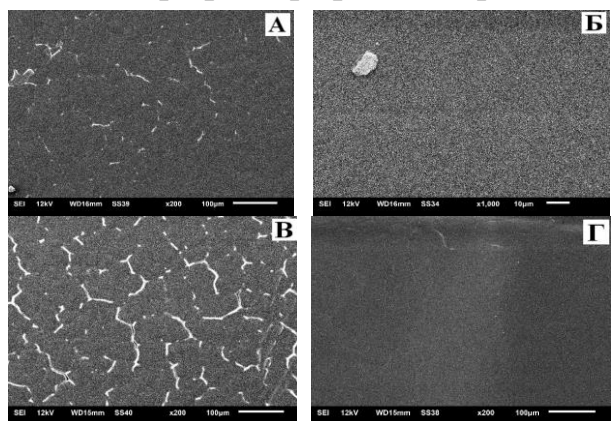


Рис. 6. Микрофотографии таблеток из РП СВМПЭ № 399 (А и Б) – меньшая фибриллярная связанность; и № 24 (В и Г) – большая фибриллярная связанность, полученных при разных приложенных давлениях: А и В – 54,3 МПа, Б и Г – 407,0 МПа.

Обнаружено, что РП с малым количеством микрофибрилл (№399) лучше компактизуется (сравните рис. 6 А, В и 6 Б, Г). РП порошки с малым количеством микрофибрилл между частицами образуют более однородную структуру, что благоприятно для дальнейшего проведения процесса монолитизации.

В разделе 3.3 «Монолитизация компактизованных таблеток из РП СВМПЭ» рассмотрен структурный аспект получения монолитных пленок (прекурсоров), пригодных для создания из них высокопрочных пленочных нитей путем ориентационного вытягивания.

Микрофотографии на рис. 7 демонстрируют лучшую способность к монолитизации РП с меньшим количеством микрофибрилл (№ 399).



Действительно, для РП №24 на рис. 7В наблюдаем больше границ раздела по сравнению с рис. 7А (№ 399). Кроме того, для порошка № 399 завершение процесса монолитизации наблюдается при температуре 135°C. В то же время для порошка № 24 при этой температуре еще наблюдаются границы раздела.

Рис. 7. Микрофотографии поверхности монолитизованных таблеток 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). Р=30 МПа, t=30 мин.

В работе предложен ИК спектроскопический метод характеристики качества монолитизованных пленок СВМПЭ. На рис. 8 представлены ИК спектры пропускания пленок СВМПЭ, полученных монолитизацией таблеток из РП № 399 и № 24 при различных температурах.

пленок СВМПЭ, полученных монолитизацией таблеток из РП № 399 и № 24 при различных температурах.

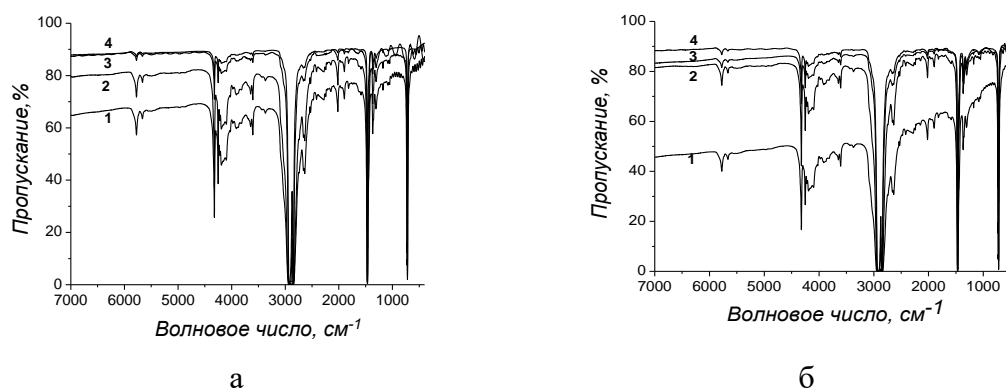


Рис 8. ИК спектры пропускания пленок, полученных монолитизацией таблеток РП СВМПЭ № 399 (а) и №24 (б) при различных температурах: а - 75 (1), 95 (2), 135 (3) и 175°C (4); б - 40 (1), 95 (2), 135 (3) и 175°C (4) под давлением 30,0 МПа в течение 30 мин.

Из рис. 8 видно, что при сравнительно низких температурах монолитизации от 40 до 95 0С светопропускание через образец существенно хуже, чем при температурах от 135 0С 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 (№ 24) хуже. Наличие большого количества микрофибрилл препятствует слиянию частиц РП.

Используя спектроскопический подход из представленных на рис. 8 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. 9 и табл. 2) можно заключить, что с ростом температуры монолитизации увеличивается средний размер рассеивающих частиц, тем самым уменьшается число границ раздела в пленке

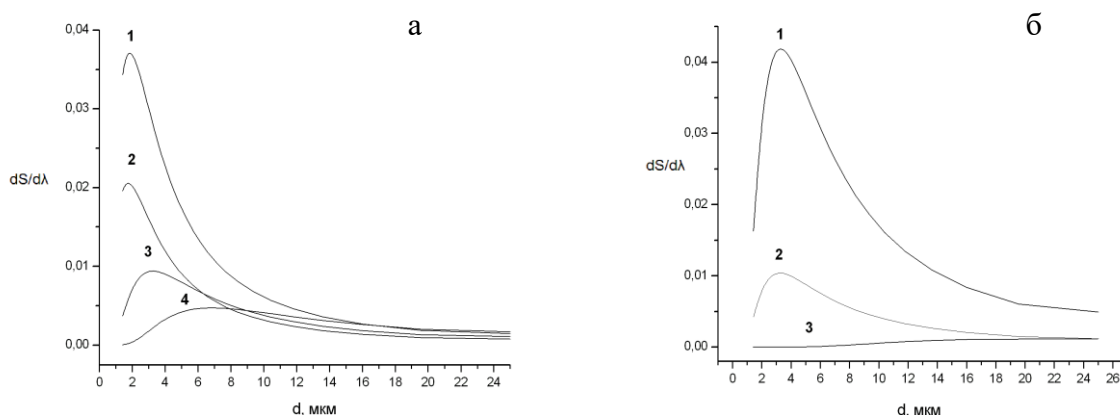


Рис. 9. Распределение рассеивающих частиц по размерам в пленках, полученных монолитизацией компактизованных таблеток из РП СВМПЭ № 399 (а) и № 24 (б) при различных температурах: а –75 (1), 95 (2), 110 (3) и 135 °С (4); б – 40 (1), 95 (2) и 175 °С (3).

Представляет интерес поведение степени кристалличности монолитизованных пленок в зависимости от температуры монолитизации. На

Таблица 2. Средний диаметр рассеивающих частиц для монолитизованных пленок, полученных из компактизованных таблеток РП СВМПЭ № 399 и № 24, при различных температурах.

РП СВМПЭ №399		РП СВМПЭ №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

рис. 10 показано поведение кристаллического дублета $720/730\text{ см}^{-1}$ в зависимости от температуры монолитизации пленок СВМПЭ. Видно, что с ростом температуры монолитизации уменьшается интенсивность дублета. Этот эффект обусловлен существенным уменьшением толщины пленки с ростом температуры монолитизации. Значения степени кристалличности $\alpha_{\text{ИК}}$ для монолитизованных пленок СВМПЭ, оцененные из ИК спектров (рис. 10) представлены в табл. 3.

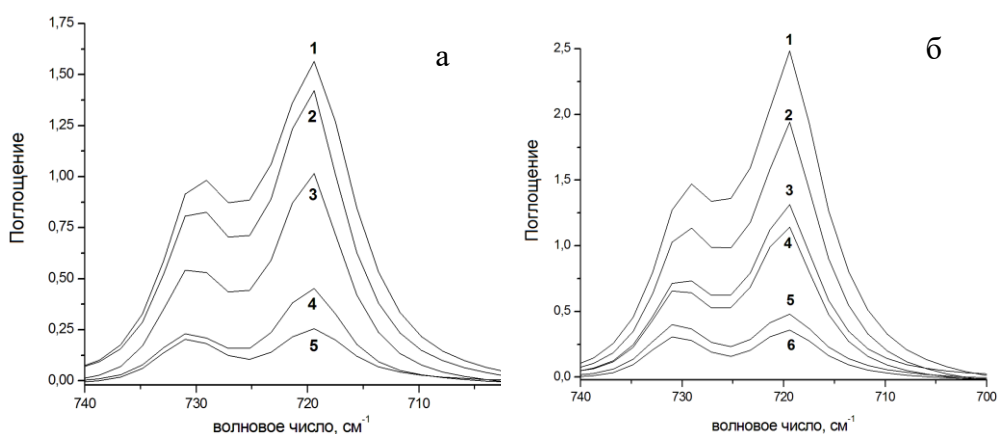


Рис. 10. Поведение кристаллического дублета $720/730\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах монолитизованных пленок из компактизованных таблеток РП СВМПЭ № 399 (а) и № 24 (б), полученных при различных температурах: а – 75 (1), 95 (2), 110 (3), 135 (4) и 175°С (5); б – 40 (1), 70 (2), 95 (3), 110 (4), 135 (5) и 175°С (6).

Анализируя данные (табл. 3) можно заключить, что с ростом температуры монолитизации примерно до температуры $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит снижение степени кристалличности. Такое поведение, по-видимому, обусловлено существенной перестройкой морфологии и полиморфными превращениями: из отдельных частиц РП образуется гомогенная пленка, а моноклинная кристаллическая фаза переходит в орторомбическую фазу. Этот процесс для РП № 399 завершается при температуре $135\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дальнейший рост температуры для обоих 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 высоко кристаллические пленки трудней переработать в высоко ориентированные 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 и различие в механических характеристиках конечных волокон, получаемых методом гель-формования.

Таблица 3. Зависимость степени кристалличности $\alpha_{\text{ИКС}}$ для пленок из РП СВМПЭ № 399 и № 24 от температуры монолитизации под давлением 30,0 МПа в течение 30 мин.

РП СВМПЭ №399		РП СВМПЭ №24	
Температура, °С	$\alpha_{\text{ИКС}}$	Температура, °С	$\alpha_{\text{ИКС}}$
75	0,63	40	0,61
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

С помощью метода ДСК было установлено, что степень кристалличности $\alpha_{\text{ДСК}}$ исходного РП СВМПЭ № 399 составляет 68%, после его компактизации практически не изменяется и равняется 67%. Однако после монолитизации РП при 140 °С степень кристалличности пленки заметно снижалась (до 30-40%), что, по-видимому, обусловлено высокой молекулярной массой и, как следствие, низкой молекулярной подвижностью и скоростью кристаллизации СВМПЭ (по сравнению с обычным ПЭ).

На рис. 11 показано поведение термограмм плавления пленок СВМПЭ,

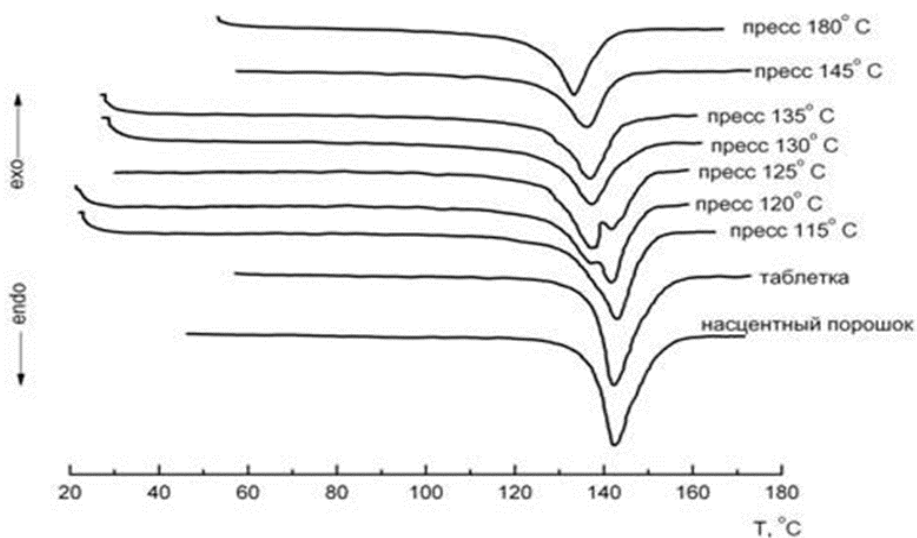


Рис. 11. Термограммы плавления РП, компактизованной таблетки и пленок СВМПЭ, полученных монолитизацией при различных температурах.

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 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.

В разделе 3.4 «Ориентационное вытягивание монолитных пленок СВМПЭ» анализируется способность прекурсоров (монолитных пленок) к ориентационному вытягиванию. Для этих целей были выбраны наиболее

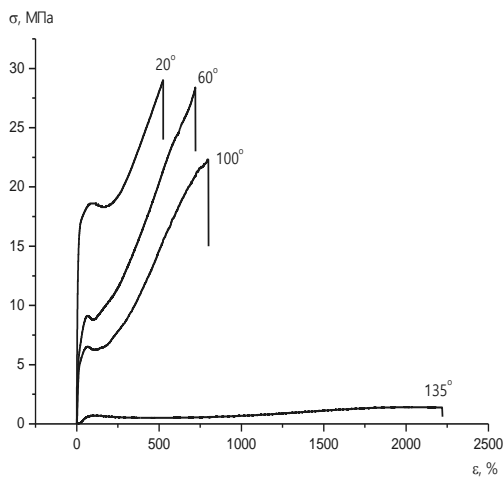


Рис. 12. Кривые растяжения монолитных пленок СВМПЭ, вытянутых при различной температуре.

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. 12. 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.

В табл. 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:

- испытанные пленки, в том числе и испытанная при температуре 135 °С, обладают запасом по дальнейшему ориентационному вытягиванию;
- 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 4. Механические характеристики пленочных нитей из РП № 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. 12 при изменении температуры представлено на рис. 13.

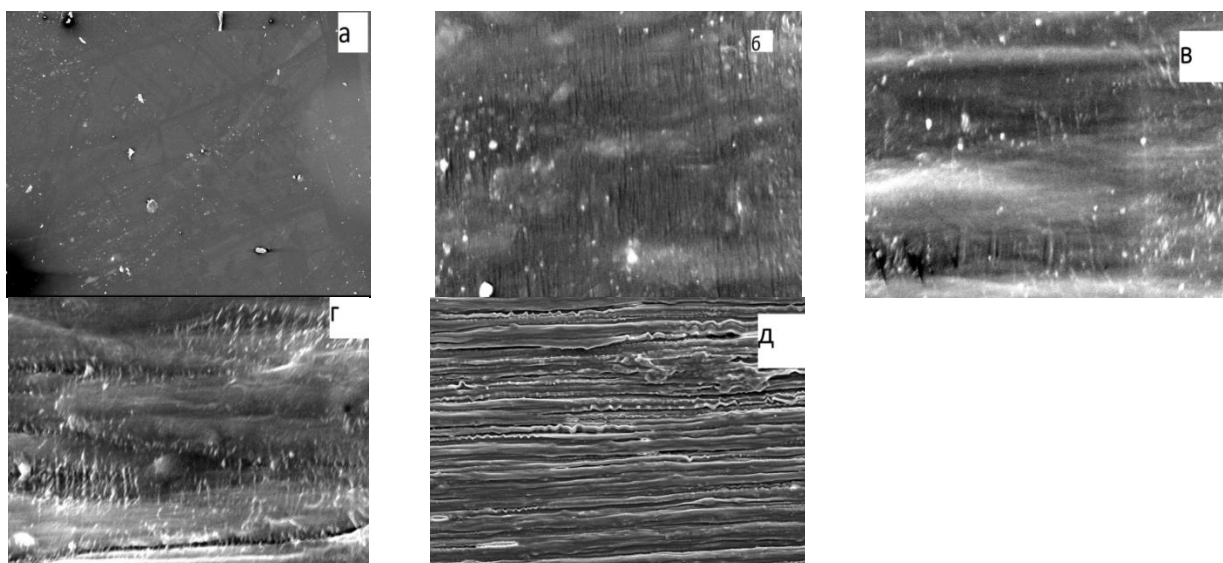


Рис. 13. Микрофотографии поверхности пленок, подвергнутых ориентационной вытяжке до разрыва при различных температурах: исходная пленка (а); 20 °С (б), 60 °С (в), 100 °С (г) и 135 °С (д)

Рис. 13 демонстрирует последовательную перестройку морфологии поверхностных слоев пленочных нитей из СВМПЭ при повышении температуры и, как следствие, кратности ориентационного вытягивания. Так, на рис. 13, б-г наблюдается формирование крейзоподобных структур с вертикальными тяжами внутри крейзов, а на рис. 13, д формирование фибриллярной структуры.

Влияние закалки и отжига на молекулярную и надмолекулярную структуру пленочных нитей СВМПЭ исследовано методом поляризационной ИК спектроскопии. В табл. 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 $0,33 \div 0,40$ 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 5. ИК спектроскопические характеристики пленочных нитей из СВМПЭ №399, полученных монолитизацией при температурах $135 \div 180 \text{ }^\circ\text{C}$, подвергнутых ориентационному вытягиванию в режимах отжига и закалки.

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	Режим	$d, \text{ см}$	D_{\parallel}	D_{\perp}	R	$\langle \cos^2\Theta \rangle$	D_{1897}	$\chi_{\text{ИКС}}$
135	исходная	0,036	0,155	0,18	0,86	0,40	0,164	68,2
135	отжиг	0,020	0,042	0,089	0,47	0,62	0,057	46,6
135	закалка	0,018	0,034	0,065	0,51	0,59	0,044	41,2
180	исходная	0,025	0,107	0,106	1,01	0,33	0,107	64,5
180	отжиг	0,018	0,038	0,099	0,38	0,68	0,058	51,2
180	закалка	0,016	0,022	0,084	0,26	0,77	0,043	44,0

Исследование надмолекулярной структуры пленок СВМПЭ осуществляли методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 14А показана фоторентгенограмма изотропной пленки СВМПЭ РП № 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. 14Б и 14В) 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 рефлексов, направленных по азимуту вдоль дебаевских колец и отвечающих за рассеяние от относительно разориентированной фракции, соответствующей 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,

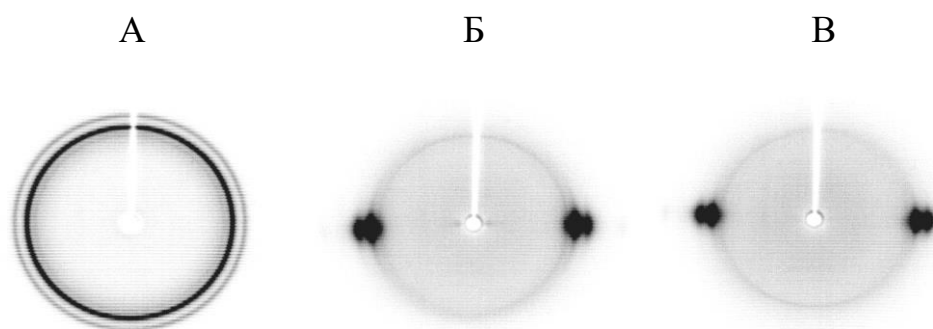


Рис. 14. Фоторентгенограммы в больших углах дифракции полимера СВМПЭ 399А полученного монолитизацией при температуре 135 °С (А), подвергнутого ориентационному вытягиванию $\lambda = 22$ с последующим отжигом (Б) или закалкой (В).

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.

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 макромолекулах 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 $\lambda=22$, $\sigma_p = 150$ 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.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России

1. 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. Vol. 46. № 1. P. 5-9.
2. 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.
3. 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*. 2016. Vol. 48. №. 4. P. 276-283.
4. 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. №6. P.1337-1350. DOI: 10.1134/S1070363217060354. (Русская версия: 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).
5. 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 ultrahigh-molecular-weight polyethylene by solid-phase forming // *Fibre Chemistry*. 2018. Vol. 50. № 3. P.149-153. DOI 10.1007/s10692-018-9951-x.
6. 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.

Патенты, заявки на патент

1. Способ приготовления прекурсоров для ориентационного вытягивания пленочных нитей из СВМПЭ: пат. 2671120 Рос. Федерация: МПК D 01 D 5/02, D 01 F 6/04 / Межеумов И. Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тверской государственный университет". – № 2018108134; заявл. 06.03.18; опубл. 29.10.18, Бюл. № 31. – 15 с.
2. ИК спектроскопический способ контроля качества прекурсоров для ориентационного вытягивания пленочных нитей из СВМПЭ: пат. 2709407 Рос. Федерация: МПК D 01 F 6/04, G 01 N 15/02, G 01 N 21/88 / Межеумов И. Н., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тверской государственный университет". – № 2019109167; заявл. 29.03.19; опубл. 17.12.19, Бюл. № 35. – 14 с..

Формат 60x84 ¹/₁₆

Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100.

Автореферат отпечатан

в Тверском государственном университете

Адрес: 170002, г. Тверь, Садовый пер. 35.

Бесплатно