

УДК 541.64:535.77

ОСОБЕННОСТИ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 2003 г. В. А. Аулов*, И. О. Кучкина*, С. В. Макаров**, А. А. Пантиухин**,
А. Н. Озерин*, Н. Ф. Бакеев*

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 20.08.2002 г.

Принята в печать 02.12.2002 г.

Проведено сравнительное исследование РТЛ двух реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ, один из которых дает возможность получить высокопрочную нить методом прямого формования, а второй не дает такой возможности. Установлено, что кривые РТЛ двух порошков в исходном состоянии различаются между собой наличием на кривой РТЛ порошков второго типа пика свечения в интервале β -релаксационного перехода ПЭ (выше 200 К) – β -пика. На кривой РТЛ порошка первого типа свечения выше 200 К практически нет. Более четко различие кривых РТЛ реакторных порошков двух типов проявляется после их отжига вблизи температуры плавления. На кривых РТЛ блочных образцов обоих типов, приготовленных из расплава под давлением, имеется интенсивный β -пик в интервале 225–230 К. При компактировании кривая РТЛ порошка второго типа меняется мало: β -пик несколько растет в интенсивности и смешается в сторону высоких температур. Такое поведение характерно для кривой РТЛ блочного образца при его деформировании, в то время как после компактирования порошка первого типа на кривой РТЛ появляется β -пик, расположенный около 270 К. Это значение – предельное для ПЭ и означает, что аморфные области в полимере сильно напряжены. Интенсивность β -пика зависит от давления компактирования (появляется только в интервале 80–150 МПа) и времени компактирования t_k (пропорциональна $\lg(t_k)$).

При монолитизации порошка второго типа продолжается смещение β -пика на кривой РТЛ в сторону высоких температур, в то время как на кривой РТЛ пленок первого типа уже при малых кратностях пластической деформации (меньше 2) появляются два пика: вблизи 220 и 270 К. С ростом кратности пластической деформации форма кривой РТЛ пленок первого типа мало меняется, и лишь при предельных значениях кратности пластической деформации высокотемпературная компонента смещается от 270 до 250 К, что может быть связано с упругим нагружением предельно выпрямленных проходных молекул. Отжиг таблеток после компактирования и пленок после монолитизации приводит к смещению β -пика в сторону низких температур и росту интенсивности, так что при прогревании выше $T_{\text{пл}}$ кривые РТЛ таблетки и пленки имеют интенсивный пик вблизи 230 К. Это подтверждает предположение о напряженном состоянии аморфных областей в таблетках после компактирования и пленках после монолитизации.

Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ широко используются для получения сверхпрочных нитей и волокон методом прямого

формования. Условно процесс получения нитей можно разбить на три стадии [1, 2], на первой из которых (компактировании) из порошка путем всестороннего сжатия формуют компактный образец. На второй (монолитизации) путем осадки этого образца на плоской поверхности готовят монолитные пленки. Наконец, на последней ста-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33098).

E-mail: aulov@ispn.ru (Аулов Виктор Антонович).

дии с помощью ориентационной вытяжки получают высокопрочную нить. Все операции проводят ниже или существенно ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$ (первые две операции можно выполнять при комнатной температуре). Именно отсутствием энергоемкой операции плавления и экологически небезопасной операции растворения полимера обусловлен неослабевающий интерес исследователей к такому способу получения высокопрочных нитей.

Не все реакторные порошки позволяют получить прочную пленку при монолитизации. Четких критериев отбора порошков в настоящее время нет. В этой связи интересно и важно как с теоретической, так и с практической точек зрения выяснить механизм монолитизации, т.е. природу и механизм образования связей между отдельными зернами порошка. Эта проблема чрезвычайно сложная, в первую очередь из-за того, что исходный полимер находится в виде высокодисперсного порошка, для анализа которого может быть использовано ограниченное число методов. Одним из них является метод РТЛ, который чрезвычайно чувствителен к состоянию аморфных областей в полимере [3].

Кривая РТЛ полимера представляет собой ряд пиков свечения, возникающего в результате рекомбинации стабилизированных в процессе облучения при низкой температуре зарядов. Пики свечения появляются из-за увеличения скорости рекомбинации зарядов в интервале релаксационного (в том числе и вторичного) или фазового переходов в полимере, поэтому положение пиков свечения (пиков РТЛ) тесно связано с состоянием аморфных областей в полимере, в частности с положением релаксационных и фазовых переходов [4]. Известно [5, 6], что важные для свойств полимерных изделий характеристики закладываются при синтезе полимера, поэтому исследовать его желательно, начиная с исходного реакторного порошка. Метод РТЛ может быть с успехом использован для этой цели [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе проведено сравнительное исследование двух реакторных порошков, один из которых (тип 1) дает возможность получить высокопрочную нить методом прямого формования, а второй (тип 2) не дает такой возможности. Порошок ти-

па 1 синтезировали на растворимом катализаторе при 30°C и давлении этилена 1 атм. Подробно условия синтеза и свойства реакторного порошка типа 1 приведены в работе [5]. Реакторный порошок типа 2 получали супензионной полимеризацией на нанесенном катализаторе при температуре около 120°C.

Полимеры имели близкие M_w (1.8×10^6 для порошка типа 1 и 1.6×10^6 для порошка типа 2), одинаковую плотность зерен ($961 \text{ кг}/\text{м}^3$) и разную насыпную плотность (50 – 60 и $230 \text{ кг}/\text{м}^3$ соответственно для порошков типа 1 и 2).

Компактирование порошков проводили в круглой пресс-форме диаметром 10 и 20 мм или прямоугольной пресс-форме размером $9.5 \times 19 \text{ мм}^2$ при комнатной температуре и различных давлениях компактирования p_c . Пленки из таблеток получали с помощью осадки таблеток на плоской металлической поверхности при комнатной температуре. Полученные пленки характеризовали кратностью пластической деформации $R = h_0/h$, где h_0 и h – толщина таблетки перед осадкой и пленки после нее соответственно.

Образцы облучали в жидким азоте на γ -источнике ^{60}Co в течение 5 мин до дозы 0.5 кГр. Перед облучением из образцов удаляли кислород вакуумированием в течение нескольких часов. Образцы разогревали со скоростью около 10 град / мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные реакторные порошки

На рис. 1 приведены кривые РТЛ исходных реакторных порошков (кривые 1) и пленок, подготовленных из их расплава при 180°C и давлении ~ 15 МПа в течение 30 мин (кривые 2). Характерной особенностью РТЛ всех порошков, отличающих их от РТЛ пленок, является отсутствие пика в интервале β -релаксационного перехода (выше 200 К), обычно самого интенсивного на кривой РТЛ полиэтилена. Этот пик, обусловленный гибеллю зарядов при размораживании сегментальной подвижности в ПЭ [4, 7], называют β -пиком.

Второй особенностью является различие между кривыми РТЛ двух типов порошков (кривые 1). У порошка типа 1 (рис. 1а, кривая 1) практически нет свечения выше 200 К, в то время как у порошка типа 2 (рис. 1б, кривая 1) такое свечение есть,

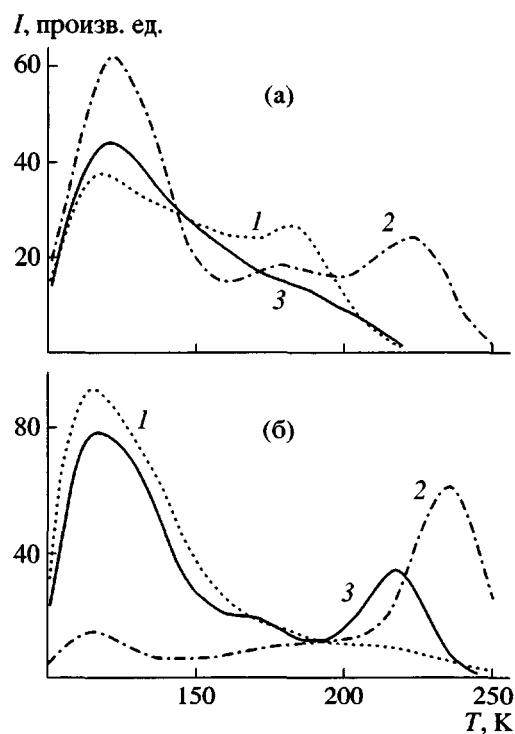


Рис. 1. Кривые РТЛ исходных реакторных порошков (1) типа 1 (а) и 2 (б), а также пленок, приготовленных из расплава под давлением (2), и порошков, прогретых при 145°C в течение 1 ч (3).

оно продолжается до высоких температур (иногда до 300 К), и в ряде случаев на кривой РТЛ последнего появляется вполне заметный пик вблизи 210–220 К.

Первая особенность может быть обусловлена высокой дисперсностью образцов. Известно, что по мере измельчения блочного образца полимера интенсивность β -пика снижается, и при достаточно высокой дисперсности он исчезает совсем [3]. Действительно, значения удельной поверхности двух порошков (17.5 и 1.7 м²/г) согласуются с такой интерпретацией полученных результатов.

Альтернативным объяснением может быть напряженное состояние полимера. Ранее [7] было показано, что упругое нагружение перед охлаждением в жидким азотом высоко ориентированных пленок ПЭ снижает интенсивность высокотемпературной части кривой РТЛ. Действие напряжения обратимо: освобождение пленки от нагрузки перед охлаждением снова восстанавливает интенсивность β -пика.

Для высокодисперсных порошков последнее утверждение звучит необычно, однако в литературе имеются данные, свидетельствующие о том, что исходные реакторные порошки находятся в чрезвычайно напряженном состоянии. Хорошо известно [5, 8, 9], что порошки, синтезированные при низкой температуре, имеют заметную долю моноклинной фазы, которая характерна для полимера в высоконапряженном состоянии. Напряженной оказывается и неупорядоченная фаза в исходном реакторном порошке: по данным ЯМР широких линий [6], молекулярная подвижность в аморфных областях синтезированного порошка сильно заторможена вследствие механического стеклования.

Для выбора между этими альтернативами порошки обоих типов прогревали при атмосферном давлении на воздухе при 145°C, чтобы снять существующее в них напряжение. Как видно из рис. 1 (кривые 3), кривые РТЛ обоих порошков меняются при термообработке, однако эти изменения у каждого из них качественно разные. На кривой РТЛ порошка типа 2 появился четкий пик около 220 К, так что после нагревания выше $T_{\text{пл}}$ кривая РТЛ порошка типа 2 становится подобной кривой блочного образца, приготовленного из расплава.

Кривая РТЛ порошка типа 1 (рис. 1а, кривая 3) тоже меняется при отжиге, однако β -пик не появляется даже после термообработки в течение 1 ч при 145°C (на 7–8° выше истинной $T_{\text{пл}}$ порошка, равной 138.5°C). Качественное отличие кривых РТЛ двух реакторных порошков не только остается после их прогревания выше $T_{\text{пл}}$, но и становится более ярко выраженным.

Поведение кривых РТЛ при прогревании двух типов порошков выше $T_{\text{пл}}$ без давления свидетельствует о том, что напряжения в исходной структуре в порошке типа 1 существуют и проявляются в изменениях низкотемпературного участка кривой РТЛ. Однако они не являются причиной отсутствия β -пика. На этом основании полагаем, что основным фактором, влияющим на форму кривой РТЛ, является его высокая дисперсность. Отсутствие влияния прогревания порошка выше $T_{\text{пл}}$ не противоречит данному утверждению, поскольку хорошо известно, что прогревание исходного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ без механического воздействия при температурах, на десятки градусов выше $T_{\text{пл}}$, не уничтожает границ раздела между зернами [10]. В расплаве между зернами образуются в основном адгезионные связи, и они сохраняют свою ин-

дивидуальность. В результате после отжига при повышенных температурах, включая область выше $T_{\text{пл}}$, сохраняются различия между кривыми РТЛ порошка типа 1 и блочной пленки, полученной из него формированием под давлением выше $T_{\text{пл}}$, а также между кривыми РТЛ реакторных порошков двух типов.

Для реакторного порошка типа 2, наоборот, напряжения играют основную роль в подавлении β -пика, и отжиг при повышенных температурах снимает их, приводя к более четкому его проявлению на кривой РТЛ. Кривые РТЛ порошка после его прогревания выше $T_{\text{пл}}$ подобны кривым РТЛ блочного образца, приготовленного выше $T_{\text{пл}}$ под давлением.

Компактирование реакторных порошков

Компактирование является важным этапом подготовки реакторного порошка при получении высокопрочных нитей методом прямого формования. В процессе компактирования между зернами образуются связи. Процесс образования связей протекает при комнатной температуре в течение длительного времени, приводя к росту прочности таблетки. На этом основании высказано предположение [11], что процесс их образования локализован в аморфных областях полимера.

На рис. 2 представлены кривые РТЛ реакторных порошков двух типов после компактирования при различных давлениях компактирования p_k в течение 10 мин, а на рис. 3 – зависимость от p_k интенсивности низкотемпературного пика РТЛ для порошка типа 1. Как видно из рис. 2б, кривая РТЛ порошка типа 2 мало меняется при изменении p_k : незначительно возрастает интенсивность β -пика и на несколько градусов повышается его температура. Такое изменение кривой РТЛ характерно для блочного образца полимера при его деформации.

Совсем иная картина наблюдается для порошка типа 1 (рис. 2а и 3). Уже при малых p_k (1–3 МПа) интенсивность РТЛ в низкотемпературном пике резко падает, достигает минимума при 2–3 МПа, а потом снова начинает расти и при $p_k \sim 100$ МПа (оптимальном для компактирования p_k [1]) имеет максимальное значение. При еще более высоких p_k интенсивность РТЛ снова снижается.

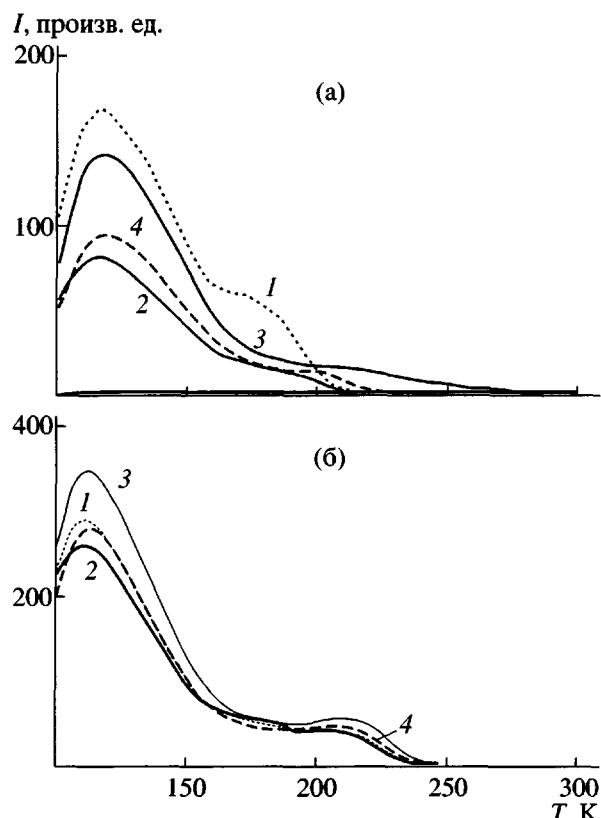


Рис. 2. Кривые РТЛ таблеток типа 1 (а) и 2 (б) после компактирования при давлении $p_k = 0$ (1), 2 (2), 100 (3) и 300 МПа (4).

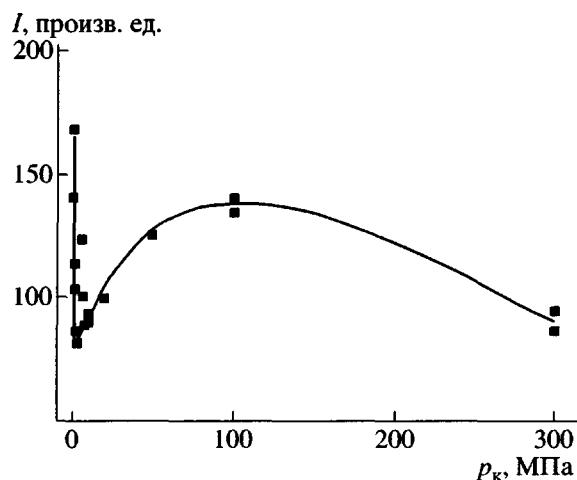


Рис. 3. Зависимость интенсивности низкотемпературного пика на кривой РТЛ таблеток типа 1 от давления компактирования p_k . Длительность компактирования 10 мин.

Изменения интенсивности свечения происходят и в интервале температур выше 200 К, однако самостоятельный пик на кривой не появляется.

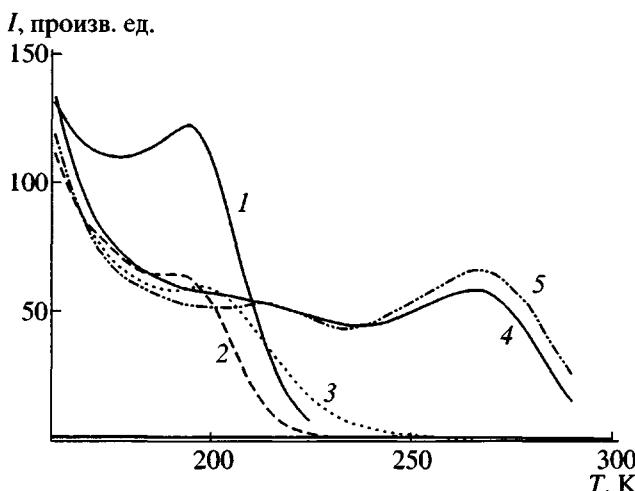


Рис. 4. Кривые РТЛ таблеток типа 1 после компактирования при 100 МПа и длительности компактирования 0.01 (1), 1 (2), 50 (3), 100 (4) и 1000 мин (5).

Обращает на себя внимание характер изменения высокотемпературного края кривой РТЛ порошка типа 1: до 100 МПа он смещается к высоким температурам, а при более высоких p_k – в обратную сторону.

Более того, кривая РТЛ меняется и при изменении длительности компактирования при неизменном давлении. На рис. 4 показаны кривые РТЛ таблеток после компактирования при $p_k = 100$ МПа и различных временах компактирования t_k . Хорошо видно, что при кратковременном воздействии давления резко меняется только низкотемпературная часть кривой РТЛ, высокотемпературный участок остается без изменений. При длительном воздействии p_k на образец наблюдается появление двух пиков на кривой РТЛ (около 220 и 270 К). Интересно, что эти пики возникают только в определенном интервале давлений (80–150 МПа). При p_k вне этого интервала самостоятельных пиков РТЛ выше 200 К нет.

Представленные результаты показывают, что в зависимости от p_k и времени компактирования наблюдается определенная связь в поведении высокотемпературной части кривой РТЛ таблеток типа 1, с одной стороны, а также их прочности и плотности, с другой. Было установлено [11], что при компактировании упрочнение таблетки происходит путем образования связей между зернами порошка. Связи появляются в двух процессах: в

быстром (по-видимому, со скоростью нагружения) – в основном адгезионные связи, а в медленном (пропорционально $\lg(t_k)$) – когезионные. Последний процесс носит ярко выраженный релаксационный характер: его скорость растет с повышением температуры компактирования, а при комнатной температуре увеличивается с p_k только до 100 МПа (оптимального p_k [1]), после чего падает.

Такая корреляция между процессами упрочнения таблетки и изменениями кривой РТЛ определяется, по-видимому, одним и тем же фактором, а именно, образованием связей между зернами порошка при компактировании. Более того, как показывают полученные в работе результаты, наличие β -пика на кривой РТЛ таблетки может быть связано только с когезионными связями: адгезионные связи при кратковременном приложении давления не меняют высокотемпературного участка кривой РТЛ.

Появление когезионных связей подразумевает исчезновение границ раздела между соседними зернами, т.е. их укрупнение. Поскольку процесс протекает при комнатной температуре длительное время, ясно, что он локализован в аморфных областях и связан, по-видимому, с взаимодиффузией сегментов контактирующих зерен порошка. Иными словами, при слиянии зерен происходит изменение дисперсности образца и появляется возможность для наблюдения процессов сегментальной подвижности в полимере методом РТЛ. В исходном реакторном порошке из-за высокой дисперсности такой возможности не было.

Отсутствие β -пика на кривой РТЛ таблетки после компактирования при малых временах связано, как и в случае с β -пиком на кривой РТЛ порошка, с высокой дисперсностью. Адгезионные связи, не устраняя границ раздела между зернами, сохраняют условия стабилизации и рекомбинации зарядов, а с ними и кривую РТЛ неизменными.

Таким образом, при компактировании в течение длительного времени происходит образование когезионных связей между соседними зернами, находящимися в тесном контакте. Это означает исчезновение границ между ними, т.е. увеличение их объема. В результате в полимере появляется возможность для проявления β -пика на кривой РТЛ таблетки. Связи под давлением при комнатной температуре формируются в течение длительно-

го времени [11], поэтому и β -пик возникает при длительном выдерживании при оптимальном p_k . β -пик появляется при p_k в интервале 80–150 МПа. При более низких p_k контакт между зернами недостаточно плотный для протекания взаимодиффузии сегментов в соседние зерна. При $p_k > 150$ МПа контакт между зернами происходит по максимально возможной площади (при таком давлении в таблетке отсутствуют поры [1]), однако давление, уменьшая свободный объем полимера, снижает интенсивность молекулярной подвижности со всеми вытекающими последствиями для скорости диффузионного процесса (происходит механическое стеклование полимера).

Связи образуются под давлением p_k , поэтому при освобождении полимера от давления в них появляется напряжение, что препятствует релаксации объема полимера и приводит к возникновению напряжений во всем объеме полимера, в том числе и в аморфных областях. Такое состояние деформированного образца возникает не под давлением p_k , а в момент освобождения полимера от давления, следствием чего является предельно высокое положение β -пика на кривой РТЛ, одинаковое для всех p_k . Последнее связано с тем, что такое положение возникает не под p_k , а в момент освобождения полимера от давления.

Монолитизация таблеток реакторного порошка

При монолитизации наблюдается дальнейшее изменение кривой РТЛ. На рис. 5 представлены соответствующие результаты для монолитизированных при комнатной температуре пленок с различной кратностью пластической деформации R . Видно, что кривая РТЛ таблетки типа 2 (рис. 5б) продолжает монотонно меняться с ростом кратности пластической деформации, а именно, температура β -пика повышается с одновременным увеличением его интенсивности. Аналогичные изменения кривой РТЛ происходят по мере роста кратности вытяжки при ориентационной вытяжке пленки, приготовленной из расплава [7, 12].

Более серьезные изменения кривой РТЛ наблюдаются при осадке таблетки типа 1 (рис. 5а). Уже при самых малых R в интервале β -релаксационного перехода появляется широкий структурированный пик, состоящий из двух компонент: около 220 и 260 К. С ростом R высокотемпературная

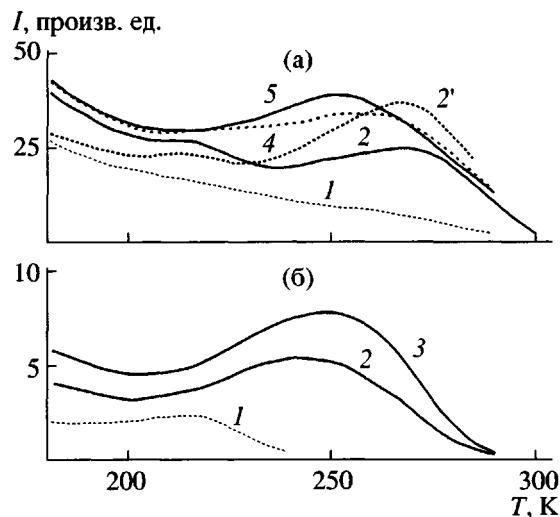


Рис. 5. Кривые РТЛ монолитизированных пленок типа 1 (а) и типа 2 (б) при кратности пластической деформации $R = 1$ (1), 2 (2), 2.2 (2'), 5 (3), 9 (4) и 17 (5). Кривая 2' получена при выдержке под давлением 125 МПа после осадки в течение 1000 мин, для остальных пленок время выдержки составляло 10 мин.

компоненты смещается в сторону высоких температур, и при $R = 2$ ее температура достигает максимума (~270 К). При дальнейшем повышении R положение высокотемпературной компоненты продолжает меняться: она смещается в сторону низких температур, и к предельно достигнутым R оказывается при $T \sim 250$ К.

Как и в случае компактирования, интенсивность свечения в интервале β -перехода зависит от времени выдержки под давлением после осадки таблетки (рис. 5, кривые 2 и 2') – интенсивность высокотемпературной компоненты растет без изменения ее положения. Это означает, что процесс образования когезионных связей между зернами (объединение аморфных областей соседних зерен) протекает под давлением по тому же механизму, что и аналогичный процесс при компактировании: взаимодиффузия сегментов через границу раздела соседних зерен, соединенных адгезионными связями. Как и следовало ожидать, кривая РТЛ не меняется при выдержке таблеток при p_k выше оптимального: молекулярная подвижность заторможена, взаимодиффузия сегментов через границу соседних зерен отсутствует, когезионные связи не появляются и интенсивность β -пика не меняется.

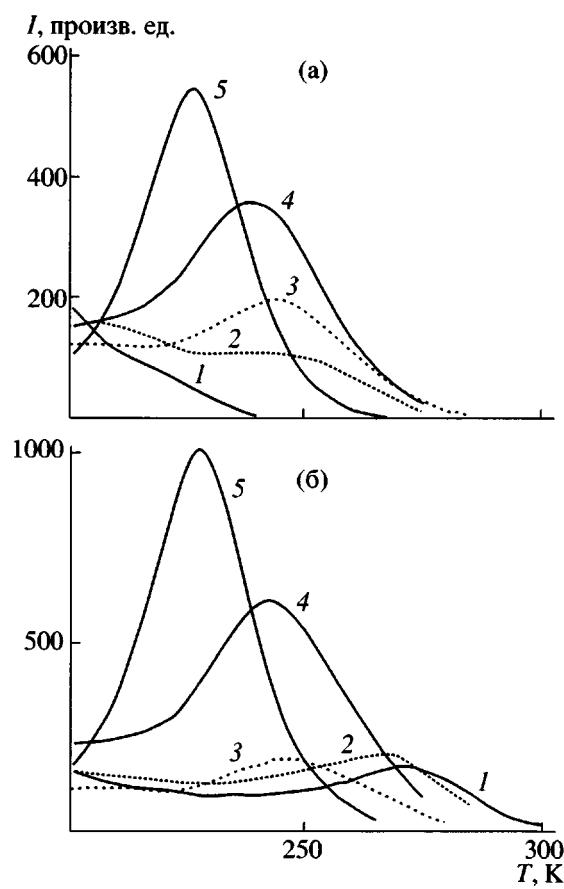


Рис. 6. Кривые РТЛ таблеток после компактирования при 100 МПа (а) и монолитизированных пленок с $R = 2.3$ (б), отожженных на воздухе при температуре $T_{\text{отж}} = 20$ (1), 100 (2), 135 (3), 138 (4) и 145°C (5).

Представленные результаты означают, что при монолитизации происходит существенная перестройка структуры. Движущей силой этого процесса является пластическая деформация: уже при $R = 1.05$ формируется высокотемпературный участок кривой. Появление нескольких пиков РТЛ в интервале β -релаксационного перехода может означать, что аморфные области в полимере дифференцированы по характеру молекулярной подвижности. Эта дифференциация может быть обусловлена как набором кинетических единиц, чья подвижность размораживается в различных интервалах температур, так и величиной напряжений на них. Состояние этих областей мало меняется с ростом R вплоть до 5–6. При дальнейшем повышении R высокотемпературная компонента β -пика смещается к низким температурам, и при предельно достигнутых R она расположена вблизи 250 K. Такое поведение связано с нарастанием

напряжения в пленке при больших R : низкотемпературная компонента смещается в сторону высоких температур, а высокотемпературная уменьшается в интенсивности вследствие упругого нагружения уже предельно выпрямленных проходных молекул [7].

Следует отметить аналогию в появлении β -пика на кривых РТЛ таблеток после компактирования (рис. 4) и пленок после монолитизации (рис. 5). В обоих случаях β -пик появляется сразу в области предельно высоких температур, и в дальнейшем их положение мало меняется. Это может означать, что они обусловлены одними и теми же процессами в полимере, а именно, появлением когезионных связей и их напряжением. Связи образуются непосредственно в процессах компактирования и монолитизации, а напряжения на них возникают при освобождении таблетки и пленки от давления, как результат противодействия релаксации объема полимера. Именно с этим связано такое высокое положение β -пика, одинаковое для таблеток, полученных при различных p_k , и пленок с разными значениями R .

Отжиг таблеток и пленок сверхвысокомолекулярного ПЭ при атмосферном давлении

Предельно высокое положение образующегося при компактировании и монолитизации β -пика означает, что полученные при компактировании и осадке образцы сильно напряжены. Было интересно проследить, как меняется кривая РТЛ таблеток после отжига напряжений. На рис. 6 представлены соответствующие кривые РТЛ для реакторного порошка типа 1 после компактирования (рис. 6а) и монолитизации (рис. 6б) в зависимости от температуры отжига $T_{\text{отж}}$, включая термообработку выше $T_{\text{пл}}$ полимера.

Прежде всего следует отметить разное поведение кривых РТЛ таблетки после компактирования и пленки после монолитизации при низких $T_{\text{отж}}$. При отжиге пленки (рис. 6б) β -пик сразу начинает смещаться в сторону низких температур и к $T_{\text{отж}} = 135^\circ\text{C}$ достигает 245 K.

Исходная таблетка не имеет β -пика на кривой РТЛ при продолжительности компактирования 10 мин (рис. 6а), и при низких $T_{\text{отж}}$ высокотемпературный край кривой РТЛ смещается в сторону высоких температур, тоже достигая 245 K после

$T_{\text{отж}} = 135^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении $T_{\text{отж}}$ поведение кривых РТЛ таблетки и пленки одинаковое, и кривые РТЛ после $T_{\text{отж}} > 135^\circ\text{C}$ практически неразличимы.

Такое поведение кривых РТЛ таблетки и пленки при отжиге отвечает принципиально разному характеру образованных связей при компактировании и монолитизации. В первом случае образуются в основном адгезионные связи. Небольшая доля когезионных связей способна только удерживать вместе контактирующие поверхности соседних зерен с тем, чтобы при отжиге стала возможной диффузия сегментов через границу раздела с образованием когезионных связей.

В случае монолитизации образование когезионных связей происходит непосредственно в момент приложения давления. При разгрузке полимера на них возникает напряжение и появляется β -пик при предельно высокой температуре. Отжиг полимера при атмосферном давлении, позволяя напряжениям релаксировать, приводит к смещению β -пика в сторону низких температур. Как показывают результаты, смещение β -пика и рост его интенсивности продолжается и при $T_{\text{отж}} > T_{\text{пл}}$. Это означает, что полная релаксация напряжений в аморфных областях происходит только после термообработки при $142\text{--}145^\circ\text{C}$ (на $4\text{--}7^\circ$ выше истинной $T_{\text{пл}}$ реакторного порошка, т.е. $T_{\text{пл}}$ при нулевой скорости нагревания).

Следует отметить несколько важных особенностей поведения β -пика при изменении $T_{\text{отж}}$. Во-первых, исходные кривые для компактированной таблетки и монолитизированной пленки (на кривой РТЛ таблетки нет β -пика) разные, а после термообработки при $135\text{--}145^\circ\text{C}$ они практически совпадают (рис. 6, кривые 3–5). Это означает, что появившиеся при компактировании и монолитизации объединенные аморфные области после термообработки становятся неразличимыми по характеру молекулярной подвижности. Адгезионные связи, образованные в момент нагружения при компактировании, создают только предпосылки (тесный контакт) для появления когезионных связей в медленном диффузионном процессе.

Во-вторых, при монолитизации когезионные связи образуются быстро (со скоростью нагруже-

ния). Источником ускорения может служить локальный подъем температуры, возникающий при трении и деформации частиц при пластическом течении полимера [11].

Авторы благодарят доктора J.R. Song (Инженерно-исследовательский центр группы Ханва, Ю. Корея) за предоставление образцов реакторного порошка типа 1 для исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1843.
2. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантиухин А.А., Акопян Е.Л., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1766.
3. Аулов В.А., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 4. С. 899.
4. Кулешов И.В., Никольский В.Г. Радиотермолюминесценция полимеров. М.: Химия, 1991.
5. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.-K., Song J.K. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1355.
6. Cook J.T.E., Klein P.G., Ward I.M., Brain A.A., Farrar D.F., Rose J. // Polymer. 2000. V. 41. № 24. P. 8615.
7. Аулов В.А., Зубов Ю.А., Мухамедов Г.И., Бакеев Н.Ф., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 1. С. 136.
8. Jarrett W.L., Mathias L.J., Porter R.S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 24. P. 5164.
9. Ivan'kova E.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A., Bauulin A.A., Volchek B.Z. // J. Macromolec. Sci., Phys. 2001. V. 40. № 5. P. 813.
10. Zachariades A.E., Logan J.A. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 5. P. 821.
11. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантиухин А.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1367.
12. Шуляк А.Д., Ерофеев В.С., Патрикеев Г.А., Живулин Г.А., Бритвич Г.А., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1097.

Radiothermoluminescence of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Reactor Powders

V. A. Aulov*, I. O. Kuchkina*, S. V. Makarov, A. A. Pantyukhin**,
A. N. Ozerin*, and N. F. Bakeev***

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

***Karpov Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center of Russian Federation,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—A comparative study on radiothermoluminescence (RTL) from ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powders, of which one allows a high-strength filament to be manufactured by direct drawing and the other does not, was performed. It was found that RTL curves of the two powders in the virgin state differed by the presence of an emission peak in the range of PE β -relaxation transition (above 200 K), the β peak, on the curve for the latter type of reactor powder. The RTL curve for the former type of reactor powder showed virtually no emission above 200 K. The difference between RTL curves for the two types of reactor powder became more distinct after their annealing near the melting temperature. The RTL curves of bulk specimens prepared from both types of material by die casting displayed an intense β peak in the interval 225–230 K. Upon compaction, the RTL curve of the second-type powder varied to a slight extent: the β peak somewhat increased in intensity and was shifted to high temperatures. Such a behavior is characteristic of RTL curves of the bulk specimen upon its deformation, whereas the compacting of the first-type powder leads to the appearance of the β peak at about 270 K on its RTL curve. This value is limiting for PE and means that amorphous regions in the polymer are strongly strained. The intensity of the β peak depended on the compacting pressure (appears only in the range 80–150 MPa) and compacting time t_{cm} (proportional to $\log t_{cm}$). Upon monolithization of the powder of the second type, the displacement of the RTL β peaks toward higher temperatures continued, whereas the RTL curve of powder films of the second type displayed two peaks at 220 and 270 K even at low plastic-deformation ratios (less than 2). As the plastic-deformation ratio increased, the shape of the RTL curves for the films of the first type changed to a slight extent, and it was not until the limiting values of the plastic-deformation ratio was attained that the high temperature component was shifted from 270 to 250 K, which might be due to the elastic stress of completely stretched tie molecules. The annealing of tablets after compacting and films after monolithization leads to the displacement of the β peak to lower temperatures and a rise in intensity; as a result, RTL curves of the tablet and film displayed an intense peak at 230 K upon their heating above T_m . This finding confirms the assumption on the strained state of amorphous regions in tablets and films after compaction and monolithization, respectively.