

УДК 541.64:539.2:536.7

МОНОКЛИННАЯ ФАЗА В РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКАХ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ КОМПАКТИРОВАНИИ И МОНОЛИТИЗАЦИИ¹

© 2004 г. В. А. Аулов*, М. А. Щербина*, С. Н. Чвалун*, С. В. Макаров**, И. О. Кучкина*,
А. А. Пантиюхин**, Н. Ф. Бакеев*, Ю. С. Павлов***

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

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

***Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 19.08.2003 г.

Принята в печать 27.11.2003 г.

Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ, не подвергавшиеся после синтеза механическому воздействию, содержат до 50% кристаллитов в моноклинной фазе. При компактировании 2/3 кристаллитов из моноклинной фазы переходят в орторомбическую. Одновременно возникает новая моноклинная фаза, и к 100–150 МПа ее доля достигает предельного значения ~50%. При постоянном давлении доля моноклинной фазы растет пропорционально логарифму времени выдержки. При монолитизации моноклинная фаза таблеток полностью переходит в орторомбическую. Одновременно появляется новая моноклинная фаза и при предельных кратностях пластической деформации ее доля составляет ~20%. Полученная структура нестабильна, и после снятия давления доля моноклинной фазы падает. Скорость перехода моноклинной фазы в орторомбическую растет с повышением температуры, и к 100°C моноклинная фаза исчезает полностью. Высказано предположение, что моноклинная фаза образуется не в самом процессе компактирования, а после него (в момент освобождения таблетки от давления). Непосредственно под давлением возникают связи между зернами реакторного порошка, препятствующие релаксации объема при снятии давления. Возникающие на связях напряжения передаются на кристаллиты, что ведет к переходу орторомбической фазы в моноклинную. Участие аморфных областей в полиморфном переходе приводит к релаксационному характеру процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Использование принципа “холодного” формования в твердом состоянии реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ является одним из перспективных методов получения высокомодульного и высокопрочного ПЭ [1–3]. Пленки, полученные “холодным” прессованием исходных порошков в сочетании с деформацией сдвига, могли быть вытянуты в 100 и более раз. Модуль и прочность полученных нитей достигали ~150 и

~3 ГПа соответственно. Однако не все порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ обладают способностью к большим деформациям. Одним из решающих моментов при получении высокоориентированного высокопрочного ПЭ является использование исходного материала с определенной морфологией, обеспечивающей задание минимальной концентрации узлов сетки зацеплений [4–6]. Если же число зацеплений в аморфных областях велико, предельная кратность вытяжки сверхвысокомолекулярного ПЭ низкая, число проходных цепей, несущих нагрузку, мало, механические свойства невысокие. Таким образом, структура и состояние синтезированных порошков самым непосредственным образом влияет на

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-32458).

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

Таблица 1. Характеристики исследованных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ

Полимер	Температура синтеза, °С	$M_w \times 10^{-6}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	Доля моноклинной фазы, %
ПЭ-1	30	1.74	0.058	17.5	52
ПЭ-2	30	1.83	0.066		48
ПЭ-3	30	1.75	0.062		38
ПЭ-4*	30	1.8	0.050		35
ПЭ-5*	90	0.5	0.062		0
ПЭ-6	120	1.74	0.23	1.7	10

* Аналоги образцов 30C_15P и 90C_40P соответственно [29].

структур и свойства полученных из них изделий [7–10].

Один из важнейших процессов, протекающих при формировании реакторных порошков – образование кристаллической моноклинной фазы. Эта фаза в линейном ПЭ [11, 12] развивается в результате механического воздействия на материал – сдвига [13–17] или одноосного сжатия [18–20]. Она была также обнаружена [21–23] в образцах, подвергнутых длительному отжигу при температурах, близких к температуре плавления, и медленно охлажденных до комнатной температуры. Переход кристаллитов из орторомбической симметрии в моноклинную происходит из-за разворота молекулы ПЭ на 90° в плоскости *ab* и может быть легко обнаружен с помощью РСА [18, 24] или методом ЯМР [24]. Так, на рентгенограммах образцов, содержащих моноклинную фазу, в интервале 19°–26° ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение) наряду с рефлексами 110 и 200 орторомбической решетки (межплоскостные расстояния $d_{110} = 4.13 \text{ \AA}$, $d_{200} = 3.72 \text{ \AA}$) наблюдаются три новых рефлекса с межплоскостными расстояниями 4.56, 3.84 и 3.55 \AA , которые могут быть проиндексированы как 001, 200 и $\bar{2}01$ [18] для моноклинной ячейки с параметрами $a = 8.085 \text{ \AA}$, $b = 2.544 \text{ \AA}$, $c = 4.808 \text{ \AA}$, $\beta = 108.7^\circ$, $\rho = 0.977 \text{ г}/\text{см}^3$.

Моноклинная фаза метастабильна и исчезает после образования уже при комнатной температуре [18, 25]. Скорость перехода растет при нагревании: после отжига при 90–100°C моноклинная фаза полностью переходит в более стабильную орторомбическую фазу [25].

Появление моноклинной фазы при синтезе высокомолекулярного ПЭ в определенных условиях и ее развитие при твердофазном формировании насcentных реакторных порошков под дейст-

вием возникающих механических напряжений [25–30] – важный индикатор явлений, протекающих в материале. По различным оценкам [28, 29] доля моноклинной фазы не превышает 15% от общего числа кристаллитов. Однако предварительные исследования показали, что ее содержание в исходных порошках в несколько раз больше приведенных величин. Это наблюдение заставило провести подробное исследование структуры исходных реакторных порошков, а также ее изменений в процессе прямого формования (переработки порошков в изделие без плавления и растворения).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе проведено сравнительное исследование двух типов реакторных порошков. К первому типу относятся полимеры (ПЭ-1–ПЭ-5), из которых методом прямого формования (без плавления и растворения) можно приготовить высокопрочную нить. Они синтезированы на растворимом катализаторе при низкой температуре (30 и 90°C) и давлении этилена 1 и 3 атм [29]. Реакторный порошок второго типа (ПЭ-6) получен супензионной полимеризацией на нанесенном катализаторе при температуре около 120°C и непригоден для использования в методе прямого формования. Характеристики использованных полимеров даны в табл. 1.

Компактирование порошков проводили в круглой пресс-форме диаметром 10 и 20 мм или прямоугольной пресс-форме размером 9.5 × 19 мм^2 при комнатной температуре и различных давлениях компактирования p . Пленки из таблеток готовили при комнатной температуре с помощью осадки в открытом с двух сторон канале шириной 9.5 мм той же прямоугольной пресс-формы. Полученные пленки характеризовали кратностью

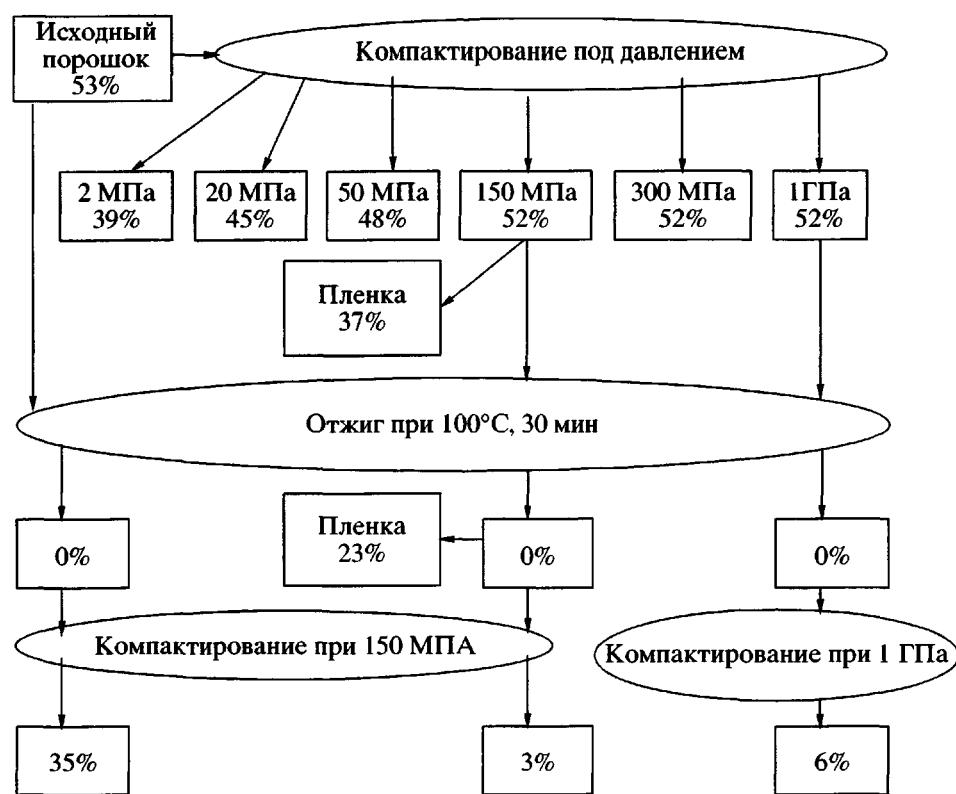


Рис. 1. Схема приготовления образцов из ПЭ-1 и процент моноклинной фазы в них.

пластической деформации $R = h_0/h$, где h_0 и h – толщины таблетки перед осадкой и пленки после нее соответственно.

На рис. 1 представлена схема приготовления исследованных в работе образцов из ПЭ-1: исходного и отожженного при 100°C реакторного порошка, таблеток, приготовленных при различных давлениях компактирования p , и пленок с кратностью пластической деформации при осадке $R \sim 2.5$. Отжиг для удаления моноклинной фа-

зы проводили при 100°C в воздухе в течение 30 мин. Для каждого образца указан процент моноклинной фазы. Данные для других использованных в работе полимеров приведены в табл. 2.

Объемные доли моноклинной и орторомбической фаз вычисляли по большеугловым рентгенограммам, снятым с использованием измерений “на просвет” на приборе ДРОН-3 с $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучением и фокусирующим кварцевым монохроматором.

Таблица 2. Содержание моноклинной фазы в исследованных порошках и полученных из них таблетках при давлениях компактирования p (в МПа)

Полимер	Содержание моноклинной фазы (%) при разных p , МПа							
	0	2	10	20	50	150	300	1000
ПЭ-1	53/0	39/–	–/10.5	45/–	48/–	52/32	52/–	53.5/34.5
ПЭ-2	48/0					54.5/–		54.5/–
ПЭ-3	38/0					40.5/–		47.5/–
ПЭ-4	35/0	–/3	–/11			41.5/37		43.5/36.5
ПЭ-5	0/0	–/4	–/10.5			–/35.5		–/36.5
ПЭ-6	10/0	–/1.5	–/8			26.5/27	27/–	32/27.5

Примечание. В числителе даны значения для таблеток, приготовленных из исходного порошка, в знаменателе – из порошка, отожженного при 100°C в течение 30 мин.

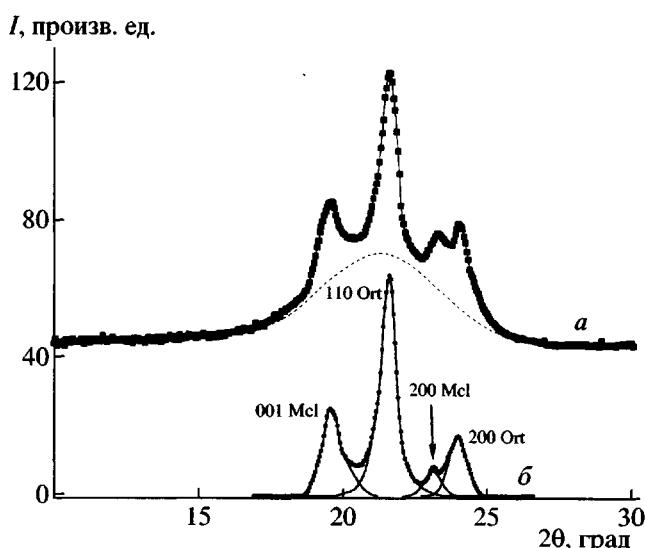


Рис. 2. Рентгеновское рассеяние в больших углах реакторного порошка ПЭ-1 с выделенными аморфной составляющей (штриховая линия) (а) и кристаллическими рефлексами (б) моноклинной (001 Mcl и 200 Mcl) и орторомбической (110 Ort и 200 Ort) фаз.

Известно, что интегральные интенсивности соответствующих рентгенографических рефлексов пропорциональны объемным долям V той или иной кристаллической фазы [31]: $I \sim AF^2V$, где F – структурный фактор рефлекса, A – коэффициент, зависящий от интенсивности первичного пучка и учитывающий геометрический фактор, поляризационный множитель и фактор Лоренца:

$$A = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\alpha) \sin \theta \sin 2\theta}$$

Здесь θ – угол дифракции, $\alpha = 13.24^\circ$ – угол отражения для монохроматора. Таким образом,

$$\frac{V_{mon}}{V_{ort}} = \frac{I_{001-m} F_{110-o}^2 A_{110-o}}{I_{110-o} F_{001-m}^2 A_{001-m}}$$

Характерный вид дифрактограммы и пример выделения аморфного гало и рефлексов 001 и 200 моноклинной фазы и 110 и 200 орторомбической фазы представлен на рис. 2.

Согласно работе [32], для самого интенсивного рефлекса ОРФ 110 структурный фактор $F = 31$. Для моноклинной фазы удобным для исследования является изолированный рефлекс 001 с $F = 16$ [33], близкий к 110 по угловому положению.

Отношение интегральных интенсивностей рефлексов определяли как отношение площадей под ними после вычета из экспериментальной кривой аморфного гало, считая для ориентированных образцов одинаковыми их азимутальные полуширины.

Отметим, что результаты исследования образца ПЭ-4 (доля моноклинной фазы 35%) отличаются от полученных в работе [29] (образец 30С_15Р) более чем в 2 раза. По-видимому, для определения относительных долей орторомбической и моноклинной фаз авторы [29] использовали отношение интенсивностей рефлексов без учета различия в их структурных факторах, что и привело к столь заметному расхождению.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поражает огромная доля моноклинной фазы в исходных порошках первого типа: от 35 до 53%. Доля моноклинной фазы в ПЭ-6 в 3–5 раз ниже. Термостойкость новой фазы низкая, и после прогрева в течение 30 мин при 100°C она исчезает полностью. По этой причине исходный ПЭ-5 не содержит моноклинной фазы: температура его синтеза составляла 90°C [29].

Учитывая высокодисперсное состояние исследованных порошков и тот факт, что они не подвергались внешнему механическому воздействию, следует предположить чрезвычайно специфический механизм возникновения напряжений. При этом необходимо учесть, что моноклинная фаза в исходном порошке появляется после полимеризации как в газовой фазе, так и в растворе [27, 28]. Это позволяет заключить, что полимеризационная среда (например, градиент скорости сдвига, возникающий при перемешивании раствора) не вносит существенного вклада в появление напряжений и, в частности, в появление новой фазы в синтезированном полимере. В исходном реакторном порошке она возникает непосредственно в процессе полимеризации–кристаллизации.

Нам представляется, что механизм, предложенный для объяснения образования фибрillлярной структуры при синтезе полимера [34, 35], подходит и для объяснения появления моноклинной фазы в исходном порошке. Полагаем, что при синтезе полимера напряжения возникают после

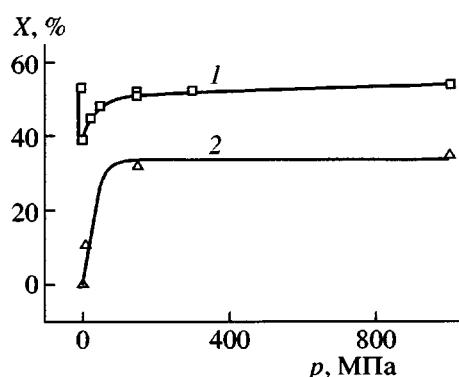


Рис. 3. Влияние давления компактирования p на содержание моноклинной фазы X в таблетках, приготовленных при комнатной температуре из исходного ПЭ-1 (1) и ПЭ-1, отожженного в течение 1 ч при 100°C (2).

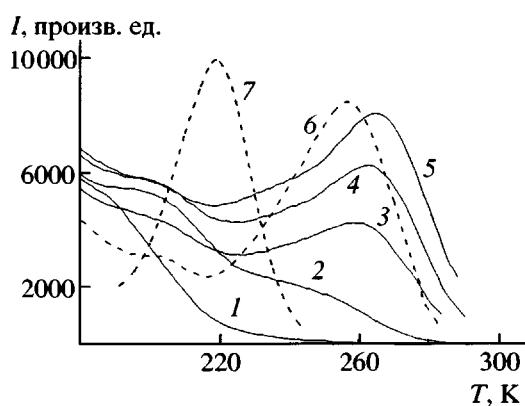


Рис. 5. Кривые РТЛ таблеток из реакторного порошка ПЭ-1 при компактировании при $p = 100$ МПа в течение 10 (1), 30 (2), 100 (3), 300 (4) и 1000 мин (5-7); 6 – с последующим отжигом 1 ч при 100°C , 7 – с последующим прогревом 1 ч при 145°C .

того, как вокруг частицы катализатора образовалась пленка. Дальнейшая полимеризация, протекающая на катализаторе внутри плотной полимерной оболочки, приводит к ее деформации. Деформация будет специфической, характерной для двуосной вытяжки (“раздувание” оболочки). Образованные фибрillлярные структуры имеют характерный вид, наблюдавшийся на электронно-микроскопических снимках в ряде работ (рис. 12 и 13 – [34], рис. 16 – [30] и [10], рис. 12 – [36]): сетка узлов, соединенных вытянутыми фибрillами, ориентированными по радиусу к узлу. Такая деформация, а, следовательно, и напряжения, при-

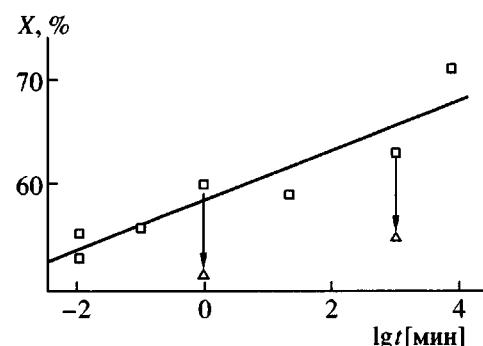


Рис. 4. Зависимость от времени компактирования t доли моноклинной фазы X в таблетках ПЭ-1 после компактирования при комнатной температуре и $p = 100$ МПа. Продолжительность релаксации после освобождения от давления 30 мин. Стрелками показаны изменения значений через 10000 мин хранения при комнатной температуре после освобождения от давления.

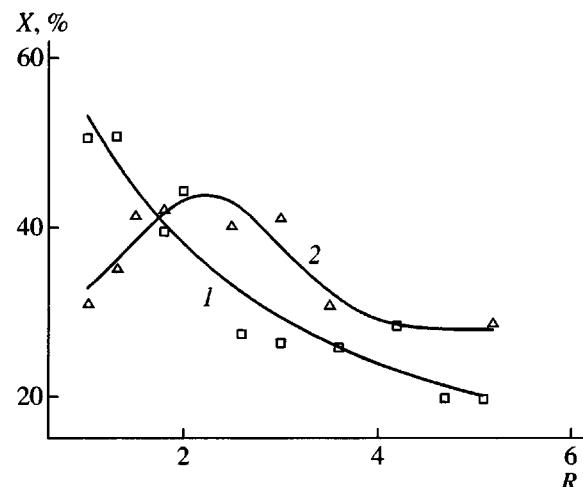


Рис. 6. Изменение доли моноклинной фазы X при осадке таблеток ПЭ-1 (1) и ПЭ-6 (2) в открытом с двух сторон канале в зависимости от кратности пластической деформации R .

водящие к появлению моноклинной фазы, происходят на каждой частице катализатора. Более того, ситуация повторяется многократно на одной и той же частице катализатора за время синтеза. Именно такой случай представлен на рис. 12 в работе [36]. Хорошо видно несколько растянутых слоев полимерной пленки, причем величина деформации убывает от поверхности к подложке.

Предлагаемый механизм подразумевает, что количество новой фазы должно зависеть от температуры синтеза: повышение температуры снижает предел вынужденной эластичности полиме-

ра, и возникающие напряжения, а с ними также обусловленная этими напряжениями фаза, исчезает вследствие пластической деформации оболочки. Такая картина наблюдается на самом деле [27, 29]: новая фаза возникает только при низких температурах синтеза ($10\text{--}60^\circ\text{C}$), полимер, полученный при $85\text{--}90^\circ\text{C}$ (ПЭ-5), не имеет моноклинной фазы.

Высокое содержание моноклинной фазы характерно для монолитизирующихся порошков первого типа (ПЭ-1–ПЭ-5). В ПЭ-6 доля моноклинной фазы не превышает 10% (табл. 2). В последнем случае должен реализовываться механизм релаксации возникающих при полимеризации напряжений. Наиболее вероятной причиной является повышенная температура реакционной среды.

Как известно [37], компактирование порошков приводит к перестройке структуры порошка, создает связи между зернами, превращающими порошок в монолит [38]. Ясно, что такое воздействие не может не сказаться на составе кристаллической фазы. Действительно, как видно из рис. 3, количество моноклинной фазы в порошке резко падает при самых малых механических воздействиях. Однако с повышением давления компактирования p содержание моноклинной фазы в таблетке начинает расти. Иными словами, при компактировании протекают одновременно два процесса: разрушение исходной моноклинной фазы в реакторном порошке и создание новой моноклинной фазы в таблетке. В итоге к 100 MPa доля моноклинной фазы достигает исходного значения в порошке. Дальнейшее увеличение p до 1 GPa не меняет количества новой фазы в полимере.

Для разделения двух процессов мы провели компактирование предварительно отожженного при 100°C ПЭ-1 (моноклинная фаза при этом исчезает полностью, а сам порошок сохраняет способность в монолитизации). Как видно из рис. 3 (кривая 2), содержание моноклинной фазы в таблетке медленно нарастает и при $p = 100\text{--}150\text{ MPa}$ достигает предельного значения, равного 35%. Различие в содержании моноклинной фазы в таблетках, полученных из исходного и отожженного порошков (52 и 35%), связано, по-видимому, с тем, что не вся моноклинная фаза разрушается в процессе компактирования исходного порошка:

1/3 моноклинной фазы исходного порошка остается в таблетке.

Форма зависимости содержания моноклинной фазы в таблетках одна и та же для всех полимеров: быстрый рост при малых p и достижение предельного значения при $p = 100\text{--}150\text{ MPa}$. Предельные значения для полимеров первого типа (ПЭ-1–ПЭ-5) не совпадают, однако различие невелико (табл. 2).

Таким образом, напряженная структура исходного реакторного порошка, образованная при синтезе, легко разрушается при компактировании. Вновь создаваемая структура также сильно напряжена. Этот результат согласуется с данными РТЛ [39], которые свидетельствуют о том, что сегментальная подвижность во вновь образующихся при компактировании аморфных областях сильно заторможена. Соответствующий этим областям пик РТЛ расположен при предельно высоких температурах ($265\text{--}270\text{ K}$).

Только у исходных ПЭ-1 и ПЭ-6 наблюдается большое различие в содержании моноклинной фазы. При компактировании ПЭ-6 доля моноклинной фазы быстро растет, и к $100\text{--}150\text{ MPa}$ ее значение достигает 30%.

Отжиг ПЭ-6 при 100°C полностью уничтожает моноклинную фазу. Компактирование отожженного ПЭ-6 ведет к повышению содержания моноклинной фазы в таблетке, и к $100\text{--}150\text{ MPa}$ ее доля достигает предельных значений, совпадающих с предельными значениями для исходного ПЭ-6.

Прослеживается аналогия в зависимостях количества моноклинной фазы и прочности таблеток от давления компактирования p [37]: обе величины достигают предельных значений при $p \sim 100\text{ MPa}$ и далее не меняются вплоть до $p = 1\text{ GPa}$. Предельные значения прочности обусловлены исчезновением пор и, как следствие, прекращением пластического течения полимера при компактировании [37, 38].

Для выяснения роли пор (пластической деформации при компактировании) в образовании моноклинной фазы провели отжиг при 100°C таблеток после компактирования при $p = 150$ и 1000 MPa , после чего снова нагрузили теми же p . Результаты представлены на рис. 1. Видно, что доля моноклинной фазы оказалась на порядок ниже. Это означает, что при отжиге все кристаллиты пере-

шли из моноклинной фазы в орторомбическую, однако связи между зернами сохранились, и при повторном нагружении новые связи появились в незначительном количестве в соответствии с тем количеством пор, которые остались после первого нагружения [37]. Таким образом, наличие пор (пластической деформации) является необходимым условием образования моноклинной фазы при компактировании.

Неожиданными оказались полученные результаты при исследовании зависимостей доли моноклинной фазы в таблетках от времени компактирования t и времени релаксации после освобождения от давления. Результаты представлены на рис. 4. Видно, что доля кристаллов в моноклинной фазе растет со временем выдержки под давлением пропорционально $\lg t$, а при хранении при комнатной температуре после освобождения от давления убывает.

Аналогичные зависимости от t были получены ранее для прочности таблеток [38] и интенсивности пика на их кривых РТЛ [39], связанного с β -релаксационным переходом в ПЭ (температурой стеклования аморфных областей). На рис. 5 показаны соответствующие участки кривых РТЛ для различных t . Хорошо видно смещение β -пика в сторону высоких температур по мере роста t . При больших значениях времени компактирования β -пик занимает положение (265–270 К), характерное для предельно ориентированных нитей ПЭ. Это означает, что напряжения в аморфных областях полимера нарастают со временем под давлением p . Представляется, что увеличение прочности, интенсивности β -пика и его смещение к высоким температурам, а также появление моноклинной фазы обусловлены одной и той же причиной, а именно, образованием связей между зернами порошка [38]. При этом связи находятся в ненапряженном состоянии. Напряжения возникают в момент освобождения полимера от давления, как результат противодействия расширению полимера (релаксации объема). Эти напряжения, первоначально появляющиеся в аморфных областях, через проходные молекулы передаются на кристаллы, что приводит к их переходу из орторомбической фазы в моноклинную. С увеличением t число связей растет пропорционально $\lg t$ [38], что ведет к повышению доли моноклинной фазы после освобождения таблетки от давления p .

Появление моноклинной фазы в полимере происходит только под действием предельно высоких напряжений. Об этом свидетельствует не только положение β -пика на соответствующей кривой РТЛ, но и его смещение при отжиге. На рис. 5 приведен участок кривой РТЛ в интервале β -релаксационного перехода для таблетки, отожженной при 100°C. Моноклинная фаза при этом полностью переходит в орторомбическую, а β -пик смещается только на 10 К (кривая 6). Полностью напряжения в аморфных областях снимаются после нагрева выше температуры плавления, в результате чего β -пик смещается в сторону низких температур почти на 50 К (кривая 7). Это смещение в интервале 220–265 К происходит непрерывно по мере роста температуры отжига.

Такой механизм образования моноклинной фазы при компактировании объясняет кажущийся релаксационным характер процесса перехода одной кристаллической фазы в другую: лимитирующей стадией процесса перехода являются релаксационные процессы в аморфных областях полимера.

При монолитизации таблетка подвергается интенсивной пластической деформации [40], которая должна затронуть и кристаллические области. Рисунок 6 иллюстрирует поведение моноклинной фазы при увеличении кратности пластической деформации R при монолитизации ПЭ-1 и ПЭ-6. Видно, что поведение двух полимеров различается качественно. Для ПЭ-1 доля моноклинной фазы монотонно уменьшается, начиная с самых малых значений R , и при предельных кратностях достигает 20%. Как оказалось, оставшиеся 20% представляют собой вновь образованную при монолитизации моноклинную фазу, а не оставшуюся фазу таблетки. Это следует из зависимости количества моноклинной фазы от кратности R при монолитизации таблетки, предварительно отожженной при 100°C (моноклинная фаза в таблетке исчезает полностью): доля моноклинной фазы при максимальной R пленки составляла 23% (рис. 1), что совпадает со значениями в пленке из неотожженной таблетки.

Неожиданными оказались результаты, полученные при монолитизации ПЭ-6. В отличие от ПЭ-1 у ПЭ-6 доля моноклинной фазы продолжает увеличиваться с R на начальной стадии монолитизации, и ее падение при больших R менее

драматично, чем у ПЭ-1. Это связано, по-видимому, с тем, что у ПЭ-6 пластическая деформация зерен затруднена, и для ее протекания нужны более интенсивные механические воздействия. При монолитизации ПЭ-6 продолжается образование связей, что приводит к повышению содержания моноклинной фазы в пленке с ростом R . Однако уровень, характерный для исходного порошка, не достигается, так как при $R \sim 2.5$ нарушается макроскопическая целостность пленки из ПЭ-6, что ведет к релаксации образованных напряжений и убыли доли моноклинной фазы в пленке. Тем не менее, при высоких R доля моноклинной фазы в пленке ПЭ-6 всегда выше, чем в пленке ПЭ-1.

Авторы благодарят доктора J.K. Song (Инженерно-исследовательский центр группы Ханва, Ю. Корея) за предоставление образцов реакторных порошков ПЭ-1–ПЭ-5 для исследований, а также А.Н. Озерина за полезные замечания при обсуждении полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 8. P. 258.
2. Селихова В.И., Зубов Ю.А., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Иванчева Н.И., Смольянова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 92.
3. Ottani S., Ferrachini E., Ferrero A., Malta V., Porter R.S. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 2411.
4. Kanamoto T., Tsuruta A., Kanaka K., Takeda M., Porter R.S. // Polym. J. 1983. V. 15. № 4. P. 327.
5. Константинопольская М.Б., Чвалун С.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
6. Maxwell A.S., Unwin A.P., Ward M. // Polymer. 1996. V. 37. № 15. P. 3293.
7. Ivan'kova E.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A., Bau-lin A.A., Volchek B.Z. // J. Macromol. Sci., Phys. 2001. V. 40. № 5. P. 813.
8. Ужинова Л.Д., Палеев О.А., Платэ Н.А., Ричмонд Б.Г. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1516.
9. Gao P., Mackley M.R. // Polymer. 1994. V. 35. № 24. P. 5210.
10. Егоров В.М., Иванькова Е.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Баулин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1779.
11. Teare P.W., Holmes D.R. // J. Polym. Sci. 1957. V. 24. № 11. P. 496.
12. Turner-Jones A. // J. Polym. Sci. 1962. V. 62. № 174. P. 53.
13. Pierce R.H., Tordella J.P., Bryant W.M.D. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 2. P. 282.
14. Geniewski C., Moore R.S. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 4. P. 385.
15. Allan P.S., Crellin E.B., Bevis M. // Phil. Mag. 1973. V. 27. № 1. P. 127.
16. Painter P.C., Runt J., Coleman M.M., Harrison I.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 7. P. 1253.
17. Gerrits N.S.J.A., Young R.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1991. V. 29. № 7. P. 825.
18. Seto T., Hara T., Tanaka K. // J. Appl. Phys. Jpn. 1968. V. 7. № 1. P. 31.
19. Mayaji H., Asahi T., Miyamoto Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. № 1. P. 159.
20. Takahashi Y., Ishida T., Furusaka M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 11. P. 2267.
21. Pollock S.S., Robinson W.H., Chiang R., Flory P. J. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 1. P. 237.
22. Fatou J.G., Baker C.H., Mandelkern L. // Polymer. 1965. V. 6. № 5. P. 243.
23. Fatou J.G., Mandelkern L. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 2. P. 417.
24. VanderHart D.L., Khouri F. // Polymer. 1984. V. 25. № 11. P. 1589.
25. Russell K.E., Hunter B.K., Heyding R.D. // Polymer. 1997. V. 38. № 6. P. 1409.
26. Kresteva M., Nedkov E., Sinigirska E., Krestev V. // J. Macromol. Sci. Phys. 1982. V. 21. № 3. P. 383.
27. Jarrett W.L., Mathias L.J., Porter R.S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 24. P. 5164.
28. Ottani S., Wagner B.E., Porter R.S. // Polym. Commun. 1990. V. 31. № 10. P. 370.
29. Joo Y.L., Han O. H., Lee H.-K., Song J.K. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1355.
30. Ivan'kova E.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A., Bau-lin A.A., Volchek B.Z. // J. Macromol. Sci. Phys. 2001. V. 40. № 5. P. 813.

31. Guinier A. Théorie et technique de la radiocristallographie. Paris: Dunod, 1956. P. 602.
32. Bunn C.W. // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. № 2. P. 482.
33. Nimura H., Ito N., Nakau T. // J. Appl. Phys. Jpn. 1968. V. 7. № 1. P. 39.
34. Chanzy H.D., Revol J.F., Marchessault R.H., Lamande A. // Kolloid Z. Z. Polymere. 1973. V. 25. № 8. P. 563.
35. Uehara H., Nakae M., Kanamoto T., Ohtsu O., Sano A., Matsuura K. // Polymer. 1998. V. 39. № 24. P. 6127.
36. Munos-Escalona A., Villamizar C., Frias P. // Polym. Sci. Technol. 1981. V. 22. № 1. P. 95.
37. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1843.
38. 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.
39. Аулов В.А., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантиухин А.А., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 588.
40. 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.

Monoclinic Phase in Reactor Powders of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene and Its Changes during Compaction and Monolithization

V. A. Aulov*, M. A. Shcherbina*, S. N. Chvalun*, S. V. Makarov**,
I. O. Kuchkina*, A. A. Pantyukhin**, N. F. Bakeev*, and Yu. S. Pavlov***

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

**Federal State Unitary Enterprise, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia

***Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

Abstract—Reactor powders of ultra-high-molecular-weight polyethylene not subjected to any mechanical treatment after their synthesis are shown to contain up to 50% crystallites in the monoclinic phase. During compaction, two-thirds of crystallites are transformed into the orthorhombic phase. This process is accompanied by the development of a new monoclinic phase; at 100–150 MPa, the content of this phase reaches its limiting level of ~50%. At a constant pressure, the content of the monoclinic phase increases in proportion to the logarithm of the treatment time. Upon monolithization, the monoclinic phase of the pellets is fully transformed into the orthorhombic phase. This process is accompanied by the development of a new monoclinic phase; at ultimate plastic deformation ratios, the content of this phase is ~20%. The resultant structure is not stable: after pressure release, the content of the monoclinic phase decreases. The rate of the transition from the monoclinic to the orthorhombic phase increases with increasing temperature, and, finally, the monoclinic phase fully disappears at 100°C. The development of the monoclinic phase is assumed to take place not in the process of compaction but immediately thereafter (once the pellet is released from pressure). During the action of pressure, bonds between reactor powder grains appear and prevent any volume relaxation after the pressure release. The stresses induced at the bonds are transferred to the crystallites; as a result, the orthorhombic phase is transformed into the monoclinic one. The relaxation character of this process is due to the involvement of amorphous regions in the polymorphic transition.