

УДК 541.64:539.2

## НАНОПОРИСТАЯ СТРУКТУРА РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА<sup>1</sup>

© 2008 г. Л. П. Мясникова\*, Е. А. Егоров\*, В. В. Жиженков\*, Н. Г. Квачадзе\*,  
Ю. М. Бойко\*, Е. М. Иванькова\*, В. А. Марихин\*, А. Я. Валенко\*\*,  
Е. И. Воронова\*\*, G. Michler\*\*\*

\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук

194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

\*\*Институт органической химии  
Национальной академии наук Беларусь

\*\*\*Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg  
Halle(Saale) Deutschland

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Принята в печать 03.12.2007 г.

Методами электронной микроскопии и ПМР широких линий изучено влияние каталитической системы и условий синтеза на морфологию и молекулярную динамику реакторных (насcentных) порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированных на нанесенных циглер-наттовских катализаторах в лабораторных реакторах. Для сравнения исследовали также коммерческие реакторные порошки. Тип каталитической системы и температура проведения сuspензионной полимеризации существенно влияют на надмолекулярную структуру насcentного полимера. В ПМР-спектрах реакторных порошков, синтезированных при низких температурах, наблюдается интенсивная узкая компонента. На основании анализа ее поведения при низких температурах и в условиях разной влажности сделан вывод, что она связана с водой, локализованной в нанопорах насcentного полимера размером 2–4 нм. Обсуждена роль нанопор в процессе спекания реакторных частиц.

### ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный ПЭ является до сих пор единственным материалом, для которого удалось получить волокна и пленочные нити с механическими характеристиками, приближающими к теоретическим оценкам. Поскольку очень высокая вязкость расплава сверхвысокомолекулярного ПЭ не позволяет перерабатывать его традиционными методами через расплав (экструзией, литьем под давлением и т.д.), для формования волокон и пленок была разработана специальная растворная так называемая гель-технология [1]. Однако процесс получения волокон таким способом дорог, поскольку требует растворения полимера при повышенной температуре и регенерации растворителя. Поиск новых, технологи-

чески более чистых путей переработки сверхвысокомолекулярного ПЭ в высокотехнологичные волокна и пленочные нити, не уступающие по прочности волокнам, производимым по гель-технологии, остается актуальным.

Оказалось, что при переработке сверхвысокомолекулярного ПЭ в принципе можно избежать растворения и переплавки полимера, если работать непосредственно с продуктом, извлекаемым из реактора после проведения синтеза [2, 3]. Реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ – это высокопористые частицы со специфической наногетероструктурой, обуславливающей их уникальные деформационно-прочностные свойства, которые, однако, исчезают при переплавке полимера. Для создания блочного материала, способного к последующему ориентационному упрочнению, необходимо “залечить” межчастичные границы, по возможности сохранив их внутреннюю структуру. С этой целью используют метод спекания, разработанный в свое время для порошко-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-04004-ННИО\_а и 06-03-32609а).

E-mail: liuba.mysnikova@mail.ioffe.ru (Мясникова Любовь Петровна).

вой металлургии (нагревание под давлением при температурах ниже температуры плавления порошкового материала) [4, 5].

Как показывают исследования многих авторов, не все реакторные порошки сверхвысокомолекулярного ПЭ обладают способностью к спеканию и последующему ориентационному упрочнению [3, 6]. Несмотря на большое количество литературных данных, посвященных этой проблеме, до сих пор остается неясным, какие параметры реакторных порошков ответственны как за спекание, так и за возможность достижения высоких ориентационных удлинений. К фактам, контролирующим спекание, относят, например, средний размер частиц [7], их форму и распределение по размерам [8, 9], насыпную плотность [10] и внутреннюю структуру [11]. Способность образца, спрессованного из насцентного порошка, достигать больших кратностей вытяжки и соответственно высоких механических характеристик большинство авторов связывает с малой плотностью сетки зацеплений в частице [12, 13]. Однако синтез сверхвысокомолекулярного ПЭ при использовании разных каталитических систем приводит к формированию самых разнообразных надмолекулярных образований: фибрillлярных, ламелярных, спиралевидных и т.д. [14], которые часто существуют в одной и той же насцентной частице, образуя сложную иерархическую структуру.

Как следует из теоретических рассмотрений [15, 16], в общем случае спекание может происходить вследствие поверхностной диффузии, объемной диффузии и пластического течения, причем последнее играет превалирующую роль. Несомненно, подвижность сегментов макромолекул, входящих в состав кристаллов и аморфных областей, различна и должна существенным образом влиять на процесс взаимного проникновения зерен порошка и создание связанной макроструктуры, способной передавать внешнюю растягивающую нагрузку на элементы насцентной микроструктуры. Пористость исходного материала, по-видимому, должна играть положительную роль в процессе спекания, так как наличие свободного объема облегчает пластическое течение.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение надмолекулярной структуры и подвижно-

сти макромолекул в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного ПЭ, синтезированных на разных каталитических системах.

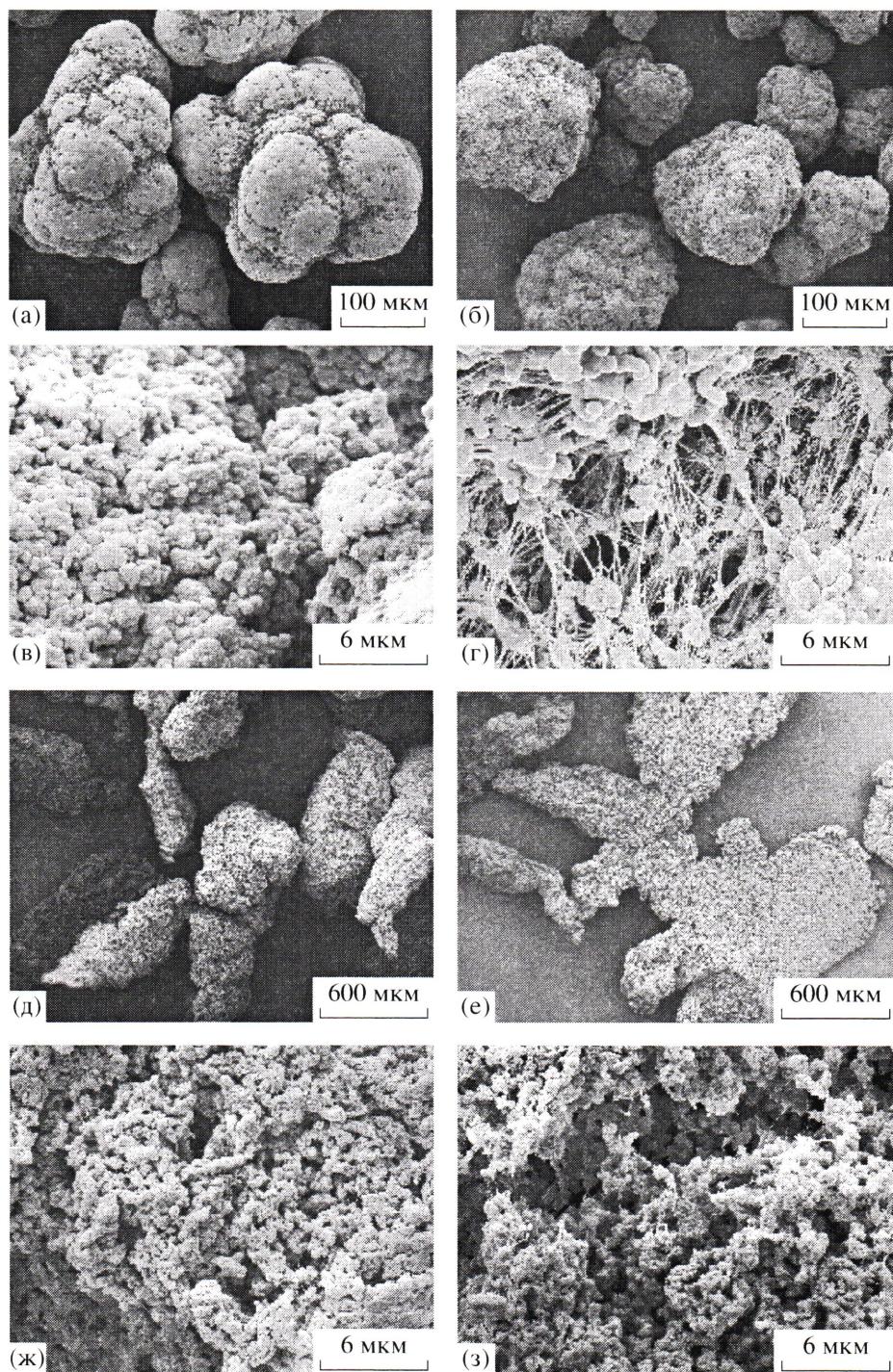
## ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектами исследования служили два коммерческих реакторных порошка (образцы I и II с  $M_w \approx 1.5 \times 10^6$ ) и два лабораторных порошка сверхвысокомолекулярного ПЭ. Лабораторные порошки получали супензионной полимеризацией этилена в *n*-гептане на высокоактивном титан-хлоридном катализаторе, модифицированном магнийорганическим соединением при давлении этилена 0.05–0.3 МПа, при температуре 30°C (образец M332-I,  $M_w = 2.82 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 8.8$ ) и при 50°C (образец M332-II,  $M_w = 2.41 \times 10^6$ ,  $M_w/M_n = 7.5$ ).

Для исследования надмолекулярной структуры частиц реакторных порошков использовали растровый электронный микроскоп фирмы "Jeol" с разрешающей способностью 3 нм, а также просвечивающий электронный микроскоп LEO 912 фирмы LEO для изучения срезов частиц, залитых эпоксидной смолой и контрастированных в парах RuO<sub>4</sub>.

Молекулярную подвижность исследовали с помощью метода ПМР широких линий. Описание спектрометра, изготовленного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, приведено ранее [17]. Спектры регистрировали в форме первой производной поглощения по магнитному полю по методу малой модуляции [18]. Спектры ПМР, записанные в виде производной, хорошо отражают детали формы спектра. Такая запись особенно полезна, если спектры состоят из нескольких компонент [19]. Спектры образцов регистрировали при комнатной температуре, а спектры образцов M332-I и M332-II дополнительно при низких температурах.

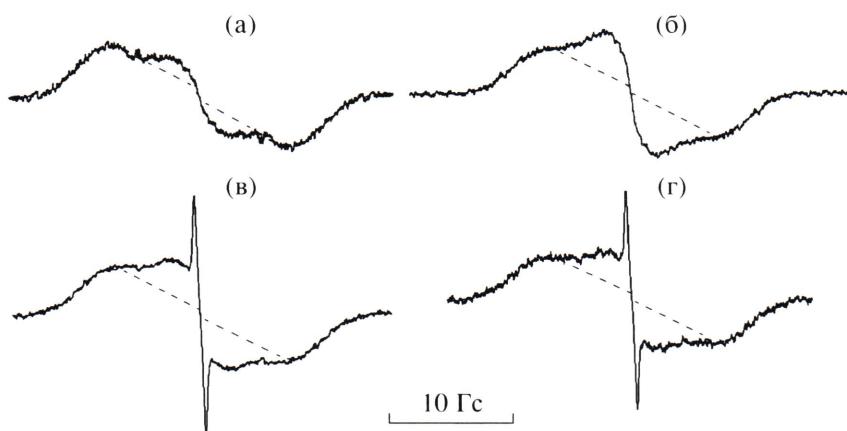
Исследование насцентных полимеров в растровом электронном микроскопе показало, что коммерческие порошки состоят из частиц, довольно близких по форме к сферическим, со сложной внутренней структурой (рис. 1а–г), в то время как лабораторные реакторные порошки представляют собой хлопья неправильной формы (рис. 1д–з), внутренняя структура которых также весьма сложна. Частицы порошка I крупнее, чем порошка II (220–270 и 55–150 мкм соот-



**Рис. 1.** Сканирующие микрофотографии коммерческих I (а, в), II (б, г) и лабораторных M332-I (д, ж), M332-II (е, з) реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ.

ветственно) и имеют меньший разброс по размерам (рис. 1а, б). Насцентные частицы в лабораторных образцах гораздо больше по величине, чем в коммерческих, и отличаются большим разбросом по размерам. При большом увеличении (рис. 1в, г и 1ж, з) хорошо видно, что крупные ча-

стицы всех порошков состоят из более мелких образований (назовем их зернами) с размерами 0.2–0.5 мкм. В образцах I, M332-I и M332-II связи между этими зернами не видны, хотя они, по всей видимости, существуют, иначе зерна не объединялись бы в крупные частицы, в то время как в по-



**Рис. 2.** ПМР-спектры образцов I (а), II (б), M332-I (в) и M332-II (г) при комнатной температуре.

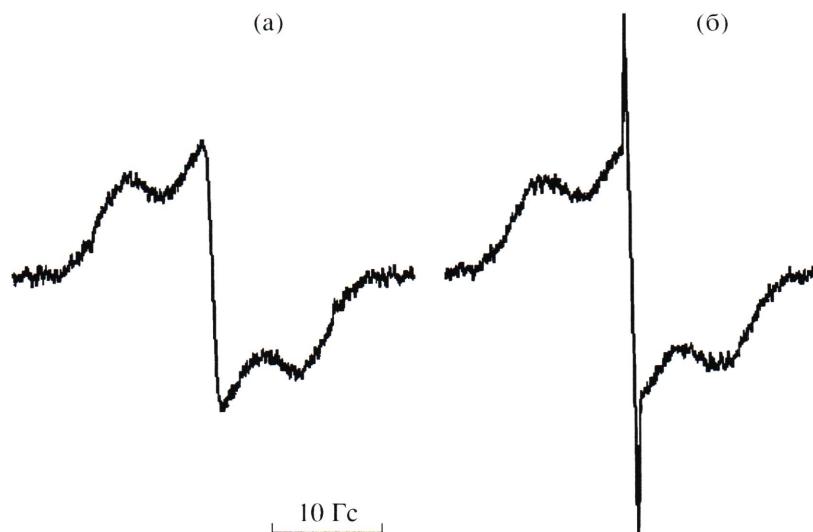
рошке II они соединены длинными фибриллярными тяжами. Механизм образования таких тяжей при синтезе обсуждается в работе [14].

На рис. 2 приведены спектры ПМР, полученные при комнатной температуре для образцов I, II, M332-I и M332-II. Для всех образцов в спектрах можно выделить широкую и более узкую (промежуточную) компоненты (на рис. 2 они отделены пунктиром). Принцип разделения компонент обсуждался в ряде работ [20, 21]. Такой двухкомпонентный спектр характерен для двухфазной системы [20]. В первом приближении широкая компонента может быть связана с кристаллами, а более узкая – с некристаллическими областями, в которых молекулярная подвижность выше.

Площадь ПМР-спектра пропорциональна числу ядер (следует брать площадь первообразного спектра, равную первому моменту спектра, записанного в форме первой производной). Тогда отношение  $\chi$  площади широкой компоненты спектра к общей его площади можно сравнить со степенью кристалличности полимера. Однако эта величина иногда значительно отличается от степени кристалличности, измеренной другими методами, поскольку она характеризует не структурную, а динамическую гетерогенность, т.е. показывает, какова доля жестких микрообластей в образце при данных внешних условиях. Было предложено называть величину  $\chi$  “показателем жесткости” материала [20]. При исследовании макроскопических свойств эта характеристика может оказаться важнее, чем “структурная” сте-

пень кристалличности, найденная рентгеновским методом.

Определенная из ПМР данных динамическая жесткость составляла для образцов I и II 0.95 и 0.82 соответственно, а для обоих лабораторных образцов величины  $\chi$  одинаковы и равны 0.85. Как видно, наименьшей динамической жесткостью обладает образец, микроструктура которого содержит значительное количество фибриллярных тяжей (рис. 1г). Известно [14], что фибриллярная структура образуется при использовании каталитических систем, обеспечивающих высокую скорость синтеза. Быстрый рост массы полимера приводит к дроблению макрочастиц катализатора на мелкие кластеры и деформированию образовавшегося полимера. Известно, что ориентационная вытяжка, сопровождающаяся образованием микрофибрилл, может приводить к разуплотнению исходного неориентированного материала. Это было доказано ранее на макроскопических образцах ПЭ [22]. По-видимому, при синтезе порошка II деформация полученного полимера с возникновением фибрилл также сопровождается разуплотнением зерен. Кроме того, часть образовавшихся фибрилл, как это видно из приведенной микрофотографии, разрывается, что также уменьшает динамическую жесткость материала из-за появления концов разорванных молекул. Вероятно, меньшая динамическая жесткость порошка II связана именно с наличием менее плотных микрообластей и разрушенных элементов структуры. В дальнейшем предполагается выяснить, как такие характеристики структуры влияют на способ-



**Рис. 3.** Сорбция атмосферной влаги порошком (M332-I) при комнатной температуре: а – порошок после сушки при 70°C, б – после выдержки (5 суток) в атмосферных условиях при комнатной температуре.

ность порошка к компактизации, спеканию и последующей ориентационной вытяжке.

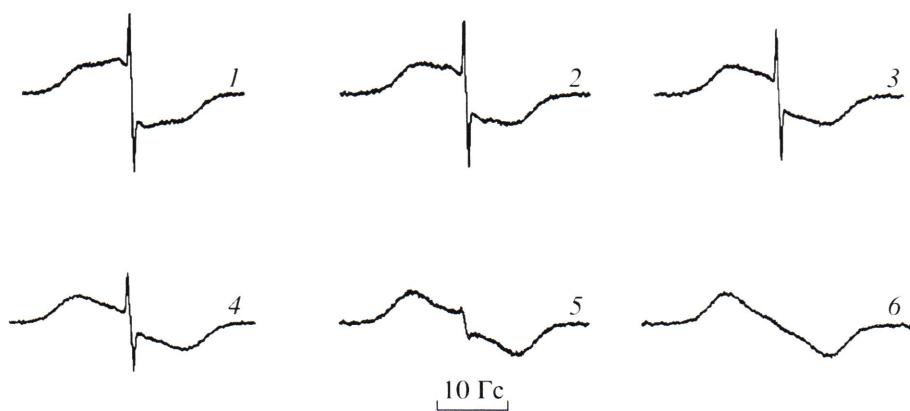
В отличие от коммерческих реакторных порошков для лабораторных образцов М332-І и М332-ІІ (рис. 2в, г) в спектре ПМР присутствовала дополнительная очень узкая центральная компонента. Ранее такие очень узкие компоненты наблюдали в спектрах деформированных пленок ПЭ высокой плотности, полученных из расплава [23]. Они возникали на последних стадиях ориентационной вытяжки, когда образец оказывался пронизанным полосами сброса. Авторы [23] считают, что эта очень узкая компонента малой интенсивности связана с большим количеством разрывов цепей в полосах сброса: концы разорванных макромолекул, подобно свободным “рессничкам” над поверхностью кристаллов, обладают высокой сегментальной подвижностью, что приводит к появлению узкой компоненты в спектре. Согласно работе [23], узкая компонента появлялась в ПМР-спектре, когда в результате образования полос сброса в образце возникало не менее  $10^{19}$  разрывов в  $\text{см}^3$ . Следует подчеркнуть, что узкая компонента, наблюдаемая в работе [23], связана именно с макромолекулами ПЭ (их концами). В реакторных порошках такая узкая компонента до сих пор не наблюдалась.

Как оказалось, узкая компонента в спектрах ПМР образцов М332-І и М332-ІІ не связана с молекулами ПЭ, а обусловлена влагой, абсорбированной

порошком. Ее интенсивность (высота пика) зависела от влажности атмосферы. Так, если образец М332-І находился в атмосфере сухого азота при комнатной температуре в течение 48 ч, высота пика уменьшалась в 2.5 раза, а после прогревания порошка при 70°C и охлаждении его в атмосфере сухого азота до комнатной температуры исчезала вовсе. Однако после нахождения такого высушенного образца в атмосферных условиях при влажности 65% узкая компонента восстанавливалась полностью за десятки часов (рис. 3). Полученный после этого спектр ЯМР совпал с исходным, показанным на рис. 2в. Аналогично вел себя и образец М332-ІІ.

Таким образом, не вызывает сомнения, что образцы М332-І и М332-ІІ сорбируют влагу. Этот факт не кажется абсурдным, поскольку поглощение небольшого количества воды гидрофобными полимерами, в том числе ПЭ, наблюдали ранее [24].

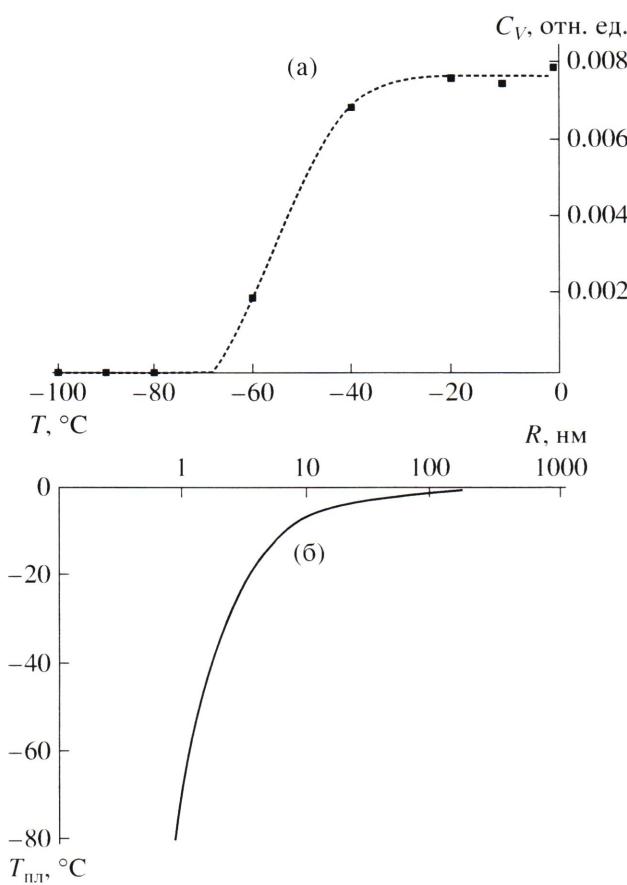
Узкая компонента соответствует только жидкой воде, а спектр замерзшей в порах воды (льда) – широкий, поэтому при понижении температуры она должна уменьшаться из-за перехода жидкой воды в лед. Узкую компоненту легко отделить от остального спектра [20]. Отношение площади узкой компоненты к общей площади спектра ( $C_{\text{у}}$ ) равно отношению числа протонов в жидкой воде к общему числу протонов в образце. (Как отмечалось, на рис. 2 приведены ПМР-спектры в форме



**Рис. 4.** Вымораживание воды в образце М332-І. Спектры ПМР при 10 (1), 0 (2), -20 (3), -40 (4), -60 (5) и -80°C (6).

первых производных; при нахождении величин  $C_{\text{ука}}$  брали площади соответствующих им первообразных спектров поглощения.) Компоненты от жидкой воды очень узкие, поэтому при записи спектров в режиме “широких линий” их форма

может искажаться. Однако нас интересовали не формы линий, а отношение площадей, величины которых практически не зависели от амплитуды модуляции магнитного поля [25]. Наибольшая величина  $C_{\text{ука}}$  для образца М332-І при комнатной температуре оказалась равной 0.6%.



**Рис. 5.** Зависимости объемной доли воды в образце М332-І от температуры (а) и температуры плавления льда в порах от радиуса пор  $R$  (б).

От отношения числа протонов имеет смысл перейти к более наглядной величине – объемной доле жидкой воды в образце  $C_V$ . Примем во внимание, что  $C_{\text{ука}}$  очень мала, плотности воды и  $\text{CH}_2$ -групп ПЭ практически равны, а ММ воды и  $\text{CH}_2$ -групп ПЭ относятся как 18 : 14. Тогда  $C_V = C_{\text{ука}}(18/14) = 1.28C_{\text{ука}}$ . Эту величину мы будем использовать в дальнейшем. Известно, что температура замерзания (плавления) воды в порах зависит от радиуса последних, точнее, от радиуса кривизны внутренней поверхности поры [26]. На рис. 4 показано, как меняются спектры насыщенного влагой при атмосферных условиях насцентного порошка М332-І при понижении температуры: от комнатной температуры до -40°C узкая компонента практически не меняется, а в интервале -40...-60°C она резко спадает. При нагревании образца до комнатной температуры амплитуда узкой компоненты восстанавливается – спектр порошка совпадает со спектром, приведенным на рис. 2в.

Рисунок 5а характеризует вымораживание воды в порах: зависимость объемной доли воды  $C_V$ , остающейся жидкой, от температуры образца. По этой зависимости можно оценить распределение пор по размерам. Если температура замерзания воды в порах -60°C и ниже, значит поры очень мелкие – лежат в нанометровом диапазоне.

Тот факт, что  $C_V$  не изменилась при переходе через  $0^{\circ}\text{C}$ , означает, что в более крупных (микроскопических) порах вода не содержится. Существуют теоретические расчеты зависимости температуры замерзания (плавления) воды  $T_{\text{пл}}$  от размера пор [27, 28]. В данной работе использовали экспериментальную зависимость, полученную на образцах пористых стекол, изготовленных в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН [29]. Имелся набор образцов с узким распределением пор по радиусу  $R$  в пределах каждого отдельного образца, что было показано методами ртутной порометрии и адсорбции паров азота. Набор образцов перекрывал диапазон  $R$  от 1 до 100 нм. Образцы насыщали водой и методом ПМР определяли  $T_{\text{пл}}$  воды для каждого из образцов в наборе [29].

Полученная в работе [29] зависимость  $T_{\text{пл}} = f(R)$  приведена на рис. 5б. Как видно, данные рис. 5 позволяют найти функцию плотности  $W(R)$  распределения по размерам объемной доли пор в образце

$$W(R) = \frac{dC_V}{dT_{\text{пл}}} \frac{dT_{\text{пл}}}{dR},$$

где производные находятся графически из рис. 5а и 5б соответственно. Полученная таким образом функция плотности распределения показана на рис. 6.

Точность нахождения формы  $W(R)$  определяется точностью экстраполяции кривых, построенных по экспериментальным точкам на рис. 5. Оказалось, что это распределение очень узкое и его максимум находится вблизи 1 нм.

Попытаемся связать приведенные данные с микроструктурой исследованных реакторных порошков, в которых наблюдалась узкая компонента. На рис. 1ж, з представлены микроснимки насcentных частиц лабораторных реакторных порошков, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии. Тонкая структура частиц М332-І визуально ничем не отличалась от структуры порошка М332-ІІ. Как отмечалось, частицы реакторного порошка состоят из довольно мелких образований, зерен, с размерами 0.2–0.5 мкм, между которыми находятся пустоты. Поскольку размеры пор существенно меньше, чем наблюдаемые промежутки между зернами, мож-

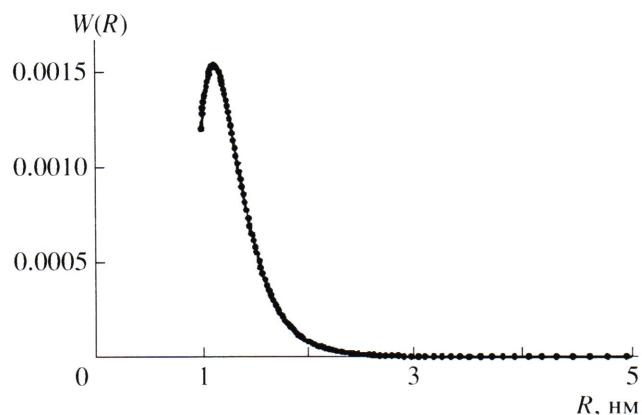
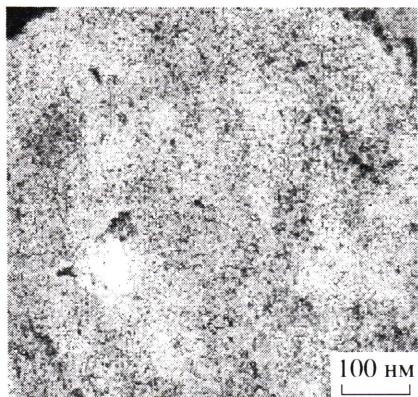


Рис. 6. Функция плотности распределения объемной доли пор по размерам в порошке М332-І.

но предположить, что нанопоры находятся внутри зерен.

Проведем очень грубую оценку нанопористой структуры зерен. Согласно рис. 6, наиболее вероятный радиус кривизны внутренней поверхности поры 1.2 нм, средний диаметр зерна (рис. 1ж) приемлем равным 0.5 мкм. Будем считать, что в образце М332-І, долго находившемся в атмосферных условиях, все поры заполнены водой, их доля равна  $C_V^{\max} = 6.10^{-3} \times 1.28 = 7.7 \times 10^{-3}$ . Это та доля, которую составляют нанопустоты от объема образца. Тогда объем пор в зерне составит  $5 \times 10^{-4}$  мкм<sup>3</sup>. Если допустить, что поры сферические, то объем одной поры  $7.2 \times 10^{-9}$  мкм<sup>3</sup>, и таких пор в зерне  $7 \times 10^4$ . Поры достаточно быстро насыщаются влагой, следовательно, они открыты, расположены близко к поверхности зерна. Поверхность зерна около 0.8 мкм<sup>2</sup>, а сумма сечений всех пор в зерне, если бы они были сферическими, составила бы 0.3 мкм<sup>2</sup>, т.е. поверхность зерна в значительной степени “состоала бы из пор”, что представляется мало вероятным. Остается допустить, что нанопоры имеют вытянутую форму: их радиус соответствует распределению на рис. 6, а длина значительно больше, т.е. зерна пронизаны каналами, уходящими вглубь зерна, торцами выходящими на поверхность. Очевидно, длина такого канала должна быть существенно меньше попечерного размера зерна. Определить длину такого канала не представляется возможным, но можно провести некоторые оценки. Например, если допустить, что длина канала составляет 1/10 диаметра зерна (0.05 мкм), то число таких удлинен-



**Рис. 7.** Срез с насцентной частицы реакторного порошка М332-І, контрастированного RuO<sub>4</sub>.

ных пор-каналов в зерне с радиусом кривизны  $R = 1.2$  нм составит  $2 \times 10^3$ , а их выходы на поверхность займут около 1% от общей поверхности зерна, что вполне правдоподобно.

На микрофотографиях срезов частиц порошков М332-І и М332-ІІ, контрастированных RuO<sub>4</sub>, одна из которых приведена на рис. 7, видны точечные области почернения, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. Возможно, именно они представляют собой выходы пор-каналов, к предположению о существовании которых приводит анализ ПМР-спектров. Таким образом, метод ПМР широких линий при исследовании насцентных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ может быть использован не только “традиционно” – для изучения молекулярной подвижности, но и для обнаружения пор нанометровых размеров.

В дальнейшем предполагается комплексно изучить влияние динамической жесткости и пористости (в том числе и нанопористости) реакторных порошков на их способность к компактизации и образованию механически целостной пленки. Пористость на разных масштабных уровнях и молекулярная подвижность должны, как нам кажется, играть в этих процессах важную роль.

Авторы выражают благодарность сотруднику Мартин-Люттер Университета Халле-Виттенберг (Германия) М. Бушнаковскому за получение электронно-микроскопических снимков срезов исследуемых частиц реакторных порошков сверхвысокомолекулярного ПЭ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. № 2. P. 505.
- Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. // Polym. Commun. 1985. V. 26. № 10. P. 258.
- Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P. // Polymer. 1989. V. 30. № 10. P. 1814.
- Powder Metallurgy / Ed. by W. Leszynski. New York: Interscience, 1961.
- Baumgaertner E.R. Pat. 3, 847, 888 USA. 1974.
- Han K.S., Wallace J.F., Truss R.W., Geil P.H. // J. Macromol. Sci., Phys. 1981. V. 19. № 3. P. 313.
- Haldin G.W., Kamel I.L. // Polym. Eng Sci. 1977. V. 17. № 1. P. 21.
- Han K.S., Wallace J.F., Truss R.W., Geil P.H. // Polym. Eng Sci. 1980. V. 20. № 14. P. 747.
- Maeda T., Matsuoka S. // J. Fac. Eng Univ. Tokyo. B. 1975. V. 33. № 1. P. 191.
- Селихова В.И., Зубов Ю.А., Синевич Е.Л., Чвалун С.Н., Иванчева Н.И., Смолянинова О.В., Иванчев С.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 92.
- Siegman A., Raiter I., Narkis M., Eyerer P. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. № 4. P. 1180.
- Chanzy H.D., Bonjour E., Marchessault R.H. // Colloid Polym. Sci. 1974. V. 252. № 1. P. 8.
- Smith P., Lemstra P.J., Booij H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 4. P. 877.
- Munoz-Escalona A., Villamizar C., Frias P. // Polymer Science and Technology / Ed. by A. Hiltner. 1981. V. 22. P. 95.
- Френкель Я.И. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1946. Т. 16. № 1. С. 29.
- Kuchinski G.C. // Trans. AIME. 1949. V. 185. № 1. P. 169.
- Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1089.
- Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1119.
- Слоним И. Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966.
- Bergmann K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 9. P. 1611.

22. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
23. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V., Marikhin V. A., Myasnikova L.P. // J. Macromol. Sci. Phys. 1990. V. 29. № 2–3. P. 129.
24. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленда М.: Мир, 1984.
25. Halbach K. // Phys. Rev. 1960. V. 119. № 4. P. 1230.
26. Бакаев В.А., Киселев В.Ф., Красильников К.Г. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 125. № 4. С. 831.
27. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
28. Морохова И.Д., Трусова Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
29. Вензель Б.И., Егоров Е.А., Жиженков В.В., Клейнер В.Д. // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 48. № 3. С. 461.

## Nanoporous Structure of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Reactor Powder

**L. P. Myasnikova<sup>a</sup>, E. A. Egorov<sup>a</sup>, V. V. Zhizhenkov<sup>a</sup>, N. G. Kvachadze<sup>a</sup>,  
Yu. M. Boiko<sup>a</sup>, E. M. Ivan'kova<sup>a</sup>, V. A. Marikhin<sup>a</sup>, A. Ya. Valendo<sup>b</sup>,  
E. I. Voronova<sup>b</sup>, and G. Michler<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

<sup>b</sup> Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,  
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus

<sup>c</sup> Martin-Luther University of Halle-Wittenberg,  
Halle (Saale), Germany  
e-mail: liuba.myasnikova@mail.ioffe.ru

**Abstract**—The influence of the catalyst system and synthesis conditions on the morphology and molecular dynamics of reactor (nascent) powders of ultrahigh-molecular-weight PE synthesized over supported Ziegler-Natta catalysts in laboratory reactors was studied by means of electron microscopy and <sup>1</sup>H broadline NMR spectroscopy. For comparison, commercial reactor powders were studied as well. The type of the catalyst system and the temperature of slurry polymerization have a substantial effect on the supermolecular structure of the nascent polymer. The proton NMR spectra of the reactor powders synthesized at low temperatures display a narrow component. An analysis of its behavior at low temperatures and different humidities led to the conclusion that the signal is due to the water localized in nanopores of 2–4 nm size in the nascent polymer. The role of the nanopores in the sintering of reactor particles is discussed.