

Игольчатые кристаллы сверхвысокомолекулярного полиэтилена с узким распределением по размерам

Л. П. Михайленко

Из горячего раствора сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в додекане путем кристаллизации впервые получены частицы средней длины 16 мкм при толщине около 1 мкм с узким распределением по размерам и со степенью кристалличности, определенной по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, выше 70%. Материал исследован методами оптической микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской дифракции. Показано, что полученные частицы анизотропны: кристаллографическая ось с имеет преимущественную ориентацию перпендикулярно их длинной оси.

Ключевые слова: полиэтилен, кристаллизация, морфология, растворы полимеров, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ.

Введение

Интерес к внутренней структуре полимеров обусловлен тем, что она в значительной степени влияет на макроскопические свойства материала [1]. Поскольку при создании новых полимерных материалов и композитов на их основе стоит задача проектировать их свойства, одним из возможных подходов может быть управление процессами кристаллизации полимеров [2].

Известно, что структура частично кристаллизующихся полимеров, к которым относится полиэтилен, очень разнообразна благодаря наличию разных морфологических форм кристаллитов и их агрегатов. Эти формы представляют собой следующий уровень структурной организации молекул — надмолекулярные структуры (НМС). Простейшими формами являются ламеллярные (пластинчатые) и фибриллярные (ленточные) кристаллиты. Более сложные НМС, например, радиальные и кольцевые сферолиты и цилиндры, состоят из ламелей и фибрилл как первичных структурных элементов [3]. В зависимости от параметров процесса возможно получение разных НМС как при кристаллизации из расплава, так и из раствора. В растворах, в силу большего разнообразия возможных условий (концентрация, вид растворителя и т.п.) может возникать значительно больше различных морфоло-

гических форм НМС. Большое количество НМС дает широкие возможности для синтеза прекурсоров и конструирования из них полимерных материалов с заданными свойствами. [4–7].

Несмотря на то, что процессы кристаллизации в растворах полимеров изучают уже не одно десятилетие [8], остается еще много вопросов, касающихся как процессов кристаллообразования, так и форм получающихся НМС [9]. Поиск новых НМС полимеров с целью их дальнейшего использования в качестве прекурсоров при создании материалов с заданными свойствами — задача представляющая как фундаментальный, так и практический интерес.

Цель настоящей работы — изучение возможности получения новых морфологических надмолекулярных структур СВМПЭ при кристаллизации из растворов.

Экспериментальная часть

В экспериментах изучали порошок СВМПЭ GUR 4170 (Ticona) (с молекулярной массой $M_w = 10 \cdot 10^6$). В качестве растворителя использовали додекан ($C_{12}H_{26}$, “Ч”, ЗАО “ХИМРЕАКТИВСНАБ”). Массовая концентрация исходной суспензии порошка СВМПЭ в додекане составляла 0,2 %.

Суспензию помещали в колбу и нагревали до температуры 160 °С со скоростью 1,5 град./мин, затем

охлаждали до комнатной температуры со средней скоростью 0,5 град./мин. После охлаждения раствор в колбе представлял собой молочно-белую суспензию.

Микроскопические исследования проводили с помощью оптического микроскопа Zeiss Axio Imager D1. Распределение по размерам определяли по результатам измерения длины 1300 частиц на микрофотографиях с помощью программы UTHSCSA ImageTool. Подгонку распределения проводили с помощью программного пакета Statistica.

Для проведения дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и Рентгенофазового анализа (РФА) полученную суспензию фильтровали на бумажном аналитическом обеззоленном фильтре с размером пор 8 – 12 мкм. Затем осадок постепенно высушивали на воздухе при комнатной температуре. Количество растворителя в образце определяли взвешиванием.

Исследовали один и тот же образец (А) на разных стадиях обработки:

1. А0. Исходный порошок СВМПЭ GUR 4170 (Тисопа);
2. А1. Гель с содержанием додекана 40%, полученный в результате плавления и кристаллизации в додекане, отфильтрованный на бумажном фильтре;
3. А1-1. Гель А1 после сушки в течение 15 дней при комнатной температуре;
4. А1-2. Гель А1, промытый этанолом и высушенный;
5. А2. Гель с содержанием додекана 98 %, полученный в результате плавления и кристаллизации в додекане, отфильтрованный на бумажном фильтре.

Термический анализ полученных образцов проводился на приборе STA 449C Jupiter (Netzsch, Germany), для качественного анализа отходящих газов использовали масс-спектрометр QMS 403С. Съёмку проводили в токе аргона (50 мл/мин). Эксперимент заключался в трехкратном повторении циклов “нагрев – охлаждение” (40 – 180 – 40 – 180 – 40 – 180 °С) со скоростью 10 °С/мин с промежуточной стабилизацией температуры при 40 °С. Величину теплоты плавления образцов рассчитывали на основе чувствительности сенсора, определенной из кривых плавления индия ($\Delta H = -28,6$ Дж/г, $T_m = 156,6$ °С). Кристалличность Cr образцов рассчитывали по формуле [10]

$$Cr = \frac{\Delta H}{293,6} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где ΔH — теплота плавления образца, Дж/г.

Спектры рентгеновской дифракции получали на порошковом рентгеновском дифрактометре X'Pert

Pro MRD PANalytical (Нидерланды). Образец А2 в виде отфильтрованного осадка с содержанием растворителя 98% помещали на подложку из кристаллического кремния. В результате постепенного испарения растворителя была получена тонкая пленка, состоящая из частиц, ориентированных в плоскости подложки. Спектры снимали несколько раз при содержании додекана 98 %, 45% и менее 1%, и сравнивали их с дифрактограммами для образца А1-1, в котором додекан был полностью испарен, и частицы были ориентированы во всех трех измерениях.

Результаты и обсуждение

Микроскопические исследования показали, что полученная суспензия состоит преимущественно из частиц вытянутой формы, наряду с которыми в смеси присутствовали отдельные частицы со структурами типа цилиндритов и дендритов [11]. Можно отметить, что частицы заострены с обоих концов и слегка изогнуты (рис. 1).

Полученные частицы имеют достаточно узкое распределение по размерам (рис. 2): по результатам измерения размера 1300 частиц распределение длины частиц с коэффициентом корреляции $r = 0,996$ описано нормальным распределением с параметрами $x_0 = 16,09$, $s^2 = 5,56$.

ДСК исследования показали, что полученный образец является частично кристаллическим, однако по своим тепловым параметрам и степени кристалличности отличается от исходного порошка СВМПЭ GUR 4170. Причем многократная переплавка не приводит полностью к исходным параметрам: степень кристалличности у частиц остается выше, чем у исходного порошка.

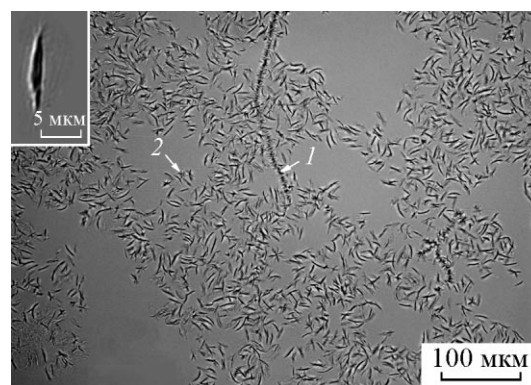


Рис. 1. Оптическая микроскопия суспензии частиц СВМПЭ в додекане (проходящий свет). Наряду с вытянутыми частицами в кадре присутствуют цилиндриты (1) и дендриты (2). На вставке отдельная частица после испарения растворителя.

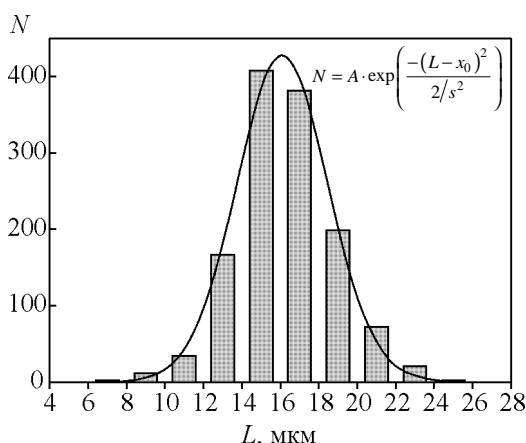


Рис. 2. Распределение полученных частиц по размерам (длине).

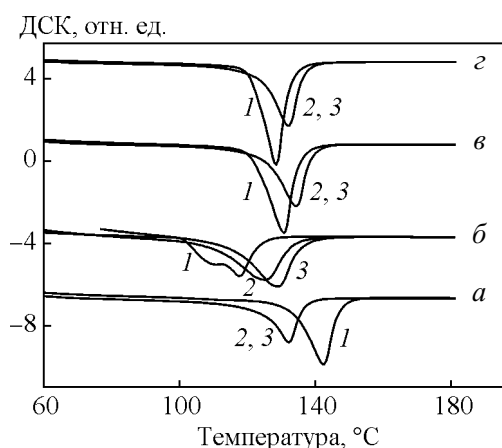


Рис. 3. Кривые ДСК для образцов: а – А0, б – А1, в – А1-1, з – А1-2.

На рис. 3 приведены кривые ДСК для образцов А0, А1, А1-1 и А1-2. Цифрами обозначены пики плавления для трех последовательных циклов. Соответствующие температуры пиков плавления, вычисленная степень кристалличности образцов и

содержание додекана в них в момент измерения приведены в табл. 1.

Известно, что степень кристалличности СВМПЭ ниже, чем у ПЭНД, и в среднем составляет около 50% [12]. Это связано с тем, что с ростом длины макромолекул кристаллизация затрудняется. Степень кристалличности может быть увеличена, например, ориентационным вытягиванием или другой деформацией. В нашем случае, однако, степень кристалличности повышается без какого-либо механического воздействия.

Особенностью данных ДСК является двойной пик для образца А1, содержащего большое количество растворителя. Этот двойной пик исчезает при удалении додекана. Это происходит в обоих случаях: и при испарении при комнатной температуре (А1-1), и при промывке этанолом (А1-2).

Спектр рентгеновской дифракции для полностью высушенного образца А1-1 типичен для полиэтилена, находящегося в частично кристаллическом состоянии, имеющего орторомбическую решетку с параметрами: $a = 7,36 \text{ \AA}$, $b = 4,92 \text{ \AA}$, $c = 2,54 \text{ \AA}$ [8] (рис. 4).

В пленке геля, содержащей большое количество додекана (А2), наряду с узкими пиками, соответствующими кристаллической решетке полиэтилена, регистрируется широкое гало диффузного рассеяния, интенсивность которого уменьшается по мере высыхания растворителя (рис. 5).

По мере высыхания растворителя и образования тонкой пленки частиц, плоско лежащих на подложке, происходит относительное изменение интенсивностей брэгговских рефлексов от плоскостей кристаллической решетки почти на два порядка относительно друг друга. Это означает, что у частиц, которые укладываются по мере высыхания растворителя так, что их длинная ось лежит в плоскости подложки, появляется преимущественная ориентация кристаллической решетки относительно подложки. То есть частицы имеют ориентированную кристаллическую структуру.

Таблица 1

Температура максимума пика плавления T_m , степень кристалличности (Cr) и содержание додекана в образцах СВМПЭ

Образец	T_m			Cr^* , %			Содержание додекана при T_m , %		
	Циклы плавления			Циклы плавления			Циклы плавления		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
А0	142,5	132,3	132,3	61,7	47,2	47,1	—**	—	—
А1	110/118***	125	129	44,1	51,3	51,4	30,0	14,4	4,2
А1-1	130,9	134,4	134,4	72,8	61,8	61,0	0,35	—	—
А1-2	128,5	132,2	132,0	72,2	61,5	61,9	—	—	—

* — при расчете использованы ΔH суммарного пика плавления и масса образца при T_m ,

** — не наблюдается потери массы при прогреве,

*** — двойной пик.

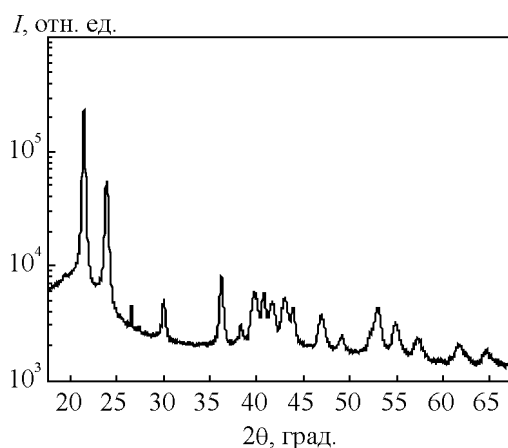


Рис. 4. Диффрактограмма для образца А1-1 (высушенный трехмерный образец).

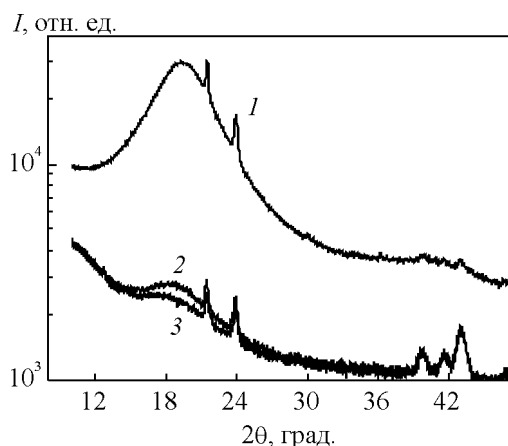


Рис. 5. Диффрактограммы для образца А2 (тонкая пленка) при содержании растворителя, масс. %: 1 — 98, 2 — 45, 3 — менее 1%.

Суммируя результаты ДСК и РФА, можно предположить, что полученные частицы являются многослойными кристаллами, образованными монокристаллическими ламелями [11]. Игольчатая форма кристаллов полиэтилена описана в [11], однако полученные частицы отличаются от нее по структуре. Описанные в [11] игольчатые кристаллы являются скрученными ламелями и поэтому не могут иметь преимущественной ориентации кристаллографической оси c относительно подложки.

Известно, что формы монокристаллов полиэтилена такие же, как у длинных алканов, которые систематически изучаются авторами [13] с 1990-х годов [14]. Действительно, среди описанных форм монокристаллов присутствует и форма аналогичная полученной в данной работе. Это частный случай так называемых эллипсоидальных кристаллов, ограниченных только искривленными гранями $\{100\}$. Такие кристаллы также названы игольчатыми.

Таким образом, кристаллизация СВМПЭ из разбавленного раствора в додекане в контролируемых условиях привела к формированию ансамбля частиц, представляющих собой новую для СВМПЭ надмолекулярную структуру — игольчатые кристаллы с преимущественной ориентацией кристаллографической оси c , которые имеют узкое распределение по размерам.

Вместе с тем, автор предполагает, что процесс формирования полученных в данной работе НМС носит, по-видимому, многоступенчатый характер.

Как уже было сказано, на кривых ДСК при содержании растворителя в образцах от 40 до 4% присутствуют два пика плавления. При удалении растворителя оба пика изменяются до полного исчезновения одного из них. Таким образом, можно заключить, что в образце, содержащем додекан, имеют место две упорядоченные фазы.

Из спектров РФА, однако, определяется только одна кристаллическая решетка с параметрами, характерными для орторомбической решетки. Помимо кристаллической фазы присутствует неупорядоченная фаза, которой соответствует гало диффузного рассеяния. С другой стороны, такое диффузное гало могут давать как полностью аморфная (в том числе, растворитель), так и частично упорядоченные фазы, например, с нарушением конформационного порядка (мезофаза) [15].

Однако полностью аморфная фаза не может давать теплового эффекта при плавлении на кривых ДСК. Кроме того, пик, соответствующий кристаллической фазе также смещается в сторону более высоких температур по мере удаления растворителя.

Можно предположить, что наличие растворителя в образце, возможно, играет двоякую роль. Во-первых, он вызывает частичное набухание кристаллической фазы, что приводит к смещению и уширению пика ее плавления. Во-вторых, в образце образуется частично упорядоченная фаза, содержащая большое количество растворителя (мезофаза) [16 – 18], величина которой по мере удаления растворителя становится относительно малой. Известно, что растворитель влияет на форму кристаллов полимера [19]. Можно предположить, что растворитель додекан ($C_{12}H_{26}$), будучи по химическому строению молекул идентичным полиэтилену, участвует в образовании кристаллической решетки. Однако по мере его удаления из образца и испарения происходит перестройка структуры.

В настоящее время предложена модель многостадийной кристаллизации [16, 20]. Согласно этой модели образование и рост ламеллярных кристаллов происходит через промежуточное состояние (мезо-

фаза). При этом после нуклеации на поверхности кристаллита сначала происходит агрегация частично упорядоченных пачек молекулярных цепей (bundles), которые образуют метастабильную оболочку. Эта метастабильная оболочка растет до некоторой критической толщины, а затем претерпевает структурные переходы в кристаллическое состояние.

Наблюдаемые в данных экспериментах факты удовлетворительно согласуются с такой моделью многоступенчатой кристаллизации [20]. В нашем случае переход метастабильной оболочки в кристаллическое состояние может быть вызван самопроизвольным удалением из образца и последующим испарением растворителя. При этом мезоморфная оболочка уплотняется и переходит в более упорядоченное кристаллическое состояние.

Заключение

НМС полимера в значительной степени влияет на макроскопические свойства материала. Однако она изменяется на протяжении всего пути от синтеза до получения готового изделия. Использование прекурсоров при создании материалов — это один из способов контролировать их свойства в процессе создания готового изделия. В качестве прекурсоров могут быть использованы порошки, нити, стержни и другие структуры полимеров, имеющие заданную микроструктуру и морфологию в узком диапазоне параметров. В этой связи перспективным направлением является поиск новых морфологических структур полимеров, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров.

Из раствора СВМПЭ в додекане получена новая для него морфологическая кристаллическая форма — игольчатая НМС. Частицы имеют средний размер 16 мкм и узкое распределение по размерам. Показано, что частицы обладают степенью кристалличности выше 70%. При этом структура кристаллов СВМПЭ такая, что их кристаллографическая ось *c* имеет преимущественную ориентацию относительно длинной оси частиц.

Автор выражает благодарность академику В.М. Бузнику за полезные обсуждения, сотрудникам ИХХТ СО РАН С.Н. Верецагину, Л.А. Соловьеву и Е.В. Рабчевскому за физико-химические исследования.

Литература

1. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Под ред. С.Я.Френкеля. Л.: Химия, 1977, 240 с.

2. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения. СПб: Лань, 2013, 512 с.

3. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Юрайт, 2013, 602 с.

4. Ohta T., Okada F., Nayashi M., Mihoichi M. High-performance materials from gel-like spherulites of ultra-high-molecular-weight polyethylene, *Polymer*, 1989, v. 30, iss. 12, p. 2170 – 2173.

5. Cohen Y., Rein D., Vayhansky L. A novel composite based on ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Composites Sci. and Techn.*, 1997, v. 57, iss. 8, p. 1149 – 1154.

6. Kmetty A., Barany T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polym. Sci.*, 2010, vol. 35, iss. 10, p. 1288 – 1310.

7. Li L., Li B., Hood M.A., Li C.Y. Carbon nanotube induced polymer crystallization: The formation of nanohybrid shish-kebabs. *Polymer*, 2009, vol. 50, iss.4, p. 953 – 965.

8. Полиэтилен и другие полиолефины. Пер с англ и нем. Под ред. П.В.Козлова и Н.А.Платэ. М.: Мир, 1964, 595 с.

9. Wunderlich B. Thermodynamic description of condensed phases. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, v. 102, iss. 2, p. 413 – 424.

10. Wunderlich B. Thermal analysis of macromolecules. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, v. 89, iss. 2, p. 321 – 356.

11. Wunderlich B. Физика макромолекул. Т.1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. Пер с англ. М.: Мир, 1976. 624 с.

12. Русинова Е.В. Фазовые и структурные превращения в деформируемых расплавах, растворах и смесях кристаллизующихся полимеров. Высокомолекулярные соединения, 2006, т. 48, № 7, с. 1203 – 1215.

13. Putra E.G.R., Ungar G. In Situ Solution Crystallization Study of n-C₂₄₆H₄₉₄: Self-Poisoning and Morphology of Polymethylene Crystals. *Macromolecules*, 2003, v. 36, p. 5214 – 5225.

14. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Ungar G. Влияние условий кристаллизации на форму полимерных монокристаллов, экспериментальный и теоретический подходы. *Кристаллография*, 2007, т. 52, № 4, с. 733 – 747.

15. Auriemma F., De Rosa C., Corradini P. Solid Mesophases in Semicrystalline Polymers: Structural Analysis by Diffraction Techniques. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II. Advances in Polymer Science Volume 181*, 2005, p. 1 – 74.

16. Allegra G., Meille S.V. Pre-Crystalline, High-Entropy Aggregates: A Role in Polymer Crystallization? *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III Advances in Polymer Science Volume 191*, 2005, p. 87 – 135.

17. Wunderlich B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 894 p.

18. Wunderlich B. Termination of crystallization or ordering of flexible, linear macromolecules. *J. Therm Anal Calorim.* 2012, v. 109, p. 1117 – 1132.

19. Geil P. Полимерные монокристаллы. Пер с англ. Под ред. С.Я.Френкеля. Л.: Химия, 1968, 552 с.

20. Stroble G. R. *The Physics of Polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, 518 p.

References

1. Marikhin V.A., Myasnikova L.P. Nadmolekulyarnaya struktura polimerov [Supramolecular structure of polymers]. Ed. S.Ya.Frenkel, Leningrad, Khimiya Publ., 1977, 240 p.
2. Klenin V.I., Fedusenko I.V. Vysokomolekulyarnye soyedineniya [High-molecular compounds]. St-Petersburg, Lan Publ., 2013, 512 p.
3. Kireyev V.V. Vysokomolekulyarnye soyedineniya [High-molecular compounds]. Moscow, Yurayt Publ., 2013, 602 p.
4. Ohta T., Okada F., Nayashi M., Mihoichi M. High-performance materials from gel-like spherulites of ultra-high-molecular-weight polyethylene, *Polymer*, 1989, v. 30, iss. 12, p. 2170 – 2173.
5. Cohen Y., Rein D., Vayhansky L. A novel composite based on ultra-high-molecular-weight polyethylene. *Composites Sci. and Techn.*, 1997, v. 57, iss. 8, p. 1149 – 1154.
6. Kmetty A., Barany T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polym. Sci.*, 2010, vol. 35, iss. 10, p. 1288 – 1310.
7. Li L., Li B., Hood M.A., Li C.Y. Carbon nanotube induced polymer crystallization: The formation of nanohybrid shish-kebabs. *Polymer*, 2009, vol. 50, iss. 4, p. 953 – 965.
8. Kozlov P.V., Plate N.A. *Polietilen i drugiye poliolefiny* [Polyethylene and others polyolefins]. Moscow, Mir Publ., 1964, 595 p.
9. Wunderlich B. Thermodynamic description of condensed phases. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2010, vol. 102, iss. 2, pp. 413 – 424.
10. Wunderlich B. Thermal analysis of macromolecules. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2007, vol. 89, iss. 2, pp. 321 – 356.
11. Wunderlich B. *Macromolecular physics. Vol. I: Crystal structure, Morphology, Defects.* NY, Academic Press, 1973, 549 p.
12. Rusinova Ye.V. Fazovye i strukturnye prevrashcheniya v deformiruyemykh rasplavakh, rastvorakh i smesyakh kristallizuyushchikhsya polimerov [Phase and structure transformations in deformable melts, solutions and mixtures of crystallizing polymers]. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya – Polymer science*, 2006, vol. 48, no. 7, pp. 1203 – 1215.
13. Putra E.G.R., Ungar G. In Situ Solution Crystallization Study of n-C₂₄₆H₄₉₄: Self-Poisoning and Morphology of Polymethylene Crystals. *Macromolecules*, 2003, v. 36, p. 5214 – 5225.
14. Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Ungar G. Vliyaniye uslovy kristallizatsii na formu polimernykh monokristallov, eksperimentalny i teoretichesky podkhody [Effect of crystallization condition on polymer single crystals shape – experimental and theoretical view]. *Kristallografiya – Crystallography reports*, 2007, vol. 52, no. 4, pp. 733 – 747.
15. Auremma F., De Rosa C., Corradini P. Solid Mesophases in Semicrystalline Polymers: Structural Analysis by Diffraction Techniques. Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II. *Advances in Polymer Science Volume 181*, 2005, p. 1 – 74.
16. Allegra G., Meille S.V. Pre-Crystalline, High-Entropy Aggregates: A Role in Polymer Crystallization? Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III. *Advances in Polymer Science Volume 191*, 2005, p. 87 – 135.
17. Wunderlich B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, 894 p.
18. Wunderlich B. Termination of crystallization or ordering of flexible, linear macromolecules. *J. Therm Anal Calorim.* 2012, v. 109, p. 1117 – 1132.
19. Geil P. *Polymer Single Crystals.* NY, Interscience Publ., 1963, 560 p.
20. Stroble G. R. *The Physics of Polymers.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, 518 p.

Статья поступила в редакцию 21.08.2014 г.

Михайленко Людмила Павловна — Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск), кандидат физико-математических наук, доцент ВАК, научный сотрудник, специалист в области методов исследования дисперсных материалов и систем. E-mail: lu_mi@mail.ru.

Needle-like crystals of ultra-high-molecular-weight polyethylene with narrow size distribution

L. Mikhaylenko

From hot solution (ultra-high-molecular-weight polyethylene + dodecane) the UHMWPE particles were crystallized by a cooling method. These particles (fiber of 16x1 microns) were remarkable for a narrow size distribution, above 70% crystallinity and anisotropy: the crystallographic axis *c* orientation was perpendicular to long axis of particles. Optical microscopy, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction methods were used for these experiments.

Keywords: polyethylene, crystallization, morphology, polymer solution, differential scanning calorimetry, X-ray diffraction analysis

Mikhaylenko Ludmila — Institute of Chemistry & Chemical Technology SB RAS, PhD, associated professor, research worker, e-mail: lu_mi@mail.ru.