

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

1969

№ 12

УДК 678.01:53:678.742

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СОДЕРЖАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЧАСТИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

B. A. Сучков, И. И. Новак

Как известно, ориентация аморфно-кристаллических полимеров, в том числе и полиэтилена, сопровождается переходом свернутых молекулярных цепей в более или менее выпрямленное состояние [1, 2]. При этом наблюдается падение концентрации свернутых изомеров, находящихся в аморфной области, и возрастание числа *транс*-конформаций, что создает благоприятные условия для кристаллизации. Ориентационная кристаллизация хорошо демонстрируется в известных опытах с натуральным каучуком и полизобутиленом. Аналогичные явления были обнаружены также в капrone [3] и полиэтилентерефталате [4].

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии и дилатометрии изучено влияние молекулярной ориентации на изменение содержания кристаллической части в полиэтилене высокого (ПЭВД) и низкого (ПЭНД) давлений.

Экспериментальная часть

Пленки полиэтилена (ПЭ) толщиной 500 μm приготавливали прессованием при 130°. Ориентационную вытяжку производили со скоростью 15% относительного удлинения в минуту при 20 и 80°.

Изучение ИК-спектров поглощения ориентированных образцов ПЭ толщиной 160–300 μm проводили на спектрометре ИКС-14А с призмами из стекла Ф-1 или кристалла NaCl в поляризованном свете с использованием поляризатора из стопы селеновых пленок. Оптическую плотность измеряли в максимумах поглощения полос 1894 и 5782 cm^{-1} , являющейся обертоном частоты 2925 cm^{-1} , от базовых линий [5]. Температура пленок из ПЭ в спектрометре составляла 25°.

Кристалличность образцов определяли из данных дилатометрических измерений в термоградиентной трубке аналогично работе [6]. Флотирующей жидкостью в трубке служила смесь бутилового спирта и формамида; термостатирование концов трубки производили при 19 и 45°. Выдерживание в этой смеси в течение 10–12 час. при 45° не приводило к набуханию образцов ПЭ. Перед измерением плотности с помощью термоградиентной трубки определяли термический коэффициент расширения полиэтилена из формулы:

$$\alpha = \beta \left(1 - \frac{\Delta x_n}{\Delta x_0} \right), \quad (1)$$

где Δx_n и Δx_0 — соответственно разности уровней кварцевого поплавка и измеряемого образца при их перемещении вдоль трубки из-за изменения плотности рабочей смеси жидкостей с коэффициентом теплового расширения β .

Для контроля некоторые образцы ПЭ прогревали при 45° во флотирующей смеси. При этом оказалось, что их плотность в пределах погрешности измерений ($\pm 0,001 \text{ g/cm}^3$) оставалась неизменной.

Результаты и их обсуждение

Для определения степени кристалличности из данных плотности были использованы следующие значения удельных объемов аморфной и кристаллической частей ПЭ: $v_a = 1,17$ и $v_k = 1,026 \text{ cm}^3/\text{g}$, заимствованные из рабо-

ты [7]. Однако вначале необходимо было выяснить, изменяются ли эти величины при ориентации. Относительно плотности аморфной части полимера эта проверка производилась сопоставлением степени кристалличности с экстинкцией полосы поглощения 1894 cm^{-1} , которая является мерой кристалличности в неориентированном ПЭ, как показано в работе [8]. На рис. 1 графически представлены результаты такого сопоставления. Оптичес-

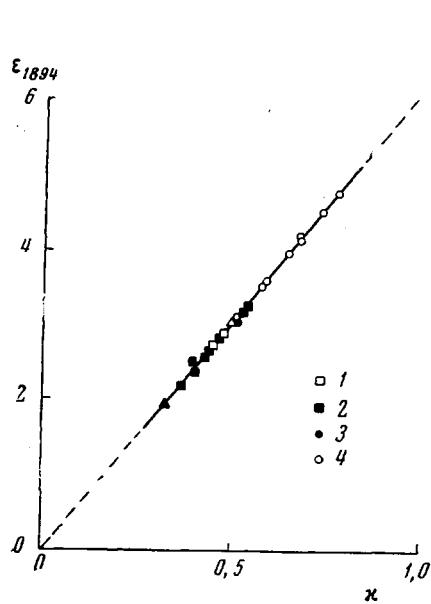


Рис. 1

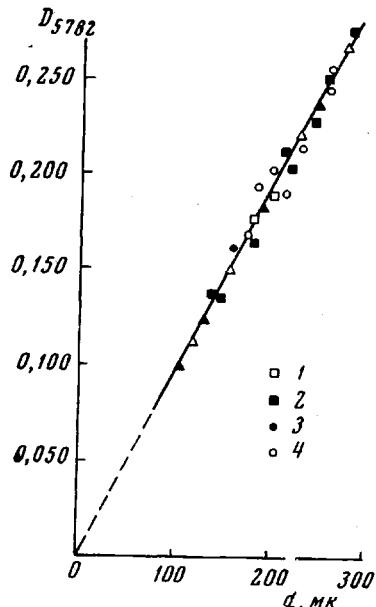


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость максимального поглощения при 1894 cm^{-1} от степени кристалличности κ , определенной дилатометрическим методом:

Δ , \square — неориентированные образцы ПЭВД и ПЭНД, соответственно; вытяжка ПЭВД при 20° (1) и 80° (2); деформация ПЭНД при 20° (3) и 80° (4)

Рис. 2. Изменение кристалличности κ в зависимости от кратности вытяжки λ :

удлинение ПЭВД при 20° (1) и 80° (2); ориентация ПЭНД при 20° (3) и 80° (4)

Рис. 3. Связь оптической плотности D_{5782} частоты 5782 cm^{-1} с величиной толщины образцов ПЭ d . Обозначения те же, что и на рис. 1

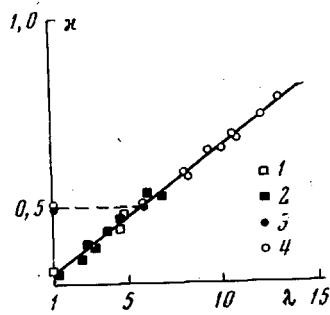


Рис. 2

скую плотность D этой полосы поглощения, измеренную в поляризованном свете, рассчитывали из формулы:

$$D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3}, \quad (2)$$

где D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности, полученные при параллельном и перпендикулярном направлениях электрического вектора относительно оси вытяжки, соответственно. Из рисунка видно, что на линейную зависимость удовлетворительно укладываются экспериментальные точки, относящиеся как к неориентированным, так и к ориентированным образцам ПЭ. Поскольку прямая, выражющая связь между экстинкцией частоты 1894 cm^{-1} и степенью кристалличности, проходит через начало координат, удельный объем неупорядоченной фазы в неориентированном и вытянутом ПЭ один и тот же и равен вышеуказанной величине $v_a = 1,17 \text{ см}^3/\text{г}$. При экстрапо-

ляции прямолинейной зависимости к значению степени кристалличности $\kappa = 1$ нашли экстинкцию полосы 1894 см^{-1} полностью закристаллизованного полимера, равную $\epsilon = 6,1 \text{ см}^{-1}$. Доля кристалличности κ ориентированных и неориентированных образцов полиэтилена можно найти из формулы:

$$\kappa = \frac{\epsilon_{1894}}{6,1} \quad (3)$$

Значение удельного объема кристаллической части $v_k = 1,026 \text{ см}^3/\text{г}$ в основном соответствует орторомбической решетке ПЭ [7]. Однако, согласно данным [9–11], в ориентированном и неориентированном полимере имеются кристаллиты с триклинической структурой [11] и величиной удельного объема $v_k = 1,00 \text{ см}^3/\text{г}$. Если учесть, что концентрация их незначительна и что плотность мало отличается от плотности орторомбической решетки, то для расчета кристалличности в ПЭ, как ориентированном, так и вытянутом, можно пользоваться вышеуказанной величиной удельного объема кристаллитов $v_k = 1,026 \text{ см}^3/\text{г}$.

Теперь обратимся к результатам исследования изменения кристалличности при ориентационной вытяжке ПЭ. На рис. 2 приведена ее зависимость от кратности вытяжки λ , равной отношению длины вытянутого образца l к длине исходного неориентированного образца l_0 . Вытяжку пленок проводили при 20 и 80° . Специальные опыты показали, что за время вытяжки (~ 10 мин.) отжиг при 80° неориентированных образцов ПЭВД и ПЭНД к дополнительной кристаллизации не приводит.

Как видно из рисунка, доля кристалличности κ ПЭВД растет вместе с вытяжкой ($\lambda = 1,0–6,5$) от $0,32$ до $0,53$. Деформирование образца ПЭНД в $5,8$ раз при 20 и 80° не приводит к изменению кристалличности. И лишь дальнейшая вытяжка при 80° от $5,8$ до 13 раз повышает кристалличность от $0,50$ до $0,78$. Экспериментальные точки, соответствующие образцам ПЭНД и ПЭВД, вытянутым при 20 и 80° , удовлетворительно укладываются на одну прямую за исключением неориентированной пленки ПЭНД. Увеличение кристалличности при деформации ПЭ связано с конформационными превращениями макромолекул. В соответствии с результатами работы [2], вытяжка может вызвать переход свернутых изомеров, находящихся в аморфных участках полимера, в транс-конформации, которые образуют дополнительные кристаллиты.

При вытяжке ПЭ, приводящей к кристаллизации, в аморфной части наряду с поворотно-изомерными превращениями происходят и ориентационные процессы. Поэтому представляет интерес непосредственно проследить влияние ориентации молекулярных сегментов, находящихся в аморфной части, на величину кристалличности.

Определение степени молекулярной ориентации в аморфной части производили следующим образом.

Пусть в ИК-спектре имеется полоса, поглощение которой обусловлено осцилляторами, находящимися как в кристаллических, так и в неупорядоченных областях полимера. В этом случае оптическая плотность D такой полосы согласно закону Ламберта — Беера равна:

$$D = K_a(1 - \kappa)d + K_k \cdot \kappa d, \quad (4)$$

где κ — содержание кристаллической части полимера, d — толщина образца, K_a и K_k — коэффициенты поглощения осцилляторов, находящихся в неупорядоченных и кристаллических участках полимера соответственно. Перепишем выражение (4) в другом виде:

$$D = d[K_a + (K_k - K_a)\kappa] \quad (5)$$

Тогда можно видеть, что если оптическая плотность D полосы как для различно ориентированных образцов, так и для пленок, имеющих разное содержание кристаллической части κ , пропорциональна толщине образцов d ,

то $K_a = K_k$ и данная полоса не чувствительна ни к величине κ , ни к конформационным превращениям и является «стандартной». Зная отнесение этой полосы, можно с помощью поляризованных ИК-спектров определить среднюю степень ориентации [12] всех молекулярных сегментов, находящихся в образце:

$$\frac{R - 1}{R + 2} = \frac{3\overline{\cos^2\theta} - 1}{2} \cdot \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2} \quad (6)$$

В выражении (6) R — дихроизм рассматриваемой полосы поглощения, равный отношению $D_{||}/D_{\perp}$, α — угол переходного дипольного момента, θ — угол между осями молекулярного сегмента и направлением ориентации. В качестве меры молекулярной ориентации обычно принимают величину $\overline{\cos^2\theta}$ [12]. Так как $K_a = K_k$, то по теореме о среднем следует:

$$\overline{\cos^2\theta} = \kappa \overline{\cos^2\theta_k} + (1 - \kappa) \overline{\cos^2\theta_a}, \quad (7)$$

где $\overline{\cos^2\theta}$ — средняя степень ориентации всех молекулярных сегментов, находящихся в образце, $\overline{\cos^2\theta_a}$ и $\overline{\cos^2\theta_k}$ — степени ориентации молекулярных цепей в неупорядоченной и кристаллической частях соответственно. Как следует из выражения (7), для определения $\overline{\cos^2\theta_a}$ кроме κ необходимо знать еще степень молекулярной ориентации кристаллитов $\overline{\cos^2\theta_k}$:

$$\overline{\cos^2\theta_a} = \frac{\overline{\cos^2\theta} - \kappa \overline{\cos^2\theta_k}}{1 - \kappa} \quad (8)$$

В качестве полосы, не связанной с фазовым составом и конформацией молекулярных цепей, была взята полоса 5782 см^{-1} , являющаяся первым обертоном частоты валентного колебания CH_2 -групп — 2925 см^{-1} . Как видно из рисунка 3, оптическая плотность D удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к стандартной полосе. По данным работы [13], основной тон с частотой 2925 см^{-1} характеризует антисимметричные колебания CH_2 -групп в ПЭ. Для таких колебаний, в том числе и для обертона 5782 см^{-1} , направление переходного дипольного момента составляет с осью молекулярного сегмента угол 90° . Ось сегмента является направление, совпадающее с линией, проходящей через середины связей углеродных атомов в транс-цепочке ПЭ. Формула (6) для вычисления степени ориентации $\overline{\cos^2\theta}$ примет вид:

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{2 - R_{5782}}{2 + R_{5782}}, \quad (9)$$

где R_{5782} — дихроизм полосы поглощения 5782 см^{-1} .

Для определения величины ориентации $\overline{\cos^2\theta_k}$ сегментов молекул в кристалликах использовали полосу поглощения 1894 см^{-1} . Из рис. 4, на котором представлена зависимость дихроизма этой полосы от кратности вытяжки, следует, что при вытяжке уже в 2 раза и вплоть до $\lambda = 13$ полоса полностью поляризована ($R_{1894} = 0$). Это свидетельствует о том, что в области вытяжки от 2 до 13 макромолекулы в кристалликах полностью ориентированы, т. е. $\overline{\cos^2\theta_k} = 1$. Таким образом, для образцов с $\lambda = 2-13$ формула (8) принимает вид:

$$\overline{\cos^2\theta_a} = \frac{\overline{\cos^2\theta} - \kappa}{1 - \kappa} \quad (10)$$

Определив из дилатометрических измерений величину κ и найдя по формуле (9) среднюю степень ориентации всех молекулярных сегментов, находящихся в образце, через экспериментальные значения дихроизма R_{5782} , опре-

делили из соотношения (10) степень молекулярной ориентации в аморфной части в пленках ПЭНД и ПЭВД, подвергнутых одноосному растяжению в 2–13 раз.

На рис. 5 представлена зависимость κ от степени $\cos^2 \theta_a$ ориентации сегментов молекул, находящихся в неупорядоченной части. Видно, что величины κ и $\cos^2 \theta_a$ образцов полиэтилена ПЭНД и ПЭВД, ориентированных при 20° и 80°, удовлетворительно укладываются на одну прямую. Исключе-

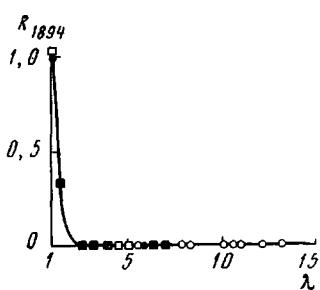


Рис. 4. Зависимость дихроизма R_{1894} «кристаллической» полосы 1894 см^{-1} от степени вытяжки λ ПЭ. Обозначения те же, что и на рис. 2

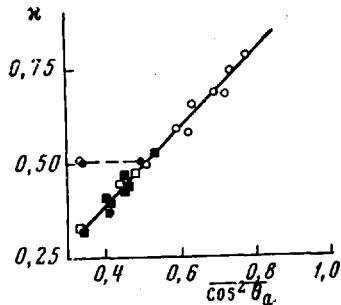


Рис. 5. Изменение кристалличности κ в ПЭ в зависимости от степени ориентации сегментов макромолекул $\cos^2 \theta_a$ в аморфной части. Обозначения те же, что и на рис. 2

ние составляет неориентированный образец ПЭНД с исходной кристалличностью 0,5. Из зависимости рис. 5 следует, что процесс молекулярной ориентации с малой начальной кристалличностью ($\kappa = 0,3$) связан с увеличением концентрации кристаллитов. Если она повышается (до $\kappa = 0,5$ для ПЭНД), то при увеличении степени ориентации до $\cos^2 \theta_a = 0,5$ кристалличность не меняется. Лишь при дальнейшем возрастании ориентации сегментов в неупорядоченной области полимера происходит процесс превращения *гом*-изомеров в *транс*-изомеры, образующие дополнительные кристаллические структуры.

В заключение авторы приносят благодарность С. Н. Журкову за интерес и внимание к работе.

Выводы

- Установлено, что экстинкция полосы поглощения 1894 см^{-1} является мерой кристалличности в полиэтилене различной степени ориентации.
- С помощью полосы поглощения 5782 см^{-1} , степени кристалличности и расположения относительно оси вытяжки кристаллитов вычислена молекулярная ориентация в неупорядоченных частях полиэтилена.
- Исследовано влияние на кристалличность ориентации сегментов макромолекул, находящихся в аморфных областях полиэтилена.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
13 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- М. В. Волькенштейн, В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
- И. И. Новак, В. И. Веттегрен, С. П. Петрова, Высокомолек. соед., Б9, 403, 1967.
- И. И. Новак, В. И. Веттегрен, Высокомолек. соед., 7, 1027, 1965.
- И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, Высокомолек. соед., Б10, 242, 1968.
- R. G. J. Miller, H. A. Willis, J. Polymer Sci., 8, 447, 1956.
- И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1645, 1963.
- M. G. Gubler, A. J. Kovacs, J. Polymer Sci., 34, 551, 1959.

8. T. Okada, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 5, A-2, 239, 1967.
9. A. Peterlin, H. Kihō, Polymer letters, 3, 157, 1967.
10. А. И. Китайгородский, Ю. В. Мюнх, Докл. АН СССР, 121, 115, 1958.
11. A. Turner-Jones, J. Polymer Sci., 62, 53, 1962.
12. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
13. S. Krimm, C. Liang, G. Sutherland, J. Chem. Phys., 25, 549, 1956.

MOLECULAR ORIENTATION AND ITS EFFECT
ON CRYSTALLINITY OF POLYETHYLENE

V. A. Suchkov, I. I. Novak

Summary

Molecular orientation in low and high pressure polyethylene has been determined by means of infrared spectroscopy. Basing on dichroism of 5782 cm^{-1} band characterizing absorption of all methylene groups, orientation and concentrations of crystallites, molecular orientation in amorphous regions have been calculated. Effects of orientation of macromolecular segments in the amorphous regions of polyethylene subjected to different deformations on the crystallinity have been studied.