

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ В МИКРОФИБРИЛЛАХ
И ПРОЧНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА*В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, И. И. Новак,
В. А. Сучков, М. Ш. Тухватуллина*

В настоящее время широко распространена точка зрения, согласно которой многие свойства полимеров, в частности, их прочностные характеристики, в значительной степени определяются надмолекулярной структурой. Поскольку эти материалы находят широкое практическое применение, выяснение этой взаимосвязи, особенно для волокон и пленок в ориентированном состоянии, приобретает большое значение.

На основании электронно-микроскопических и рентгенодифракционных данных, полученных в последние 10—15 лет, можно считать, что надмолекулярное строение ориентированных полимеров удовлетворительно описывается моделью Гесса [1]. Согласно этим данным, ориентированные кристаллические полимеры состоят из микрофибрил диаметром порядка 100 Å, вдоль оси которых чередуются кристаллические и аморфные участки, составляющие так называемый «большой период». Представляется важным выяснить, какие именно характеристики микрофибилиарной структуры определяют прочностные свойства ориентированных полимеров: играют ли существенную роль внешние параметры микрофибрил, например их диаметр, либо прочностные свойства определяются, в первую очередь, внутренним устройством аморфных областей, степенью ориентации молекул в аморфных участках.

С целью выяснения этих вопросов в настоящей работе было проведено методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии изучение микрофибилиарного строения и ориентации молекул в аморфных областях в ориентированных пленках полиэтилена низкого давления (ПЭНД), обладающих существенно различной механической прочностью.

Экспериментальная часть

Пленки ПЭНД, имеющие молекулярный вес 80 000, получали путем прессования из порошка толщиной 25—30 мк. Из свежесформованных пленок вырезали образцы шириной в 1 мм, которые подвергали затем ориентационной вытяжке при 102° до различных степеней удлинения. Вытяжку производили в условиях кратковременного воздействия высокой температуры. Максимальная вытяжка достигала 19—20 раз. Толщина пленок после ориентации составляла 5—10 мк.

Определение поперечных размеров микрофибрил, характерных для ориентированных пленок ПЭ, было проведено с помощью электронного микроскопа. Для приготовления электронно-микроскопических препаратов ориентированные пленки ПЭНД подвергали ультразвуковому диспергированию по методике [2]. Продукты дробления, высаженные на микросетку [3] и негативно контрастированные 4%-ным нейтральным водным раствором фосфорно-вольфрамовой кислоты, изучали затем в электронном микроскопе JEM-5У.

Степень ориентации макромолекулярных сегментов, находящихся в аморфных областях, определяли по ИК-спектрам поглощения ориентированных пленок ПЭНД на спектрометре ИКС-12 с микроприставкой ПМО-2, с призмами из стекла Ф-1 и кристалла NaCl. Спектры снимали в поляризованном свете. Оптическую плотность полос поглощения измеряли в максимуме от базовых линий. Экспериментальные значения оптических плотностей полос поглощения исправляли на сходимость пучка в микроприставке аналогично работе [4]. Для получения достаточной интенсивности полос поглощения образцы наматывали на специальную рамку так, чтобы их толщина составляла 200—300 мк. Для устранения отражения света слой смазывали вазелиновым маслом.

Определение прочности неориентированных и ориентированных образцов на разрыв проводили при температуре жидкого азота для предотвращения деформаций, имеющих место при более высоких температурах испытания.

Результаты и их обсуждение

Путем изменения условий кристаллизации были получены пленки ПЭ, обладающие в исходном неориентированном состоянии различной надмолекулярной структурой: образцы, имеющие мелкосферолитную структуру (рис. 1, а) и образцы с ламеллярной структурой, характеризующейся наличием крупных кристаллических образований (рис. 1, б). Эти образцы, обладающие различной исходной структурой, подвергали затем ориентационной вытяжке при одной и той же температуре до одинаковых степен-

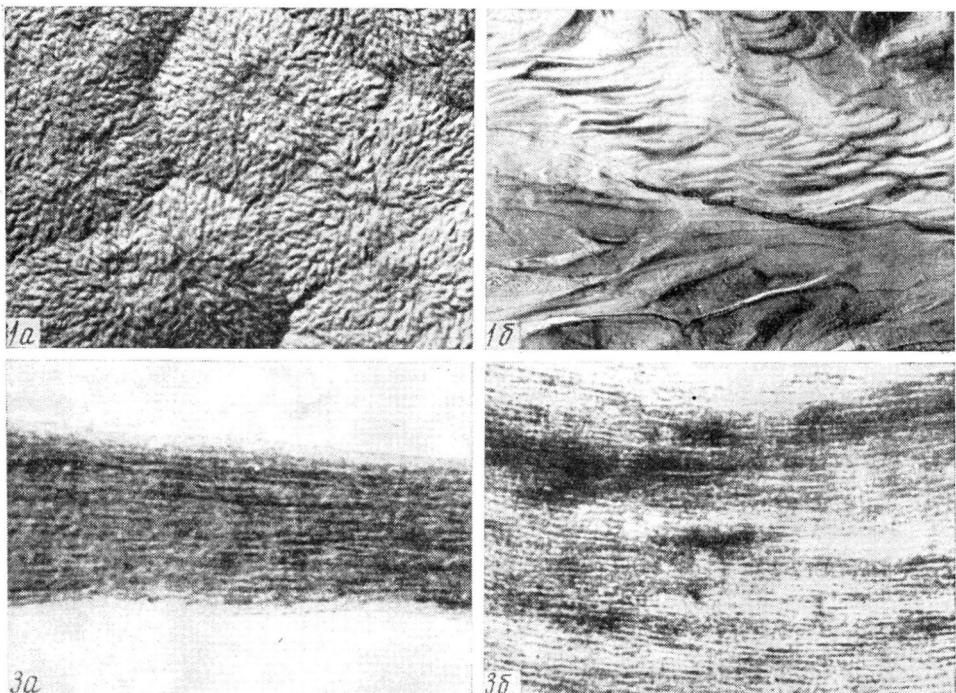


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии реплик с поверхности пленок ПЭНД, имеющих мелкосферолитную (а) и ламеллярную (б) структуры

Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии продуктов дробления вытянутых в 19 раз пленок ПЭНД, полученных при ориентации сферолитного (а) и ламеллярного (б) образцов

ней удлинения, после чего определяли их разрывную прочность в жидким азоте.

На рис. 2 показана зависимость прочности от степени вытяжки для образцов ПЭНД, полученных из исходных пленок с мелкосферолитной и ламеллярной структурой. Как видно, различие в механическом поведении их весьма существенно, и разрывная прочность образцов, полученных при ориентации мелкосферолитной пленки, в два раза выше прочности образцов, полученных из ламеллярной пленки при одинаковых степенях вытяжки, от 7- вплоть до 20-кратных.

Для ориентированных образцов, имеющих максимальную степень вытяжки, как для пленок с исходной мелкосферолитной, так и с ламеллярной структурой, было проведено электронно-микроскопическое изучение микрофибриллярного строения.

Как видно из рис. 3, в ориентированных пленках ПЭНД наблюдаются микрофибриллярные образования, поперечные размеры которых составляют примерно 80 Å. Кроме того, в пределах точности измерений не на-

блюдаются разницы в диаметрах микрофибрилл для ориентированных образцов ПЭНД, отличающихся в два раза прочностью на разрыв.

Известно [5], что образование микрофибриллярной структуры ориентированных полимеров начинается уже в момент прорастания шейки, причем микрофибриллы сразу же оказываются расположеными в направлении оси ориентации. Поскольку диаметры микрофибрил исследованных образцов не отличались друг от друга, а ориентация самих фибрил относительно оси растяжения остается практически постоянной, можно думать, что разница прочностных характеристик этих образцов обусловлена внутренним устройством самих микрофибрилл, в частности разной ориентацией сегментов макромолекул в аморфной фазе.

Для выяснения этого вопроса было проведено изучение ИК-спектров поглощения в исследуемых ориентированных и неориентированных пленках.

Известно [6], что степень ориентации молекулярных сегментов в аморфных участках ($\cos^2 \theta_a$) можно определить по формуле

$$\overline{\cos^2 \theta_a} = \frac{\overline{\cos^2 \theta} - \kappa}{1 - \kappa},$$

где κ — кристалличность образца; $\cos^2 \theta$ — средняя степень ориентации всех молекулярных сегментов, находящихся в образце. В той же работе [6] было установлено, что $\cos^2 \theta$ можно определить из соотношения

$$\cos^2 \theta = \frac{2 - R_{5782}}{2 + R_{5782}},$$

где R_{5782} — дихроизм полосы поглощения 5782 см^{-1} , которая является первым обертоном частоты валентного колебания 2925 см^{-1} CH_2 -групп.

Полоса 5782 см^{-1} представляет собой «стандартную» полосу, т. е. ее интенсивность не чувствительна ни к конформационным переходам, ни к величине κ . Степень кристалличности определяют по экстинкции полосы 1894 см^{-1} [6].

На рис. 4 показано изменение степени ориентации $\cos^2 \theta_a$ полимерных молекул в аморфных участках в зависимости от величины вытяжки λ образцов ПЭНД. Можно видеть, что по мере увеличения вытяжки образцов степень ориентации молекул в аморфных участках увеличивается линейно. Однако при одинаковой степени вытяжки в одних и тех же условиях ориентированные образцы, полученные из пленок с исходной ламеллярной структурой, во всем исследованном диапазоне удлинений обнаруживают более низкую ориентацию молекул в аморфных участках, чем образцы, полученные из пленок с исходной сферолитной структурой.

Ранее мы видели, что прочность ориентированных образцов из ламеллярной пленки также ниже прочности образцов из сферолитной пленки. Это дает основание утверждать, что прочностные свойства ориентированных образцов ПЭНД определяются степенью ориентации молекулярных сегментов в аморфной фазе, и подтверждает сделанное нами предположение о важной роли аморфных участков микрофибрилл в определении механических свойств ориентированных полимеров.

Кроме того, сравнение прочностных характеристик образцов, полученных из пленок с различной исходной надмолекулярной структурой, заставляет предполагать, что наличие в полимерах крупных хорошо организованных образований, такими являются ламелли, затрудняют процесс ориента-

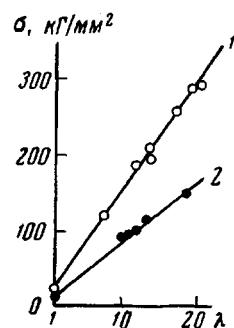


Рис. 2. Зависимость прочности σ пленок ПЭНД от степени вытяжки λ для образцов с мелкосферолитной (1) и ламеллярной (2) структурой

ции полимера. Существование довольно протяженных монокристаллических областей не позволяет получить высокую степень ориентации молекул в аморфной фазе, что и приводит к снижению прочности этих образцов. Более высокие степени ориентации сегментов макромолекул в аморфной фазе дают образцы ПЭНД, имеющие в исходном неориентированном состоянии сферолитную структуру.

Детальные причины этого явления пока неясны и требуют постановки новых опытов. Тем не менее следует отметить, что даже в образцах с исходной мелкокристаллической структурой значения $\cos^2 \theta_a$ невелики и достигают в пределе лишь 0,6. Это обстоятельство показывает, что, по-видимому, имеются еще дополнительные возможности для дальнейшего повышения прочности полиэтилена при помощи ориентационной вытяжки. Если построить зависимость $\sigma = f(\cos^2 \theta_a)$ (рис. 5), то оказывается, что экспериментальные точки для обоих типов пленок удовлетворительно ложатся на одну прямую. Экстраполяция этой зависимости к значениям $\cos^2 \theta_a = 1$ позволяет оценить прочность при температуре жидкого азота образца полиэтилена с полностью ориентированными молекулами. Как видно из рис. 5, эта величина составляет приблизительно 720 кГ/мм^2 . Известно, что прочность одиночной цепо-

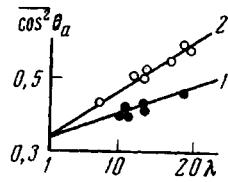


Рис. 4

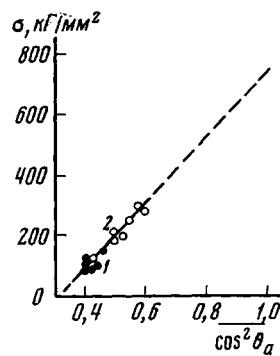


Рис. 5

Рис. 4. Изменение степени ориентации $\cos^2 \theta_a$ полимерных молекул в аморфных участках в зависимости от степени вытяжки λ образцов ПЭНД с мелкосферолитной (1) и ламеллярной структурой (2)

Рис. 5. Зависимость прочности пленок ПЭНД от степени ориентации $\cos^2 \theta_a$ сегментов полимерных молекул в аморфных участках. Обозначения те же, что и на рис. 4

чечной молекулы полиэтилена, теоретически оцененная разными авторами [7], колебается от 1500 до 2000 kG/mm^2 . Разница между теоретическими значениями прочности и величиной, полученной из экстраполяции экспериментальной зависимости $\sigma = f(\cos^2 \theta_a)$ может быть объяснена рядом причин. Возможно, что количество молекул в аморфных областях микроФибрилл меньше, чем в кристаллитах, т. е., что не все молекулы являются проходными. Кроме того, не исключено, что при ориентации полимерных материалов одновременно идет также процесс разрушения пленок или волокон, приводящий к образованию субмикроскопических трещин. Это обстоятельство может также снижать экспериментально наблюдаемые значения прочности ориентированных образцов. Тем не менее, даже значение предельной разрывной прочности около 700 кГ/мм^2 , полученное при экстраполяции экспериментальных данных, делает необходимым дальнейшие поиски путей упрочнения полиэтиленовых волокон и пленок путем ориентационной вытяжки.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Н. Журкову за интерес к работе и обсуждение полученных результатов.

Выводы

1. Проведено электронно-микроскопическое и ИК-спектроскопическое изучение ориентированных пленок полиэтилена, полученных ориентационной вытяжкой из образцов с различной исходной надмолекулярной структурой.

2. Обнаружено, что прочность образцов, полученных из пленок с мелкосферолитной структурой почти в два раза превышает прочность пленок, вытянутых во столько же раз и при тех же условиях из пленок с исходной ламеллярной структурой.

3. Методом электронной микроскопии показано, что в ориентированном состоянии все исследованные образцы имеют микрофибриллярную структуру; толщина микрофибрill в пределах точности измерений одинакова для разно прочных образцов. При помощи ИК-спектров поглощения показано, что разница в прочностных свойствах исследованных пленок обусловлена различной степенью ориентации полимерных молекул в аморфных участках микрофибрill.

Физико-технический институт
АН СССР им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
29 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, Chimie et industrie, **80**, 129, 1958.
2. В. А. Марихин, Диссертация, 1965.
3. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Цитология, **12**, 409, 1970.
4. В. И. Ветегрень, И. И. Новак, Оптика и спектроскопия, **14**, 545, 1963.
5. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слупкер, Высокомолек. соед., **7**, 1041, 1965.
6. В. А. Сучков, И. И. Новак, Высокомолек. соед., **A11**, 2753, 1969.
7. К. Е. Перепелкин, Механика полимеров, 1966, 845.

MOLECULAR ORIENTATION IN MICROFIBRILLS AND STRENGTH OF ORIENTED POLYETHYLENE

*V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova, I. I. Novak,
V. A. Suchkov, M. Sh. Tukhvatullina*

Summary

Oriented polyethylene films prepared by orientational stretching of samples with various initial supermolecular structures have been studied by electron microscopy and IR-spectroscopy. The tensile strength of these films has been also measured at the temperature of liquid nitrogen. It has been found that the strength of the samples prepared from the films with small-spherulite structures is nearby twice as high as that of the similarly prepared samples from the films with initial lamellar structure. It has been also shown by means of electron microscopy that in the oriented state all the samples studied have a microfibrillar structure. The samples with different strength contain microfibrils of the same thickness within the accuracy of the measurement. An analysis of the IR-absorption spectra has shown the difference in the strength of the films studied to be caused by different degree of orientation of macromolecules in amorphous regions of microfibrils.
