

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1975

УДК 620.183:541.64

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

**В. И. Веттегренъ, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова,
А. Чмель**

Методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, малоугловой дифракции света проведено исследование строения надмолекулярных образований в поверхностном слое $\sim 1 \text{ мкм}$ и во внутренних областях пленок линейного ПЭ. Изменение структуры пленок достигалось вариацией в широком диапазоне температуры кристаллизации расплава. Обнаружено, что характер надмолекулярных образований в объеме и на поверхности одинаков. Однако наблюдается существенное различие во внутреннем строении элементарных надмолекулярных образований. Установлено, что ориентация кристаллитов на поверхности и в объеме различна и аморфные области в поверхностном слое обладают повышенной концентрацией «изогнутых» полимерных молекул, имеющих большое число дефектов химического строения.

В последнее время появился ряд работ, в которых указывается на отличие строения поверхности полимеров от объема. Так, в [1, 2] было установлено, что модуль упругости и диэлектрическая релаксация в тонком поверхностном слое отличны от объемных. В [3] показано, что среднечисленный молекулярный вес в поверхностном слое на порядок ниже, чем в объеме. Однако существует давно установившееся мнение, что надмолекулярная структура поверхности и объема одинакова. Например, в работе [4] с помощью электронной микроскопии изучались параметры надмолекулярной структуры на поверхности образца и поверхности скола, показано их совпадение. В работах [5, 6] методом электронной микроскопии и малоуглового рассеяния изучена надмолекулярная организация ПЭ. Результаты исследований совпадают.

Цель данной работы — изучение строения ПЭ на поверхности и в объеме полимера. Предполагалось определить как внешние параметры надмолекулярной организации (размеры и форма сферолитов и т. п.), так и их тонкое внутреннее строение.

Исследовали пленки ПЭ низкого давления $M=80\,000$. Образцы готовили из расплава порошка под давлением и высокой температуре в течение 20 мин. Пленки подвергали закалке при -95° или кристаллизации при 123° . Чтобы уменьшить окислительную деструкцию из-за длительного времени кристаллизации (6–7 час.), последнюю проводили в вакууме 10^{-2} тор .

Для изучения надмолекулярной структуры поверхности использовали метод реплик [7]. Реплики исследовали на электронном микроскопе JEM-5V. Надмолекулярную структуру в объеме изучали малоугловым рассеянием поляризованного света на микроскопе МБИ-6. Ориентацию, конформационное и химическое строение молекул, входящих в состав надмолекулярных образований на поверхности, изучали методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в ИК-области*. Те же характеристики для объема были получены из данных ИК-спектроскопии пропускания. Спектры записывали на решеточном спектрофотометре DS-403G в поляризованном свете. Для получения спектров нарушенного отражения использовали приставку НПВО-1 с призмой из материала КРС5.

* Глубина проникновения света в образец в методе НПВО в нашем случае составляла $\sim 1 \text{ мкм}$.

Исходной величиной для определения концентрации поглощающих группировок с ИК-спектров служит коэффициент поглощения $\alpha = kc$ (где k – мольный коэффициент поглощения). Из спектров пропускания α находили по закону Ламберта – Бера $\ln \frac{I_0}{I} = \alpha d$, где d – толщина образца; I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего через образец света соответственно. Из спектров НПВО α вычисляли методом Крамерса – Кронига [8]. Расчеты выполняли на ЭВМ БЭСМ-4.

Надмолекулярная организация. На микрофотографиях реплик с поверхности пленок ПЭ (рис. 1) видно, что после закалки при температуре -95° наблюдается мелкосферолитная структура с четкими границами и размерами сферолитов $\sim 3 \text{ мкм}$. Наоборот, после кристаллизации при 123° сфе-

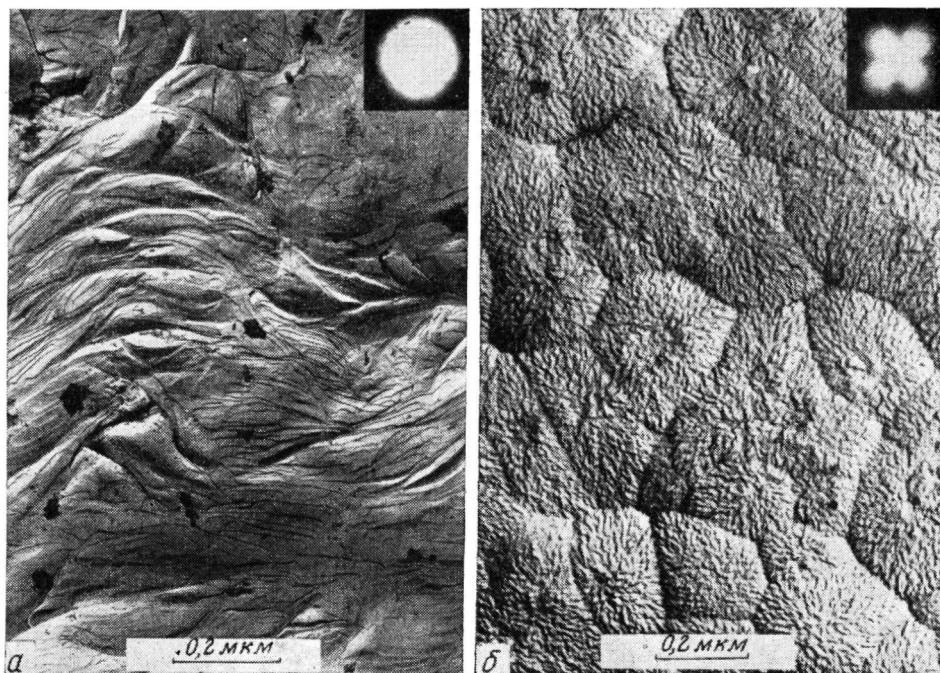


Рис. 1. Микрофотографии реплик и картины малоуглового рассеяния поляризованного света пленок ПЭ, закристаллизованных при 123° (a) и -95° (b)

ролиты отсутствуют и наблюдается хорошо развитая ламелярная структура. Светодифракционные картины, характеризующие строение ПЭ в объеме, приведены в правом верхнем углу микрофотографий. Для пленки, закристаллизованной при низкой температуре, в светодифракционной картине наблюдается четырехлистник, характерный для рассеяния от сферолитов. По угловому расположению рефлексов определен размер сферолитов в объеме, который оказался таким же, как и на поверхности (3 мкм), т. е. как для поверхности, так и для внутренних областей характерно наличие сферолитов одинакового размера. Точно так же в пленках, закристаллизованных при высокой температуре и имеющих ламелярную структуру на поверхности, в светодифракционной картине наблюдается диффузный круг рассеяния, свидетельствующий об отсутствии сферолитов в объеме. Таким образом, характер надмолекулярной организации ПЭ в объеме и на поверхности совпадает.

Хорошо известно, что надмолекулярные образования данного уровня организации (ламели, сферолиты) имеют более тонкое строение и состоят из взаимосвязанных аморфных и кристаллических областей. Методом ИК-спектроскопии можно получить информацию о строении этих областей.

Структура кристаллических областей. В ИК-спектре ПЭ в области 1300–1600 см^{-1} (рис. 2) расположены две интенсивные полосы с частотами максимумов при 1462 и 1474 см^{-1} . Согласно [9], они возникают вследствие расщепления полосы при 1464 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям групп CH_2 в кристаллических областях ПЭ. Для неориентированного полимера интенсивность полосы при 1462 см^{-1} всегда больше, чем для полосы при 1474 см^{-1} . Такое положение наблюдается для исследованных образцов в спектрах НПВО. Следовательно, кристаллиты в поверх-

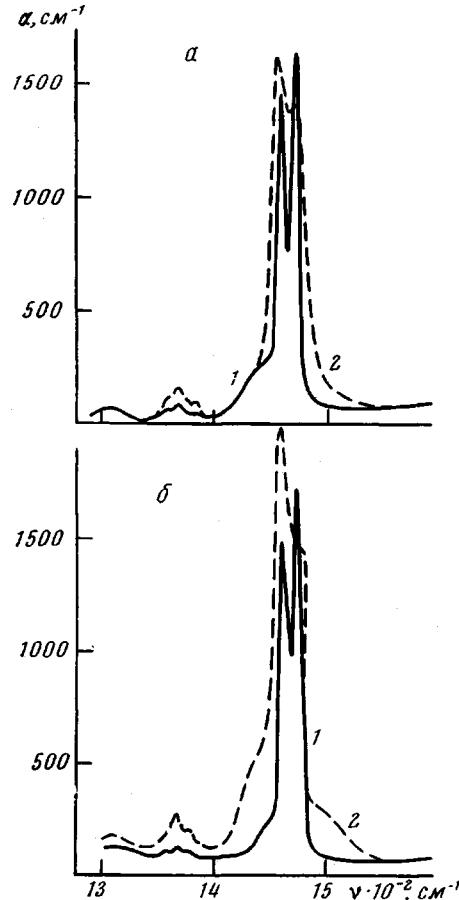


Рис. 2. Спектр поглощения ПЭ, найденный из спектров пропускания (1) и НПВО (2) для пленок с мелкосферолитной (а) и ламелярной структурами (б)

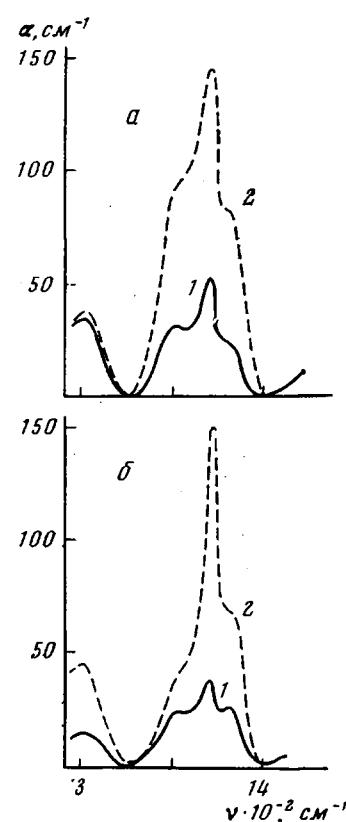


Рис. 3. Поглощение ИК-света в области частот, соответствующих «изогнутым» конформациям молекул ПЭ:

1 — найдено из спектров пропускания и 2 — из спектров НПВО для пленок с мелкосферолитной (а) и ламелярной структурами (б)

ностном слое неориентированы. Наоборот, в спектрах пропускания интенсивность полосы при 1474 см^{-1} больше, чем для 1462 см^{-1} . Согласно [9], это показывает, что в объеме ось *a* кристаллитов направлена параллельно, а ось *b* — перпендикулярно поверхности пленки. Таким образом, кристаллиты на поверхности и в объеме пленок, полученных прессованием, ориентированы различным образом.

Конформационное строение аморфных областей. В спектрах ПЭ в области 1300–1400 см^{-1} присутствуют полосы поглощения (рис. 3), соответствующие, согласно [9], «изогнутым» участкам полимерных молекул, которые построены чередованием транс-гос-изомеров. Видно, что интен-

сивность полос для тонкого поверхностного слоя в 2—4 раза больше, чем для объема, независимо от способа получения образца. Следовательно, число «изогнутых» участков в поверхностном слое ПЭ значительно больше, чем во внутренних областях. Уменьшение температуры кристаллизации привело лишь к увеличению поглощения полосы при 1355 см^{-1} в два раза, что означает увеличение относительного числа участков, состоящих из последовательности гош-гош-изомеров.

Химическое строение полимерных молекул в аморфных областях. В ИК-спектрах ПЭ существует большое число полос, отвечающих различным нарушениям химического строения макромолекул полимеров. С помощью ряда этих полос была определена концентрация химических группировок, соответствующих нарушениям строения, для объема и поверхности (таблица). Методика измерений подробно описана в [3]. Оказалось, что число таких группировок на поверхности значительно превосходит их количество в объеме. Согласно [10], такие группировки из-за стерических препятствий располагаются главным образом в аморфных областях. Следовательно, аморфные области ПЭ обладают повышенной концентрацией молекул с дефектами химического строения.

Таким образом, отличие поверхностного слоя от объема обусловлено строением молекул, расположенных в аморфных областях. Последние обладают повышенной концентрацией «изогнутых» макромолекул, имеющих большое число дефектов химического строения. В свою очередь несовершенство строения молекул должно приводить к нерегулярности строения аморфных областей.

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

Концентрация химических группировок,
соответствующих нарушениям химическо-
го строения ПЭ

Группа	$\text{с} \cdot 10^{19}, \text{ см}^{-3}$			
	для пленок с ламеллярной структурой		для пленок с мелкосферолитной структурой	
	в объеме	на поверхности	в объеме	на поверхности
$\text{R}-\text{CH}_3$	4	7	4	7
$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{ }}}-\text{O}-\text{R}_2$	6	39	3	19
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{ }}}-\text{OH}$	—	2	—	1

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. П. К. Царев, Ю. С. Липатов, Сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова Думка», 1972.
2. П. К. Царев, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 282, 1970.
3. В. И. Веттегрен, И. И. Новак, А. Е. Чмель, Высокомолек. соед., A15, 1909, 1973.
4. F. R. Anderson, J. Appl. Phys., 35, 35, 1964.
5. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, М. Ш. Тухватуллина, Механика полимеров, 1972, 963.
6. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, В. А. Сучков, М. Ш. Тухватуллина, И. И. Новак, J. Polymer Sci., C 38, 195, 1972.
7. В. А. Марихин, Заводск. лаб., 29, 973, 1963.
8. A. E. Tshmel, V. I. Vettegren, Spectrochim. acta, A29, 1681, 1973.
9. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
10. K. Veberreiter, H. J. Orthmann, Kolloid-Z., 132, 61, 1953.