

13. М. М. Котон, Л. А. Шибаев, Ю. Н. Сазанов, Н. Р. Прокопчук, Т. А. Антонова, Докл. АН СССР, 234, 1336, 1977.
14. А. В. Сидорович, Ю. Г. Баклагина, Ю. С. Надежин, Высокомолек. соед., Б18, 333, 1976.
15. Л. Н. Коржавин, Ю. Г. Баклагина, А. В. Сидорович, Т. М. Бирштейн, М. М. Котон, Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, Калинин, секция I, 1977, стр. 117.

УДК 541.64:539(2+3)

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ РАСТЯГИВАЮЩЕЙ НАГРУЗКИ

Гафуров У. Г.

В работе [1] было отмечено появление в напряженном полиэтилене с исходной орторомбической упаковкой макромолекул в кристаллитах новых рентгеновских рефлексов, которые авторы отнесли к кристаллитам с моноклинной упаковкой. Процесс перестройки носил обратимый характер. В то же время в недавно опубликованной работе [2] был обнаружен, в результате совместного действия высокого давления и деформации сдвига, переход части кристаллитов из орторомбической в триклиновую упаковку. Подобные перестройки были обнаружены и раньше в работе [3]. В этих работах к триклиновой упаковке относили инфракрасное поглощение при 716 см^{-1} . Спектроскопические изменения и соответственно полиморфный переход были необратимыми и восстанавливались после отжига.

В данной работе ставили задачу изучения характера изменений молекулярной структуры кристаллических частей ориентированного полимера на примере полиэтилена под влиянием растягивающей нагрузки и связи этих изменений с другими молекулярными перестройками и деформационным поведением полимера.

Исследование проводили методом ИК-спектроскопии с помощью полос поглощения 720 и 730 см^{-1} . Как известно [4], эти полосы отвечают маятниковым колебаниям метиленовых группировок в кристаллических частях полиэтилена с молекулами в плоской *trans*-конформации и чувствительны к межмолекулярному взаимодействию и конформационному состоянию макромолекул [4, 5].

Опыты проводили с помощью инфракрасных спектрометров UR-20 и DS-403-G*. Запись спектров осуществляли на спектрометре UR-20 с 4-й, а DS-403-G со 2-й и 4-й щелевыми программами. Спектральная ширина щели в области 700 см^{-1} для прибора UR-20 была $\sim 2 \text{ см}^{-1}$, а DS-403-G $1\text{--}1.5 \text{ см}^{-1}$. Точность измерения интенсивности составляла $\sim 3\%$. Воспроизводимость спектра при одинаковых значениях нагрузки и времени нагружения находилась в пределах ошибок измерений. В качестве образцов служили высокоориентированные пленки линейного полиэтилена. Нагружение образцов производили с помощью модифицированного приспособления [6], позволяющего сохранять постоянную нагрузку на образец во время записи спектра. Спектроскопические измерения при различных температурах проводили с использованием температурной кюветы, описание которой приводится в работе [7]. Спектры снимали как в поляризованном, так и в неполяризованном излучении.

Под влиянием растягивающего напряжения (рис. 1) происходит уменьшение интенсивности полос с изменением соотношения в пользу поглощения при 720 см^{-1} . Кроме того, при повышенных нагрузках имеет место некоторое смещение максимума полосы 730 см^{-1} в длинноволновую область и проявляется структура полос. В спектре нагруженного полимера проявляются компоненты при 729 , 731 и 717 см^{-1} . Эти изменения спектра

* Измерения на приборе DS-403-G проведены автором в ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР.

при разгружении образцов были в основном обратимыми. Интересно обратить внимание на то, что убывание интенсивности и смещение полос происходят не монотонно с ростом растягивающего напряжения, а наибольшие изменения в спектре для исследованного полимера проявляются при значениях нагрузки выше $\sim 20 \text{ кГ/мм}^2$. В качестве иллюстрации на рис. 2 (кривая 1) приводится изменение интенсивности полосы 730 см^{-1} в зависимости от величины растягивающего напряжения.

Основная часть начальной деформации высокоориентированно-

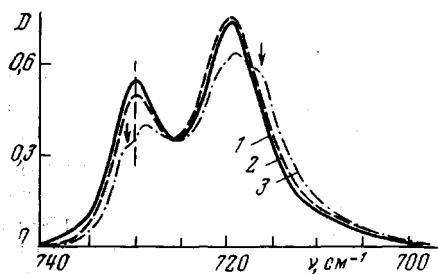


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектр полиэтилена в области $700\text{--}740 \text{ см}^{-1}$ при растягивающей нагрузке: 1 — ненагруженный образец, 2 — ~ 12 , 3 — $\sim 30 \text{ кГ/мм}^2$; D — оптическая плотность, перпендикулярная компонента. Спектр снят при комнатной температуре

Рис. 2. Изменения интенсивности полосы 730 см^{-1} (1), соотношения интенсивностей полос 720 и 730 см^{-1} (2), интенсивности полосы 1370 см^{-1} , пропорциональной концентрации изомеров в гош-конформациях (3) и относительного удлинения образцов (4) с ростом растягивающего усилия

го кристаллического полимера происходит за счет растяжения неупорядоченных аморфных прослоек путем конформационных гош- \rightarrow транс-переходов [8] (рис. 2, кривые 3, 4 и рис. 3). Как видно из рис. 2, изменение соотношения интенсивностей полос 720 и 730 см^{-1} по мере роста нагрузки коррелирует с убыванием содержания свернутых изомеров. Выпрямившиеся участки макромолекул различной длины в аморфных микрообластях вносят вклад в поглощение в области $725\text{--}720 \text{ см}^{-1}$ [5], чем в основном и объясняется наблюдаемый эффект. Но, как можно заметить, если конформационные перестройки в большей степени протекают в начальной стадии растяжения, то убывание интенсивности полосы 730 см^{-1} более ускоренно происходит при повышенных нагрузках (для нашего образца с $\sim 20 \text{ кГ/мм}^2$). Так что это убывание является следствием главным образом иных, чем изомерные переходы, структурных изменений.

Если появление плеча при 717 см^{-1} , согласно работам [2, 3], можно отнести к полиморфному переходу части кристаллитов из орторомбической в триклиническую или моноклиническую модификации, то другие отмеченные нами спектроскопические изменения при растяжении полимера мы объясняем следующим образом.

Поскольку, как уже отмечалось, исследуемые полосы поглощения чувствительны к межмолекулярному взаимодействию, конформационному состоянию макромолекул и упаковке кристаллитов, то естественно было предположить, что спектроскопические эффекты являются результатом вариации под влиянием нагрузки именно этих параметров. Участки цепей в кристаллитах полимера уже имеют плоскую транс-конформацию, и на-

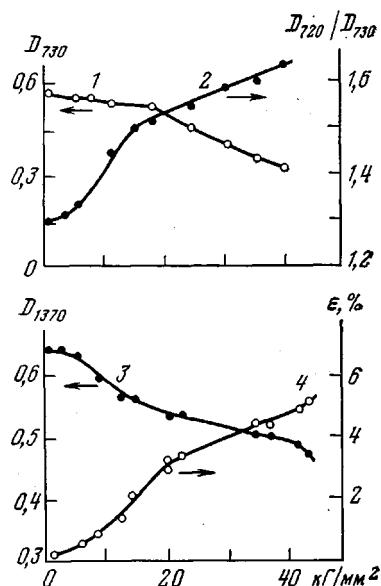


Рис. 2

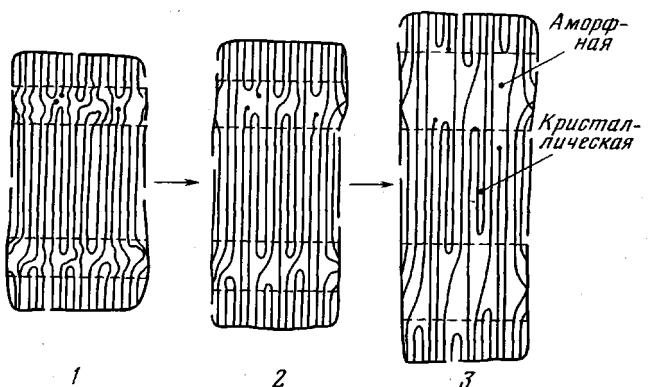


Рис. 3. Схема фрагмента сечения микрофибриллы ориентированного кристаллического полимера:

1 — до растяжения; 2 — после кооперативных конформационных переходов; 3 — проявление сдвиговых трансляций макромолекул

блюдаемые изменения спектра, более вероятно, объясняются вариацией межмолекулярного взаимодействия и упаковки.

Известно, что с повышением температуры из-за ангармоничности тепловых колебаний происходит расширение кристаллитов, растет амплитуда крутильных и других колебаний, увеличивается расстояние и изменяется ориентация между взаимодействующими группировками соседних макромолекул и это приводит к ослаблению взаимодействия между ними. Для сравнения мы изучили влияние температуры на исследуемые полосы поглощения. С ростом температуры заметно убывает интенсивность полос и полоса 730 см^{-1} смещается в сторону длинных волн (рис. 4). Вклад в убывание интенсивности при повышении температуры может быть от уменьшения при этом степени кристалличности полимера, но кристаллиты высококристаллического и особенно высоко-коориентированного линейного полиэтилена плавятся в узком интервале температур. Так что до начала плавления кристаллических частей убывание интенсивности полос происходит большей частью за счет ослабления межмолекулярных взаимодействий, изменения конфигурации и нарушения упаковки цепей в результате тепловых движений. Интенсивность «кристаллических» полос более чем их частота чувствительна к вариации межмолекулярной связи..

Подобное влияние температуры и растягивающей нагрузки на полосы поглощения свидетельствует о том, что убывание интенсивности полос и смещение полосы 730 см^{-1} в длинноволновую сторону при растяжении полимера являются в основном результатом ослабления межмолекулярного взаимодействия и нарушения упаковки в кристаллитах.

Известно, что ориентированный кристаллический полимер состоит из микрофибрилл, в которых чередуются кристаллические и менее упорядоченные аморфные области. В аморфных областях реализуются различные поворотные изомеры, концы цепей. Макромолекулярные участки в них ориентированы в различных направлениях и имеют различную длину. Нагрузка от одной молекулы к другой передается через межмолекулярные мостики. Как следствие этого происходит неравномерная деформация межмолекулярных связей и валентных углов, проявляются сдвиговые транс-

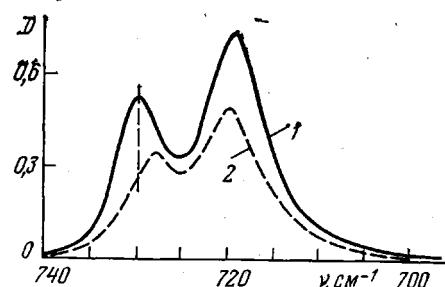


Рис. 4. ИК-спектр полиэтилена в области $700-740 \text{ см}^{-1}$ при 20° (1) и 85° (2)

ляции как целых слоев групп цепей, так и отдельных участков макромолекул, перемещение молекулярных складок в глубь кристаллитов (рис. 3). Именно этими эффектами, нарушающими в кристаллитах трехмерную упорядоченность по всей видимости, и объясняется уменьшение размеров областей когерентного рассеяния рентгеновых лучей при растяжении полимера, отмеченное в работе [9].

Относительный сдвиг или поворот молекулярных группировок приводит к увеличению расстояния и изменению ориентации и соответственно к ослаблению межмолекулярного взаимодействия между ними. Дискретные кооперативные трансляции, сдвиги, азимутальные повороты участков цепей и слоев относительно друг друга, связанные с периодичностью кристаллической решетки, ведут к изменению модификации кристаллитов [10, 11]. Для проявления кооперативных сдвигов и перестроек критическим путем требуются определенные значения сдвиговых напряжений, зависящих от суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия и подвижности молекулярных звеньев. Наличие широкого интервала нагрузок, при которых происходят структурные перестройки, помимо всего прочего является следствием дисперсности структуры и неравномерности распределения сдвиговых усилий по микрообластям полимера.

Кристаллы, в которых произошла деформация сдвига с ослаблением межмолекулярных связей и нарушением упаковки, в среднем дают вклад в поглощение с максимумом при $\sim 729 \text{ см}^{-1}$. Слабо или относительно равномерно нагруженные кристаллы дают вклад в поглощение при 731 см^{-1} . Часть кристаллитов в результате сдвиговых деформаций переходит в триклиническую или моноклинную модификацию, поэтому в спектре, по мнению авторов [2, 3], появляется полоса поглощения 717 см^{-1} . То, что, по данным работы [2], структурные изменения совершаются при совместном действии давления и деформации сдвига, подтверждает, по-видимому, сдвиговой характер полиморфных переходов при механическом воздействии на полимер. Но в отличие от указанного воздействия при растяжении молекулярные перестройки были в основном обратимыми.

Видимо, в результате совместного действия давления и деформации сдвига возникают внутренние напряжения, которые кроме энергетического барьера способствуют сохранению метастабильных модификаций. Внутренние напряжения появляются вследствие стерических эффектов, молекулярных дислокаций и энтропийных сил. Как следствие этого до определенных температур упорядоченные кооперативные межмолекулярные связи в низкоэнергетических стабильных кристаллатах препятствуют релаксации внутренних напряжений и способствуют сохранению части кристаллитов в метастабильном состоянии. При отжиге полимера эти напряжения релаксируют и структурные изменения в основном восстанавливаются.

Следует также отметить, что форма и интенсивность полос изменялись в зависимости от времени действия нагрузки, что связано с течением, разрывом химических связей и релаксацией локальных напряжений.

Институт ядерной физики
АН Узб ССР

Поступила в редакцию
13 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. R. Walter, F. P. Reading, J. Polymer Sci., 21, 557, 1956.
2. B. A. Жорин, Ю. В. Киссин, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 232, 118, 1977.
3. Y. Kikuchi, S. Krimm, J. Macromolec. Sci., B4, 461, 1970.
4. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
5. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
6. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 29, 994, 1963.
7. У. Г. Гафуров, Механика полимеров, 1971, 649.
8. У. Г. Гафуров, И. И. Новак, Механика полимеров, 1973, 584.
9. М. Шерматов, П. М. Паходов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Механика полимеров, 1976, 516.
10. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.
11. У. Г. Гафуров, Докл. АН УзССР, 1977, № 6, 31.