

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. А. Марихин, А. И. Валтонен, В. М. Золотарев,
А. В. Мирза, Л. П. Мясникова, А. Е. Чмель

**ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА,
ЗАКРИСТАЛИЗОВАННОГО ПРИ ПЕРЕМЕШИВАНИИ
РАСТВОРА**

ПЭ-нити, приготовляемые из перемешиваемого слабоконцентрированного раствора, представляют собой фибриллярные кристаллы, обрамленные более короткими складчатыми кристаллитами. Предел прочности таких нитей ~ 3 ГПа. Методом рентгеновской дифракции определено, что распределение кристаллитов по длинам (в проекции на ось нити) имеет два максимума (330 и 200 Å), соответствующие вкладу центральных фибриллярных кристаллов и боковых образований. По частотам длинноволновых акустических колебаний в спектре комбинационного рассеяния найдено распределение по длинам выпрямленных *транс*-последовательностей, оказавшееся, как и распределение кристаллитов, бимодальным с максимумами при 370 и 235 Å. С помощью ИК-спектроскопии НПВО и пропускания определена молекулярная ориентация в кристаллитах и аморфных прослойках. Высокая ориентация цепей в объеме падает до почти хаотической в поверхностном слое толщиной 1–2 мкм.

Развитая Пеннингсом [1] методика кристаллизации ПЭ из перемешиваемого слабоконцентрированного раствора (техника поверхностного роста — ТПР) позволяет получать пленочные нити с модулем упругости 50–100 ГПа и пределом прочности ~ 3 ГПа, что близко к теоретическим значениям этих величин. Структура нитей получила название «шиш-кебабной» и характеризуется наличием центрального стержня, образованного распрямленными сегментами молекул, и боковых складчатых кристаллов, в которых кристаллизуется оставшаяся свободная часть молекул, не вошедших в центральный стержень. Детали объемной укладки, а также количественные параметры пространственного расположения шиш-кебабных образований остаются не до конца ясными, несмотря на большое количество работ, посвященных структуре образцов ПЭ, приготовленных с помощью ТПР [1–8]. В частности, нет полной определенности по вопросу о строении центрального стержня. Первоначально стержень считали состоящим из молекул, целиком построенных из *транс*-конформеров, т. е. образующих кристаллы с выпрямленными цепями. Позднее была предложена модель стержня как совокупности пучкообразных фибриллярных кристаллов конечной длины, соединенных ориентированными аморфными областями, подобными бахромчатой мицелле. Такое представление о центральном стержне сформулировано на основе данных по его термическому поведению (усадке нити при нагревании), которое было интерпретировано как последовательное плавление увеличивающихся по длине кристаллитов [9].

Из данных по термической усадке было рассчитано распределение кристаллитов по длинам (РКД). Однако расчет в этом случае не является обработкой прямых результатов опыта и косвенно отражает то, что заложено в модели. В то же время существуют непосредственные методы измерений РКД. Во-первых, это — рентгеновская дифракция, позволяющая извлечь данные по РКД из анализа профилей рефлексов, соответствующих отражению от плоскостей, нормальных к направлению молекулярных цепей в элементарной ячейке. Во-вторых, метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) (измерение частот длинноволновых

акустических мод) дает информацию не только о протяженности распрямленных участков молекул, входящих в трехмерные области когерентного рассеяния (кристаллиты), но и о полной длине сегмента молекулы, находящейся в состоянии *транс*-зигзага, вне зависимости от того, входит он в кристаллит или проходит через неупорядоченную область, отделяющую один кристаллит от другого.

Кроме неопределенности в тонком строении центрального стержня шиш-кебабной структуры, отсутствуют данные об объемной гомогенности пленочных нитей. Неизвестно, насколько структура на поверхности шиш-кебабных нитей соответствует объемной надмолекулярной организации.

Цель настоящей работы — изучение тонкой структуры нитей ПЭ, полученных по методу ТПР, с помощью рентгеноструктурного анализа и методами колебательной спектроскопии.

Исследования проводили на пленочных нитях ПЭ марки 6UR₄₁₂ ($M \approx 1,5 \cdot 10^6$) толщиной 120 и шириной 250 мкм, полученных в Институте химии полимеров (Teltow-Seehof, ГДР) методом ТПР из 0,5%-ного раствора полимера в ксиоле при 111,5°.

Рентгеновская дифракция. Фоторентгенограммы получали в больших и малых углах. В больших углах применяли дырочную коллимацию, а при малых — точечную коллимацию путем установки двух коллиматоров Кратки в скрещенном положении. В больших углах снимали однослойные, а в малых — многослойные образцы с общей толщиной 0,5 мм. Последние использовали для записи меридиональных рентгенодифракционных профилей [002] на совмещенной с ЭВМ установке ДРОН-2 на излучении $\text{Cu}K\alpha$, монохроматизированном с помощью кварцевого изогнутого монохроматора. Из фурье-анализа рентгеновских пиков [10] рассчитывали функции РКД.

На малоугловых рентгенограммах (рис. 1, б, в) хорошо видны каплеобразные меридиональные рефлексы, свидетельствующие о наличии периодически чередующихся, протяженных в направлении, перпендикулярном оси ориентации нити, областей с повышенной электронной плотностью. Период чередования L_1 этих областей составляет ~ 560 Å. Наряду с этим имеются также гораздо менее интенсивные и труднорегистрируемые штриховые рефлексы (рис. 1, в) с периодичностью $L_2 \sim 600$ Å, показанные на схеме (рис. 1, г). Значительная азимутальная протяженность этих рефлексов означает, что они обусловлены чередованием плотности упаковки молекул вдоль очень узких образований (очевидно, в стержне). Чтобы зарегистрировать и интенсивные каплеобразные, и штриховые малоугловые рефлексы в оптимальных условиях съемки и сделать возможным дальнейшее фотометрирование рентгенограмм для расчета точных значений периодичности L_1 и L_2 , съемку в малых углах проводили как с обычной дырчатой коллимацией (рис. 1, в), так и с коллимацией, осуществляемой двумя скрещенными коллиматорами Кратки (рис. 1, б). По первым рентгенограммам рассчитывали периодичность, приводящую к появлению штриховых рефлексов, по вторым — каплеобразных.

Большеугловые рентгенограммы (рис. 1, а) указывают на ориентацию молекулярных цепей относительно оси нити ($\sim 8^\circ$), причем проглядывается как бы наложение рефлексов от образований двух типов с существенно различной ориентацией.

Спектроскопия КР. Спектры КР, возбуждаемые линией 488 нм Ar^+ -лазера ЛГН503, записаны на тройном монохроматоре «Ramatog 5», снабженном охлаждаемым фотоэлектронным усилителем RCA-C31034 и системой счета фотонов.

Протяженность выпрямленных цепей L определяли по частоте $\Delta\nu_L$ длинноволновых акустических мод в спектре КР с помощью соотношения

$$\Delta\nu_L = (2cL)^{-1}(E/\rho)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Здесь c — скорость света, E — модуль упругости цепи (принято $E = 370$ ГПа [11]), ρ — плотность кристаллической области, а функцию распределения выпрямленных цепей по длинам $f(L)$ вычисляли с учетом коррекции на Больцмановскую заселенность колебательных уровней

$$f(L) \propto [1 - \exp(-hc\Delta\nu_L/kT)] \Delta\nu_L^2 I, \quad (2)$$

где h , k — постоянные Планка и Больцмана, T — абсолютная температура, I — интенсивность сигнала КР на частоте $\Delta\nu_L$ (в относительных единицах).

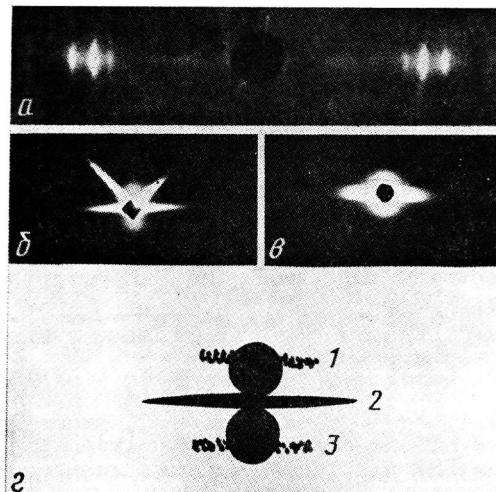


Рис. 1. Большеугловая (*а*) и малоугловые (*б*, *в*) фоторентгенограммы шиш-кебабной нити ПЭ, полученные на установке со скрещенными коллиматорами Кратки (*б*) и с дырочной коллимацией (*в*); схема *г* поясняет малоугловую картину рассеяния: 1 – штриховые рефлексы, 2 – экваториальное рассеяние, 3 – каплеобразные рефлексы

В спектре КР нитей было отмечено две линии с частотами максимумов вблизи 8 и 13 см⁻¹ (рис. 2). В связи с серьезными трудностями записи спектра рядом с возбуждающей линией, в областях 6...10 и 10...16 см⁻¹ спектры регистрировали при условиях, различных по спектральной ширине щелей спектрометра (0,5 и 0,6 см⁻¹ соответственно) и временем накопления сигнала счета фотонов. Чтобы иметь в качестве реперов частот плазменные линии лазера, участок спектра 6...10 см⁻¹ регистрировали в стоксовой области, где при возбуждении КР линией Ar⁺-лазера 4880 Å имеется линия 9,9 см⁻¹, а участок 10...16 см⁻¹ – в антистоксовой области (плазменная линия 15,2 см⁻¹). В каждом поддиапазоне из экспериментального спектра с помощью мини-ЭВМ вычитали вклад возбуждающей и плазменных линий, аппроксимированных гауссовыми контурами (рис. 2, *а*). Объединение разностных спектров дает дифференциальный спектр акустических мод по всей области измерений 6–16 см⁻¹ (рис. 2, *б*), который служил исходным материалом для расчета функции $f(L)$.

Спектры пропускания нитей записаны с помощью микроприставки IRM-1 к спектрофотометру DS403G. ИК-спектры НПВО получены на спектрофотометре «Perkin – Elmer» (модель 525). Сравнение спектров пропускания и НПВО позволяет различить особенности молекулярного строения объема и поверхности полимера.

Для получения ИК-спектров поверхности впервые для полимерных волокон (нитей) применена техника термопластичных элементов НПВО [12, 13]. В отличие от традиционной методики записи спектров НПВО, в которой образец прижимается к твердой призме из материала с высоким показателем преломления, при использовании этого метода имеется возможность сформировать «интегральный» оптический элемент, частью которого является образец (практически, с произвольным рельефом поверхности). Материал термопластичного элемента из коммерческого стекла ИКС-35 имеет температуру размягчения 80°. Твердая (при комнатной температуре) навеска стекла ИКС-35 помещается в металлическую матрицу для приготовления призмы с подходящей конфигурацией, необходимой для включения в оптическую схему спектрометра (рис. 3), и подогревается в течение нескольких минут до 80°. К элементу в пластичном состоянии прижимается образец, который после охлаждения в результате адгезионных сил прочно соединяется с термопластичным элементом. Таким образом достигается идеальный контакт между образцом и элементом НПВО, отсутствие которого является причиной низкой интенсивности и искажений спектров нарушенного отражения [14].

В случае исследования нитей, несмотря на глубокий (относительно глубины проникновения ИК-света) рельеф уложенных в ряд образцов, удается легко получить спектры НПВО, допускающие количественную обработку. Для демонстрации преимуществ новой техники на рис. 3 показаны спектры одного и того же образца, записанные при использовании твердого элемента МНПВО 10-кратного отражения, изготовленного из кристалла KPC5 и с помощью термопластичного элемента.

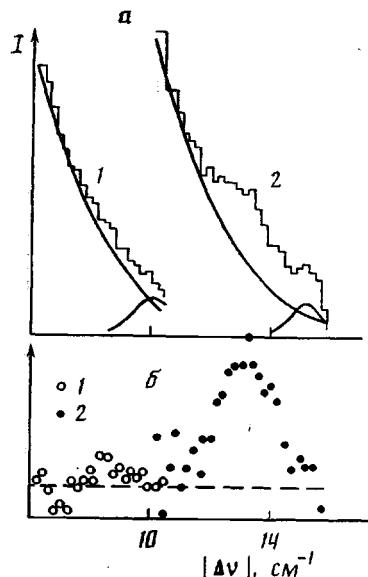


Рис. 2

Рис. 2. Спектры КР нити в стоксовой (1) и антистоксовой области (2). а — экспериментальные спектры (под спектрами показаны найденные подбором параметров контуры плазменных линий лазера и крылья контура возбуждающей линии); б — дифференциальный спектр длинноволновых акустических мод (разность между экспериментальной кривой и суммой гауссовых контуров)

Рис. 3. Схемы получения спектров с помощью твердого элемента МНПВО (а) и термопластичного элемента однократного отражения (б). На схеме а зачеркнут парамитный воздушный зазор, отсутствующий при использовании термопластичного элемента. Рядом со схемами показаны записанные с их использованием ИК-спектры одних и тех же волокон ПЭ в области дублета $720-731 \text{ см}^{-1}$ при угле падения света 45° . 1 — элемент НПВО; 2 — образец, намотанный на подложку 3; 4 — световой пучок

Из спектров найдены величины дихроизма R полос дублета, полученные при измерениях в различной геометрии прохождения света через образец, так что толщина исследуемого слоя составляла от 1 до 120 мкм, т. е. до полной толщины пленки. Дихроизм вычислен по формуле $R = (\lg A_{\parallel}) / (\lg A_{\perp})$, где A_{\parallel} , A_{\perp} — интенсивности параллельно и нормально поляризованного прошедшего или отраженного (при НПВО) света относительно базисной линии, проведенной между точками спектров на 710 и 745 см^{-1} .

Из данных по дихроизму полос рассчитаны среднеквадратичные величины $\overline{\cos^2 \theta}$ (θ — угол между осями ориентации молекулярного сегмента и образца в целом). Для этого использовано соотношение [16]

$$\frac{R-1}{R+2} = \frac{3 \overline{\cos^2 \theta} - 1}{2} \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2}, \quad (3)$$

где β — угол между направлением дипольного момента перехода и осью ориентации.

Поляризованные спектры шиш-кебабных нитей в области дублета $720-731 \text{ см}^{-1}$, полученные по схеме НПВО при различных глубинах проникновения ИК-излучения в образец и по схеме пропускания, представлены на рис. 4. Указанный дублет образуется в результате расщепления полосы колебаний группы CH_2 из-за взаимодействия соседних молекул в кристаллической области. Полоса 720 см^{-1} отвечает маятниковым колебаниям групп CH_2 как в кристаллической, так и в аморфной областях, а полоса 731 см^{-1} — только в кристаллической [15].

Результат расчета средневесовых функций РКД (из фурье-анализа профиля меридионального рефлекса [002]), а также $f(L)$ (из спектров КР) приведен на рис. 5. Функция РКД имеет два максимума: вблизи 200 и 330 \AA . Распределение выпрямленных цепей $r(L)$ также бимодальное и имеет максимумы на 235 и 370 \AA . Некоторые различия в положении максимумов функций происходят из особенностей методов исследования:

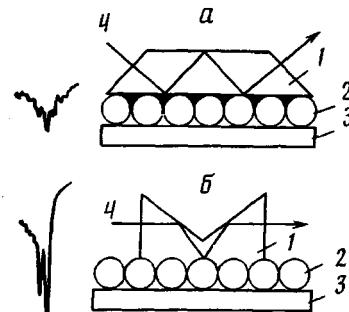


Рис. 3

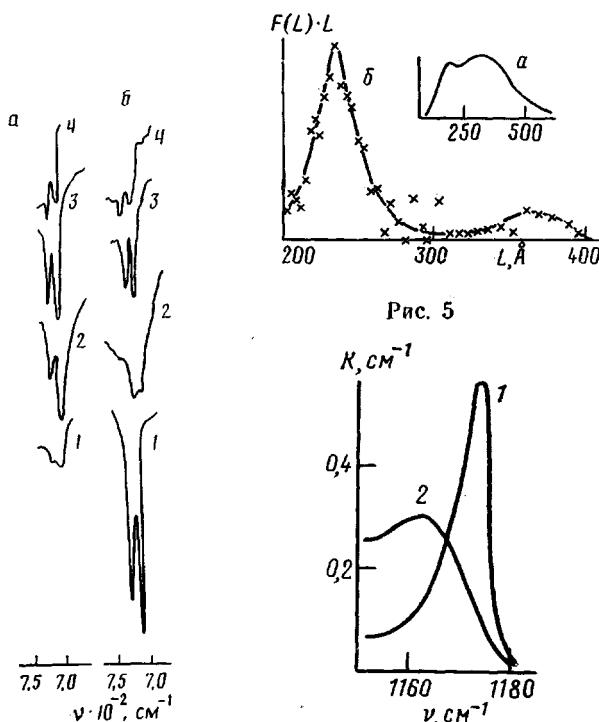


Рис. 4

Рис. 6

Рис. 4. ИК-спектры пропускания (1), МНПО при угле падения света 38° (2) и НПО при углах 45° (3) и 60° (4). Поляризация излучения параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси ориентации нитей ПЭ

Рис. 5. РКД (а) и функция распределения выпрямленных цепей по длинам (б), рассчитанная из дифференциального спектра рис. 2, б

Рис. 6. ИК-спектр поглощения образцов ПЭ, приготовленных с помощью твердофазной экструзии (1) и ТПР (2) в области полосы «бесконечных» транс-последовательностей 1175 см^{-1}

рентгеновский метод дает информацию о размере трехмерной области когерентного рассеяния, а длинноволновые акустические моды чувствительны к длине отдельных линейных транс-последовательностей (не обязательно включенных в состав кристаллита). Очевидно, что отдельные выпрямленные сегменты могут быть длиннее, чем кристаллиты.

В то же время имеется некоторое количество кристаллитов, длины которых превышают максимальные спектроскопические оценки для длин распрямленных цепей. Об этом свидетельствует наличие «хвоста» распределения кристаллитов (рис. 5, а), простирающегося до $\sim 500 \text{ \AA}$ (который, впрочем, не обязательно обусловлен существованием трехмерных областей таких размеров, а может возникнуть и из-за одномерной дифракции на выпрямленных участках отдельных молекул). По спектрам КР сегмент такой длины зарегистрировать практически невозможно из-за приборных трудностей, поэтому величина 370 \AA является нижней оценкой для длин выпрямленных сегментов. К тому же в исследованных нитях более длинных транс-последовательностей, по-видимому, не существует, поскольку в ИК-спектре поглощения отсутствует полоса «бесконечных» транс-зигзагов 1175 см^{-1} , наблюдавшаяся, например, в образцах ПЭ, полученных твердофазной экструзией (рис. 6).

Естественно предположить, что наблюдаемая бимодальность обусловлена композиционным характером строения исследуемых нитей: наличием центрального стержня и складчатых кристаллитов, причем продольные размеры кристаллитов в стержне должны превышать длины складчатых кристаллитов (несмотря на то, что кристаллизация происходит при одной

температурае), поскольку первые кристаллизуются в поле сдвиговых сил, а вторые — при их отсутствии.

Согласно оценкам [1], масса стержня в ~5 раз меньше массы оболочки. Примерно такое же соотношение наблюдается между площадями под пиками функции $f(L)$ 235 Å (оболочка) и 370 Å (стержень). Однако по рентгеновским данным, площадь под максимумом функции РКД, соответствующим более длинным кристаллитам, больше, чем под максимумом складчатых кристаллитов. Это расхождение может быть объяснено тем, что в спектр КР дает вклад весь объем образца, а функция РКД рассчитывается при прохождении счетчика гониометра сугубо по меридиану рентгенодифракционной картины (угловое раскрытие щели ~2°). При этом учитываются лишь кристаллиты, хорошо ориентированные вдоль оси нити. В то же время видно, что в исследованных образцах существует заметный разброс (до 8°) осей с кристаллитами относительно этого направления. Поэтому соотношение интенсивностей максимумов на рис. 5, a оказалосьискажено в сторону завышения вклада кристаллитов сердечника.

В связи с этим представляется важным выяснить вопрос о степени отклонения осей кристаллитов от оси нити и об однородности строения по сечению образца, тем более, что механические свойства нитей в значительной степени определяются этим фактором. Обратимся к данным ИК-спектроскопии об ориентации молекулярных цепей в объеме и на поверхности образцов.

Результаты измерений дихроизма полос 720 и 731 см⁻¹ и данные по молекулярной ориентации приведены в таблице. Вклад аморфных областей снижает степень ориентации, но в целом результаты измерений интенсивности полос 731 см⁻¹ (характеризует кристаллические области) и 720 см⁻¹ (кристаллиты + аморфные прослойки) совпадают: высокая ориентация молекул (в кристаллитах $\cos^2\theta$ достигает 0,9 в среднем по всему сечению, включая приграничные области) падает до почти хаотической в поверхностном слое толщиной 1–2 мкм. Разупорядоченный слой составляет несколько микрон и переход к высокоориентированному объему происходит довольно плавно. Поэтому можно полагать, что влияние несовершенного поверхностного слоя на механические свойства нитей, приготовленных с помощью ТПР, столь же существенно, как и в случае образцов, ориентированных «горячей» вытяжкой [17].

Таким образом, наши результаты подтверждают наличие в нитях, приготовленных методом ТПР, сложной композиционной структуры, характерной чертой которой является бимодальное распределение продольных размеров кристаллитов. Близость оценок длин распрямленных сегментов (по частотам длинноволновых акустических мод) и кристаллитов (по рентгенодифракционным максимумам) свидетельствует о высоком совершенстве кристаллической структуры. Кристаллиты протяженностью (2–3) · 10³ Å, вывод о существовании которых был сделан на основании данных по термической усадке образцов такого типа в работе [9], не обнаружены. Для объяснения данных по термическому поведению пред-

Ориентация молекулярных сегментов в приграничных слоях и объеме нитей ПЭ, полученных с помощью ТПР

Метод измерений	Угол падения света на образец, °C	Толщина поверхностного слоя * d, мкм	Дихроизм полос R		$\cos^2\theta$	
			731 см ⁻¹	720 см ⁻¹	кристаллиты	кристаллиты+аморфные области
НПВО	60	1,1–2,2	1,19	1,53	0,37	0,13
НПВО	45	3,8–6,5	1,21	1,26	0,34	0,23
МНПВО	38	10–40	0,42	0,71	0,65	0,48
Пропускание	0	120 **	0,03	0,13	0,90	0,74

* Нижняя граница значений относится к нормальной поляризации света относительно плоскости падения, верхняя — к параллельной.

** Толщина образца.

ставляется более логичным привлечение представлений о наличии в центральном стержне достаточно длинных последовательностей, содержащих ротационные дефекты (например, поворот плоскости *транс*-зигзага на 180°). Такие цепи, не будучи истинными распрямленными *транс*-зигзагами, при механических испытаниях несут нагрузку и обеспечивают высокие значения модуля упругости и предела прочности. Расчет длины распрямленной части молекулы, проходящей через несколько кристаллитов, но, возможно, не свободной от дефектов ротационного типа, был проведен недавно методом ДСК [18]. Было показано, что величина так называемого параметра внутрицепной кооперативности плавления, соответствующего длине такого участка, в образцах с шиш-кебабной структурой составляет ~2500 Å.

Авторы благодарят сотрудника НИФХИ им. Л. Я. Карпова С. А. Чвануна за расчет РКД и полезные обсуждения результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pennings A. S. // Makromolek. Chem. Suppl. 1979. № 2. S. 99.
2. Zwijnenburg A., Pennings A. S. // Colloid and Polymer Sci. 1976. V. 254. № 9. P. 868.
3. Zwijnenburg A., Pennings A. S. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1976. V. 14. № 6. P. 339.
4. Pennings A. S., Lagevegen R., Vries R. S. // Colloid and Polymer Sci. 1977. V. 255. № 6. P. 532.
5. Pennings A. S. // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. № 12. P. 3525.
6. Pennings A. S. // J. Crystal Growth. 1980. V. 48. № 6. P. 574.
7. Pennings A. S., Torfs J. C. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 3. P. 303.
8. Keller A. // Plastics and Rubber Intern. 1981. V. 6. № 1. P. 19.
9. Grubb D. T., Keller A. // Colloid and Polymer Sci. 1978. V. 256. № 4. P. 248.
10. Озерин А. Н., Зубов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 394.
11. Peterlin A. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 2. P. 838.
12. Pat. 214123B CL С 03C GB.
13. Pat. 242149 DDR.
14. Золоторев В. М. // Опт.-мех. пром-сть. 1988. № 8. С. 50.
15. Дежант И., Данц Р., Киммерер В., Шмольке Р. // ИК-спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 472.
16. Збинген Р. // Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966. С. 356.
17. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясников Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12.

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

Поступила в редакцию
14.11.89

V. A. Marikhin, A. I. Valtonen, V. M. Zolotarev, A. V. Mirza,
L. P. Myasnikova, A. Chmel'

THIN STRUCTURE OF POLYETHYLENE CRYSTALLIZED UNDER MIXING OF A SOLUTION

Summary

PE filaments prepared from the mixed slightly concentrated solution are fibrillar crystals boarded with shorter folded crystallites. The strength limit of such filaments is equal to ~3 GPa. It has been found by the X-ray diffraction method that the length distribution of crystallites (projection onto the filament axis) has two maxima (330 and 200 Å) corresponding to the contribution of central fibrillar crystals and side formations. From the frequencies of the long-wave acoustic vibrations in the Raman spectrum the length distribution of straightened *trans*-sequences is found being alike the crystallites distribution a bimodal one with 370 and 235 Å maxima. The molecular orientation in crystallites and amorphous layers has been determined using ATR and transmission IR-spectroscopy. The high orientation of chains in the volume is decreased almost down the random one in the 1-2 mcm interphase.