

УДК 541(24+64).539.24

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ШЕЙКООБРАЗОВАНИЯ ВЫТЯНУТОГО ИЗ ГЕЛЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ МИКРОСКОПИИ АТОМНЫХ СИЛ

© 1993 г. С. С. Шейко*, М. Кунц**, М. Меллер*

*Факультет химической технологии и центр материаловедения, Университет Твенте, абонентский ящик 217
7500 AE Энсхеде, Нидерланды

**Сиба-Гайги АГ, CH-4002, Базель, Швейцария

Процесс деформации полиэтилена сверхвысокого молекулярного веса, закристаллизованного из раствора, изучали анализом поверхности растянутых пленок на микроскопе атомных сил. Были выделены различные стадии преобразования ламелей в фибрillлярные кристаллы в разных частях образца внутри шейки. Скольжение ламелей при деформации происходит за счет их постепенной дезинтеграции. Это проявлялось через образование "nanoфибрill" с диаметром 20 - 40 нм. Результаты сравнивали с картинами блочной структуры ПЭ, полученными на просвечивающем электронном микроскопе.

ВВЕДЕНИЕ

Высокомодульные и высокопрочные полиэтиленовые волокна и пленки могут быть получены при помощи так называемой техники прядения или вытяжки из геля [1, 2], которая основана на кристаллизации сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) из раствора с последующей сверхвытяжкой. Пленки, в частности, могут быть либо отлиты из геля [3], либо осаждены в виде монокристаллических матов из разбавленных или полуразбавленных растворов [4]. Этап растворения (кристаллизации) проявляется в особенностях морфологии образца. Ламели в таком образце ориентированы преимущественно параллельно поверхности пленки с кристаллографической с-осью, направленной нормально к поверхности. Хотя такие относительно простые и хорошо определенные структуры легко моделируются [5, 6], детальный механизм деформации и происхождение изменений в механических свойствах волокон до сих пор обсуждались в литературе [7 - 9]. Для объяснения перехода от ламели к фибрillлярной структуре используют различные подходы [10 - 14]. Например, была рассмотрена деформация закристаллизованного из раствора СВМПЭ, включая фрагментацию ламелей через сдвиг и наклон с последующим разворачиванием цепей [9]. Для объяснения одноосного вытягивания кристаллизованного из раствора СВМПЭ [15, 16], был предложен трехстадийный механизм, основанный на данных широкоуглового и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Механизм близок к модели Петерлина для деформации ПЭ, закристаллизованного из расплава [10].

Микроскопия, как важная альтернатива методам дифракции, позволяет прямо наблюдать

весьма малые изменения структуры и позволяет увидеть массоперенос при деформации на микроуровне. Последнее находится вне возможностей методов дифракции рентгеновских лучей, которые обычно дают только усредненную информацию обо всем сложном и гетерогенном процессе деформации. Однако сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия иногда приводит к повреждениям поверхности образца электронным пучком и имеет недостаточную разрешающую способность, а также трудна подготовка образцов [2, 8, 17].

Гораздо более детальную информацию дают недавно развитые методы сканирующей зондовой микроскопии, в частности микроскопии атомных сил (МАС), которые оказались мощными методами изучения поверхностей полимеров [18 - 22]. Методы позволяют визуализировать трехмерную структуру поверхности при атомном разрешении. Однако изображения МАС очень чувствительны к артефактам. Большинство из них появляются в результате неострого кончика сканирующей иглы, высокой шероховатости изучаемой поверхности и существенной мягкости исследуемого материала [23 - 27]. Глубина разрешения зависит от крутизны выступов поверхности и в основном она ниже, чем в сканирующем электронном микроскопе. В итоге необходимо помнить, что выводы, полученные из анализа поверхности методами сканирующей зондовой микроскопии, не всегда допускают однозначную интерпретацию. Однако МАС может обнаруживать морфологические детали, находящиеся на пределе разрешения обычных методов электронной микроскопии. Недавно метод МАС позволил получить картину поверхности сверхвытянутых пленок ПЭ очень высокого качества и разрешения [28]. В этой

работе удалось визуализировать различные уровни фибрillярной морфологии, а именно: пучки микрофибрill, микрофибрillы и нанофибрillы. Нанофибрillы шириной 20 - 40 нм рассматривались как элементарные кристаллические блоки в структуре волокон. Отмечено, что они образовывались сразу после появления шейки и их диаметр не менялся при дальнейшем удлинении образца. Настоящая работа направлена на анализ морфологических изменений, которые происходят прямо в шейке, где ламели превращаются в фибрillы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные гели были приготовлены из 1.5%-ного раствора СВМПЭ (Хизекс 240М, $M_w = 1.5 \times 10^6$) в *n*-ксилоле [29]. Полупрозрачные пленки толщиной 50 мкм нарезали в виде лент длиной 20 и шириной 3 мм. Ленты растягивали вручную при 125°C с помощью предварительно нагретого плоского металлического столика [17]. Чернильные метки на исходной ленте использовали для определения степени вытяжки.

Электронные микрофотографии получали на просвечивающем микроскопе "Zeiss EM902" с интегрирующим спектрометром энергетических потерь электронов и электронном микроскопе "Philips 400" с ускоряющим напряжением 80 и 100 кВ соответственно. Калибровку проводили с помощью скрещенных реплик решетки и каталитических кристаллов. Образцы вытянутых пленок для ПЭМ готовили введением образцов в эпоксид-

ную смолу (Эпон 812, Серва), которую отверждали 48 ч при 65°C [30]. Введенные в эпоксид образцы были окрашены RuO₄ [31]. Ультратонкие срезы получали при комнатной температуре на ультрамикротоме "Ультракат Е" (Райхарт и Янг) с алмазным ножом. Пленки, введенные в эпоксид, были нарезаны параллельно направлению вытяжки. Образцы толщиной 40 нм или менее были отобраны с помощью наблюдений интерференции от серебристой до бесцветной окраски. Толщину кристаллов определяли измерением расстояний между поверхностями окрашенного кристалла на негативах для ряда микротографий.

"Реплики" готовили обработкой поверхности ПЭ 0.5- и 5%-ным водным раствором поливинилового спирта и затем покрывали их в вакууме углеродом и платиной. Полученную углеродно-платиновую реплику снимали водой. В некоторых случаях к репликам "приклеивались" маленькие объекты, подобные монокристаллам или фибрillам с поверхности, которые затем анализировали в просвечивающем электронном микроскопе "Джеол JEM-200 CX" при напряжении 200 кВ. Микрофотографии со сканирующего микроскопа силы были получены с помощью "Наноскопа II" (Диджитал Инструментс Инк.) при комнатных условиях.

Для измерений пользовались V-образным кантилевером 200 мкм в длину с наконечником из Si₃N₄ (с упругой константой 0.12 Н/м (Нанопробы тм, Диджитал Инструментс). Изображения деформированных пленок, имеющие относительно

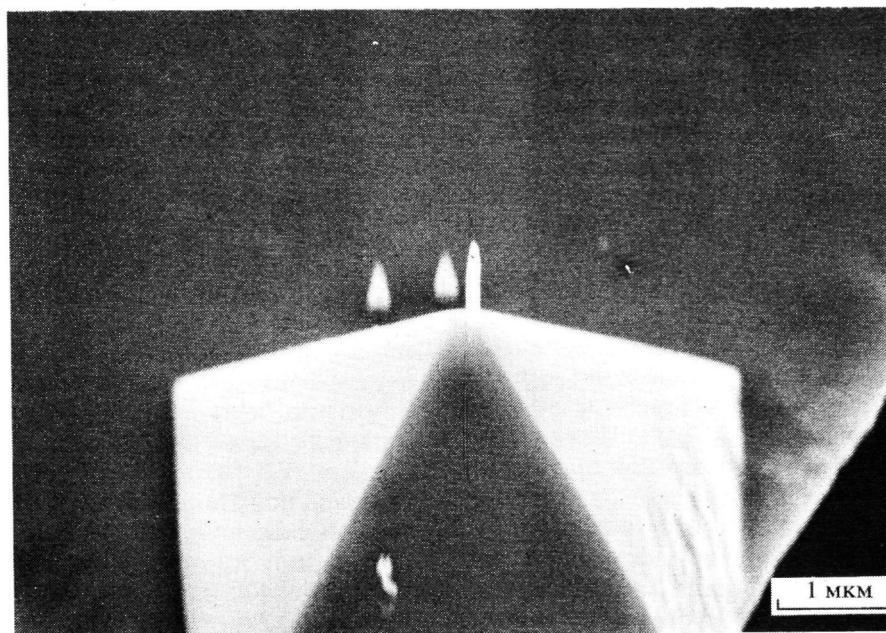


Рис. 1. Сканирующая электронная микрофотография углеродного острия ("супер острие"), выросшего на верху коммерческого Si₃N₄-острия.

шероховатую поверхность, были получены с помощью "сверхнаконечника" с более высоким отношением длины к ширине (показан на рис. 1). Наконечник был изготовлен в сканирующем электронном микроскопе в рабочей mode "пятно", как это было описано Келлером [32]. Чтобы избежать повреждения относительно мягкого полимерного материала, сила все время поддерживалась на уровне 5 нН. Некоторые изображения сразу подвергались слабой фильтрации, как показано на микрофотографиях. Поэтому последующую фильтрацию изображения не применяли. Чтобы обеспечить высокое разрешение и предотвратить мезоскопические артефакты, наконечники для МАС были тщательно отобраны, согласно описанной недавно процедуре, используя в качестве калибра SrTiO_3 . Трехмерные профили поверхности были записаны каждый в mode высоты (постоянная сила) или в mode изображения силы (квазипостоянный режим высоты). Последнее позволяет изображать морфологические детали с более высоким контрастом. Ленты образцов располагали вдоль у-оси сканера микроскопа и измерения всегда воспроизводили в нескольких местах на каждой ленте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Изображения блочной части и поверхности нерастворимых пленок СВМПЭ, отлитых из раствора, были получены методами ПЭМ и МАС соответственно. Электронные микрофотографии высущенного геля показаны на рис. 2. Как и в монокристаллических матах, ламели уложены в этих образцах достаточно совершенно по отношению к оси *c*, но ориентированы изотропно в плоскости *a - b* [3]. Испарение растворителя приводит к одностороннему сжатию перпендикулярно поверхности отлитой пленки [15]. Темные полосы интерпретированы как границы раздела между слоями ламелей. Полосы возникают из-за окрашивания, вследствие предпочтительной диффузии RuO_4 в аморфную границу. Толщину ламелей 8 - 10 нм определяли из микрофотографии. Микрофотография поверхности указанной выше пленки в режиме сканирования силы, полученная при помощи "сверхнаконечника" (рис. 1), приведена на рис. 3. Изображение показывает нерегулярную картину зерен шириной 100 - 400 нм. Это можно интерпретировать как изображение поверхностей плотно уложенных в кипу ламелей. Скрученность профиля поверхности с формой наконечника может быть исключена тщательным сравнением различных изображений и выбором наконечника. Однако при использовании наконечников из Si_3N_4 часто появлялись типичные пирамидальные артефакты [28].

Вытянутые пленки СВМПЭ изучали в узкой (около 0.5 мм длиной) области шейки, которая разделяет невытянутый ПЭ и материал со сте-

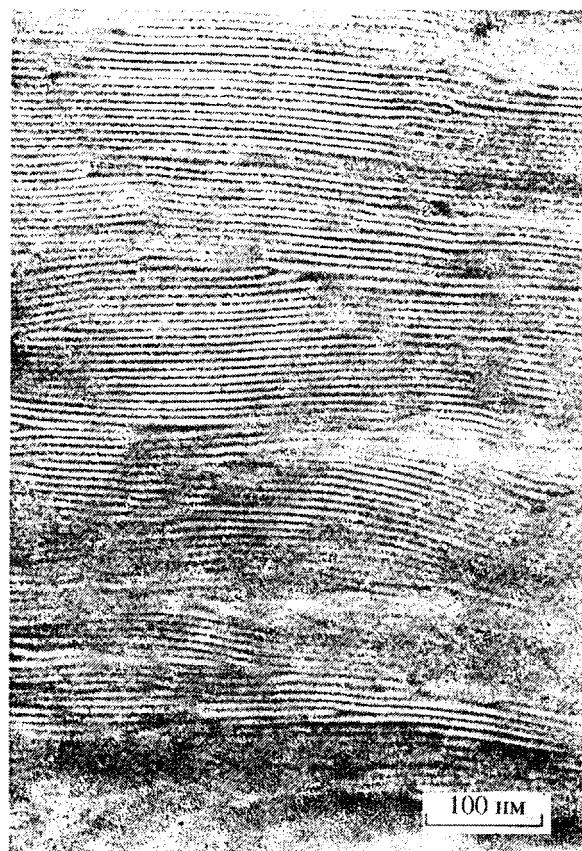


Рис. 2. ПЭМ-микрофотография сечения перпендикулярного поверхности высущенной пленки, подготовленной из геля СВМПЭ.

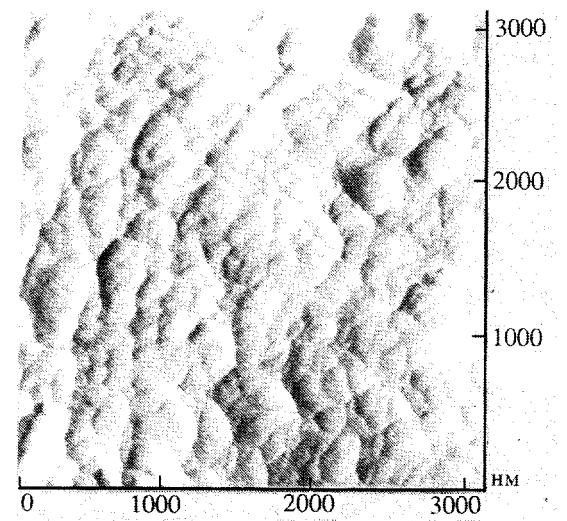


Рис. 3. Микрофотография со сканирующего микроскопа сил поверхности пленки СВМПЭ из геля, наблюдаемой при использовании "суперострия".

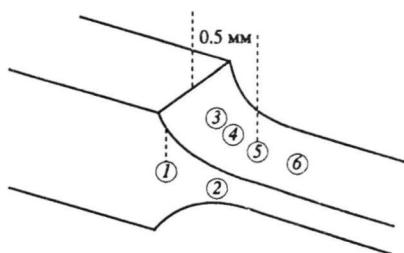


Рис. 4. Положения области шейки, в которых были записаны изображения методом ПЭМ (1, 2) и МАС (3 - 6).

пеню вытяжки $\lambda \approx 9$. Чтобы отобразить различные ступени деформации и процесс перехода от ламели к фибрillярным кристаллитам, при помощи ПЭМ была изучена блочная структура области шейки и при помощи МАС структура поверхности. Дополнительно для выявления артефактов МАС были приготовлены реплики с поверхности пленок. Рисунок 4 показывает различные места, где получали картины для ПЭМ и МАС.

Микрофотографии ПЭМ, полученные прямо на краю области перехода в шейку, представлены

на рис. 5а. Структура здесь подобна полученной из невытянутого геля (рис. 2). Когда образец был выбран из места, слегка удаленного в глубь зоны шейки, где деформация больше, наблюдали картину, напоминающую уложенные "елочкой" кирпичики (рис. 5б). Ось ее параллельна направлению вытяжки, тогда как ламели, составляющие "кладку", наклонены по отношению к этой оси. Поперечная ширина ламели и размер стопки показывают, что ламели сдвинуты друг относительно друга без разрушения кристаллитов в малые блоки.

Серии измерений МАС были проведены внутри области шейки шириной 0.5 мм между материалом шейки и невытянутым материалом. Приблизительные положения, в которых были получены изображения, показаны на рис. 4. Поскольку крутизна изменяет толщину ленты, условия изображения были нестабильными при сканировании поверхности вблизи недеформированного материала. Однако получили хорошие изображения, когда микрофотографии снимали в стороне от этой пограничной линии.

На рис. 6 приведены микрофотографии в режиме "высота" и "сила", полученные на различных расстояниях от фронта шейки. Они демон-

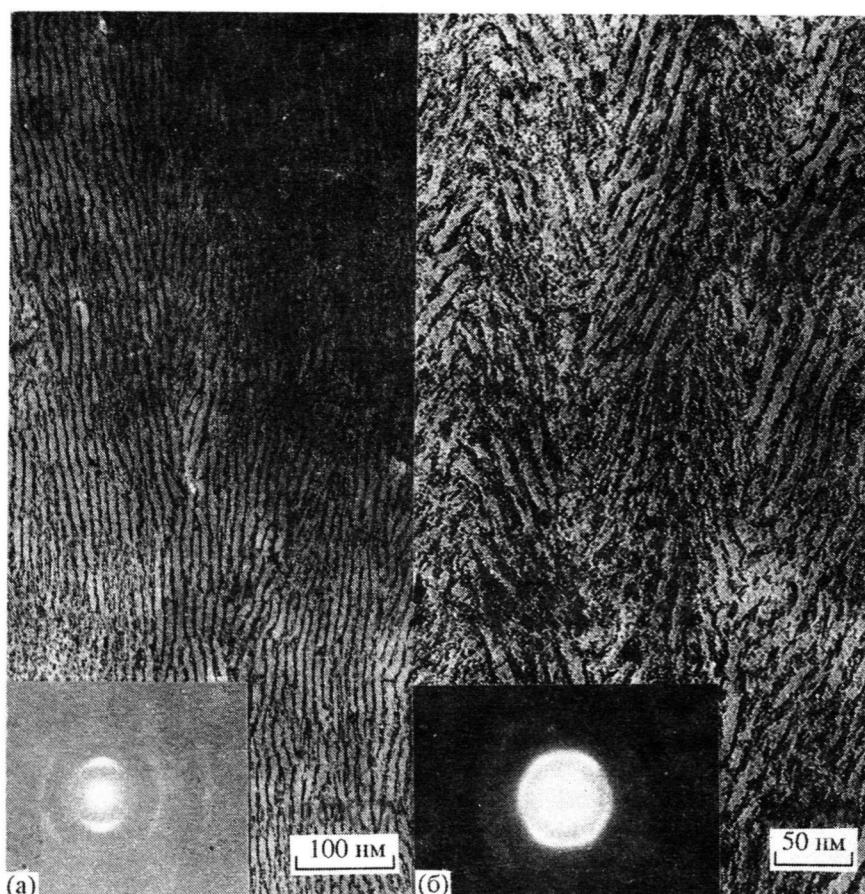


Рис. 5. ПЭМ-микрофотографии и соответствующие картины электронной дифракции, полученные из различных мест пленки в области шейки; а – положение 1, б – положение 2 согласно рис. 4.

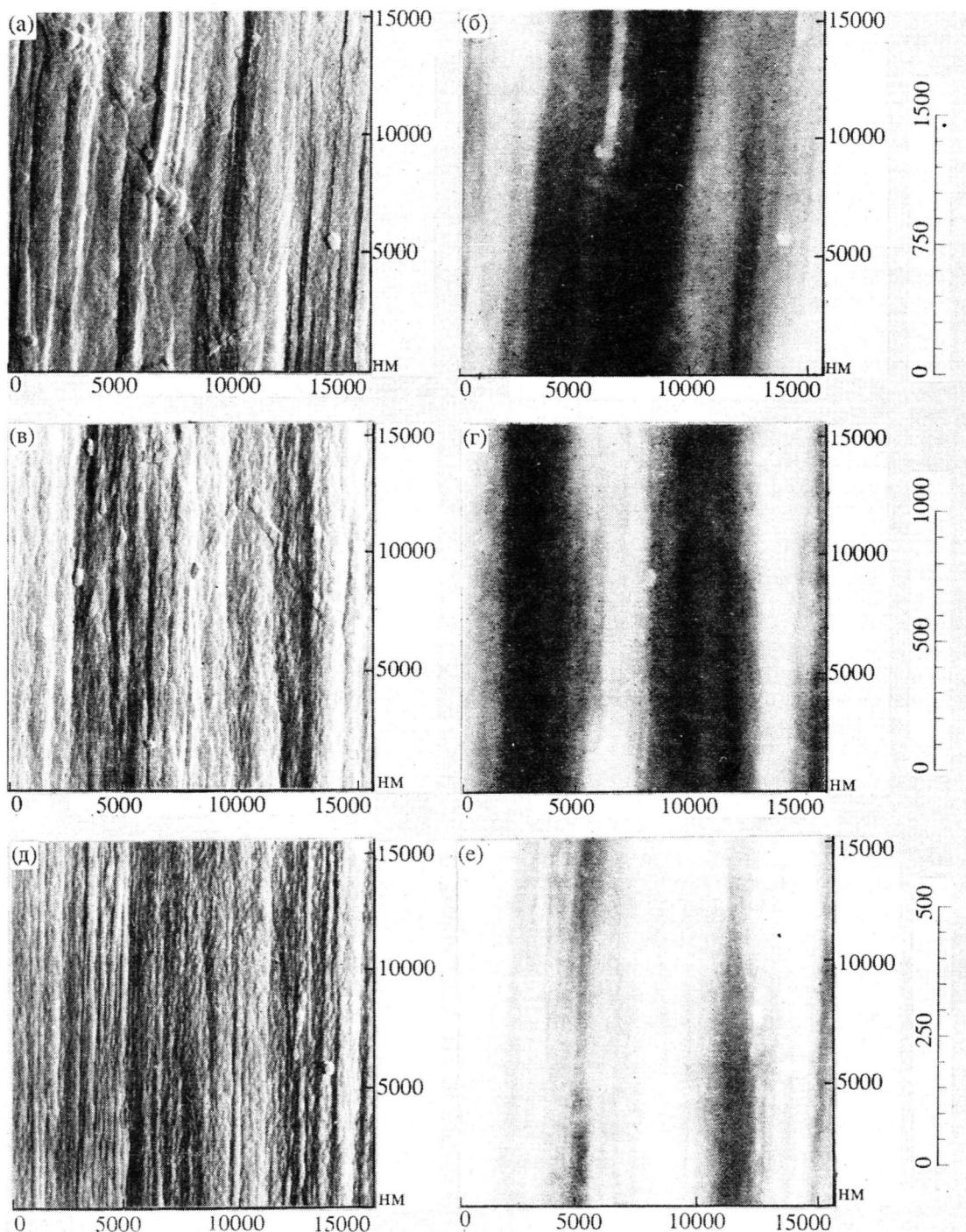


Рис. 6. Микрофотографии со сканирующего микроскопа сил в режимах: сила (а, в, д) и высота (б, г, е), записанные в различных местах в области шейки: а, б – положение 3; в, г – положение 4; д, е – положение 5, как показано на рис. 4.

стрируют фибрillярную структуру, хорошо ориентированную в направлении вытяжки. Фибрillы сами по себе структурированы, что более ясно видно на микрофотографиях в режиме "сила". Серии микрофотографий, соответствующие тем, что на рис. 6, но с более высоким увеличением, показаны на рис. 7. Прямо в окрестности фронта

шейки рис. 7а изображает ламели, которые не разрушены, но сдвинуты относительно друг друга. Уложенные в стопку и сдвинутые кристаллиты образуют "ленты" с длинной осью, ориентированной параллельно направлению вытяжки. Эта ориентация более ясно видна на рис. 7б. Ранее Келлером была описана переориентац. я

a-осей как процесс, встречающийся в промежуточной стадии при вытяжке влажных гелей [2]. Подобный эффект наблюдался в области шейки СВМПЭ, закристаллизованного из раствора, где картины широкоуглового рентгеновского рассеяния показывают, что *b*-ось кристаллитов имеет тенденцию расположиться перпендикулярно направлению вытяжки почти сразу с начала деформации [15, 16]. Рисунок 7в показывает профиль вдоль одной ленты рис. 7а, демонстрируя, что высота наклонных ступеней около 8 - 12 нм. Это хорошо соответствует толщине ПЭ-ламелей, измеренных при помощи ПЭМ.

Наклонные ламели в начале шейкообразования согласуются со структурой типа "хребет селедки" на рис. 5б и с четырехточечными диаграммами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, описанных ван-Аерли и Браам [15]. Переход от цепей, сложенных в ламели, к фибрillам становится очевидным на некотором расстоянии от фронта шейки. Рисунки 7г и 7д показывают остатки ламелярных структур, которые существуют с уже образовавшимися фибрillами. Фибрillы диаметром 100 - 200 нм вытягиваются из носика ламелей по мере уменьшения их поперечного размера. В некоторых случаях видны сплетения фибрill, среди которых присутствуют наименьшие фибрillлярные элементы с диаметром около 50 нм, т.е. нанофибрillы. Удаляясь от фронта шейки, нанофибрillы становятся меньше в диаметре (20 - 40 нм). Это показано на рис. 7е, где все еще существуют маленькие блоки остатков ламелей рядом с полностью развитыми нанофибрillами, которые в конечном счете образуют преобладающие черты структуры на рис. 7ж.

Хотя углеродные реплики, подготовленные с поверхности в области шейки, не обнаруживают морфологических деталей с высоким контрастом, они помогают визуализовать структуры на поверхности, которые слабо связаны со структурой ленты. Реплика работает подобно липкой ленте и подбирает одиночные ламели и кристаллиты фибрill, которые таким образом могут быть видны с помощью ПЭМ (рис. 8). Кристаллы ламелей были найдены везде на поверхности реплики, и картина дифракции электронов доказывает, что это действительно монокристаллы полиэтилена. Наблюдение изолированных и агрегированных ламелей согласуется с микрофотографиями МАС на рис. 6, 7, где и одиночные и стопки ламелей случайно распределены по поверхности. Это также показывает, что ламели только слабо связаны.

Картина скольжения ламелей находится в согласии с простым геометрическим наблюдением. Две пленки образцов СВМПЭ одинакового размера и формы были приготовлены кристаллизацией из геля и из расплава. Пленки сравнивали после вытяжки до шейкообразования. Рисунок 9

иллюстрирует различие между этими образцами. Ширина пленки из геля не изменяется при деформации, тогда как поперечный размер пленки из расплава изменяется в соответствии с коэффициентом Пуассона. Это может быть объяснено скольжением ламелей в области шейкообразования. Анизотропные пленки из геля образуются из пачек тонких параллельных пластин ламелей с толщиной 8 - 10 и шириной 300 - 700 нм. Макромолекулы здесь лишь немного перепутаны и связаны главным образом только слабыми адгезионными силами. Когда пластины сдвигаются друг относительно друга, их толщина уменьшается, ширина - практически нет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Принимая во внимание информацию, уже описанную в литературе, исследования методом МАС не дают неожиданных и новых результатов по вытяжке СВМПЭ из геля. Однако детальная визуализация микроскопических событий на поверхности, которые происходят в ходе вытяжки СВМПЭ, кристаллизованного из геля, полезна и позволяет отбросить ошибочные предположения и прояснить все еще не понятые или двусмысленные экспериментальные результаты.

Наблюдения находятся в соответствии с экспериментальными данными по деформации блочной структуры, которые могут быть получены при помощи ПЭМ и малоугловой дифракции рентгеновских лучей. Таким образом, можно заключить, что картины поверхности довольно хорошо отражают деформацию блочной структуры. Это связано с тем, что скольжение и вращение кристаллитов ламелей могут быть более резко выражены на поверхности, чем в блочной структуре из-за отсутствия блочных ограничений. Однако данные ПЭМ и малоугловой дифракции рентгеновских лучей дают ясные доказательства того, что эти процессы вносят также вклад в деформацию блока [15, 17]. Для СВМПЭ, закристаллизованного из раствора с распределенными в виде порошка кристаллитами, методом малоуглового рентгеновского рассеяния наблюдали следующее: происходит сильная переориентация ламелей, вытянутых в линию параллельно поверхности растянутой пленки, тогда как большой период остается неизменным [34]. Связанный с более высоким количеством межламелярных ограничений этот тип деформаций не был найден для СВМПЭ, закристаллизованного из расплава.

В основном могут быть выделены три шага деформации. В первом шаге удлиненные ленты сдвинутых пачек ламелей образуются за счет ко-герентного скольжения слабо связанных ламелярных пластин. Во время скольжения ламели имеют тенденцию ориентироваться своими короткими осями перпендикулярно направлению вытяжки, тогда как сами они оказываются накло-

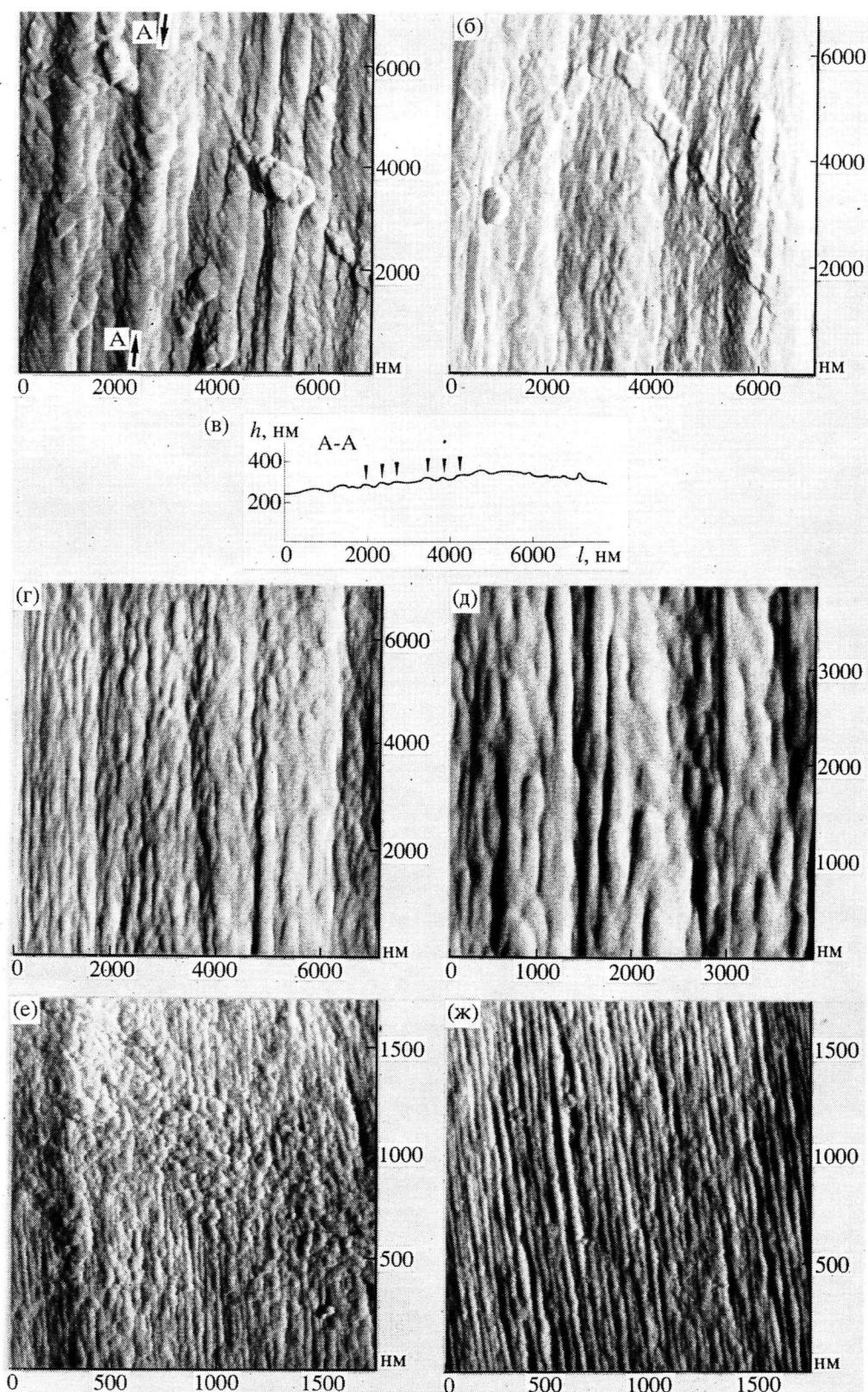


Рис. 7. Увеличенные микрофотографии со сканирующего микроскопа сил, те же, что и на рис. 6; а – положение 3; б – положение 4; г, д – положение 5; е, ж – положение 6; в – двумерный профиль получен из рис. 4 вдоль линии А - А'.

ненными относительно направления вытяжки. Этот процесс окончательно приводит к сдвиговой деформации ламелей в результате чего *c*-оси становятся наклонными к поверхности ламели [15].

Прежде чем сдвиг приведет к разрушению ламелей, он вносит большой вклад в макроскопическую деформацию ($\lambda \approx 1 - 5$). Образованные таким образом ленты уложенных в пачки ламелей ока-

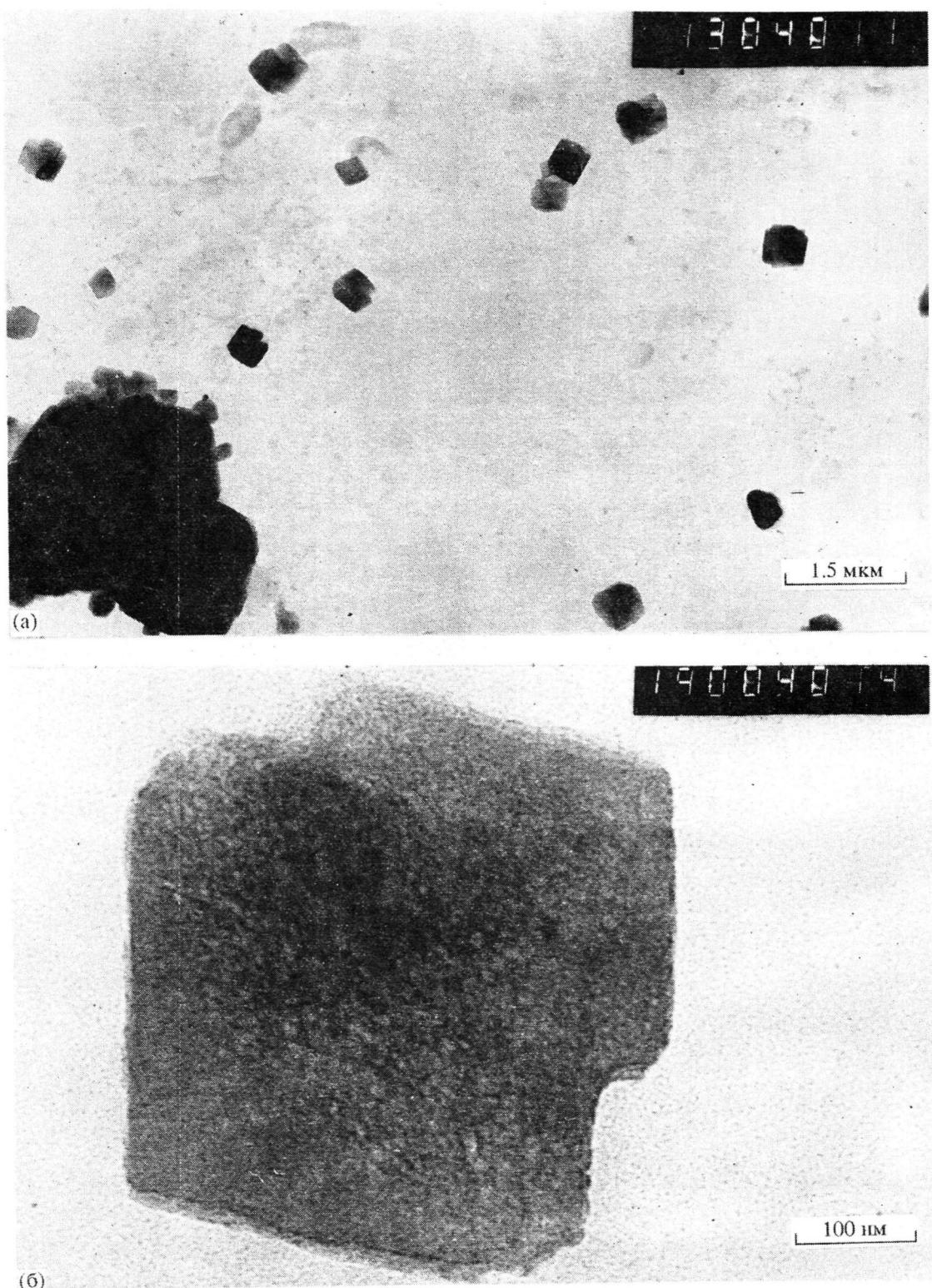


Рис. 8. ПЭМ-микрофотографии, полученные с реплик, которые были подготовлены с поверхности пленки в области шейки.

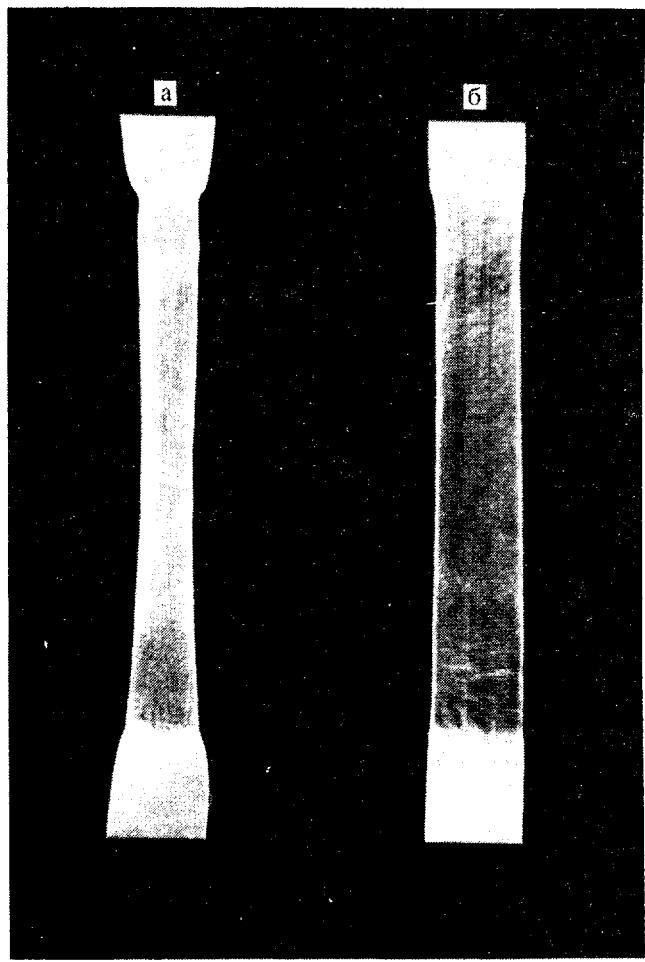


Рис. 9. Фотографии вытянутых пленок СВМПЭ, закристаллизованного из расплава (а) и закристаллизованного из раствора (б); удлинение в шейке $\lambda = 9$.

зываются предвестниками микрофибрillярной структуры. После этого фибрillы вытягиваются из тонких окончаний ламелей.

С ростом степени вытяжки гетерогенная и постепенная трансформация ламелей в фибрillы ведет к существованию ламелярных остатков и новых фибрill с диаметром в 100 - 200 нм. Когда фибрillы вытягиваются из ламелей, уменьшается поперечный размер лент, расположенных в пачки ламелей. В результате расщепления микрофибрill образуются наименьшие фибрillярные элементы с диаметром около 50 нм, т.е. нанофибрillы. Обнаружение нанофибрill минимального диаметра может быть объяснено свободной энергией поверхности, которая не допускает распространяться фибрillизации, когда отношение объема к поверхности становится не очень большим. Подобные нанофибрillы наблюдались в экспериментах по разрушению ПЭ [35]. При дальнейшем вытягивании переход к

нанофибрillам завершается и диаметр нанофибрill снижается до 20 - 40 нм.

Однако реальный путь перехода от ламелей к фибрillам не может быть обнаружен с помощью микроскопии. Нельзя различить, образуются ли первоначально нанофибрillы из одиночных ламелей или пачек, разворачивающихся как единое целое и являются ли нанофибрillы результатом переплетения или фибрillизации.

Так как нанофибрillы становятся видимыми уже при относительно небольших степенях вытяжки, можно заключить, что фибрillизация встречается раньше полного разворачивания, подобно тому, как это было высказано Петерлином для процесса прядения ПЭ из расплава. Однако, так как путь через раствор приводит к значительным отличиям в начальной структуре и в деформационном поведении по сравнению с ПЭ, закристаллизованным из расплава, эти различия могут быть обусловлены механизмом вытягивания.

Уменьшением числа зацеплений [36] и пористости [37] геля, предполагалось объяснить достижение высоких степеней вытяжки и модуля при малом расходе энергии. Оба аргумента касаются сдвиговой ориентации кристаллов ламелей во время первой ступени деформации, которая ясно наблюдалась с помощью МАС и которая в основном отличает этот процесс от процесса прядения из расплава. До сих пор неясно, является ли скольжение ламелей побочным эффектом структуры, пригодной для сверхвытяжки, или образование лент сдвинутых ламелей само по себе есть уже основной шаг в процессе сверхвытяжки. Образование ленточной структуры может быть важным, так как это приводит к мелким структурным единицам, для которых напряжение течения может быть легко достигнуто, прежде чем возникнет разрушение материала [38].

Эта работа поддерживалась ОСФ-программой Университета Твенте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lemstra P. J., Kirschbaum R. // Polymer. 1985. V. 26. P. 1372.
2. Barham B.J., Keller A. // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. P. 2281.
3. Smith P., Lemstra P. J., Pijpers J. P. L., Kiel A. M. // Coll. Polym. Sci. 1981. V. 259. P. 1070.
4. Maeda M., Miyasaka, Ishikawa K. // J. Polym. Sci. A-2. 1970. V. 8. P. 355.
5. Keller A., Pope D.P. // Phil. Mag. 1971. V. 6. P. 453.
6. Young R.J., Boudin P. B. // J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 1171.
7. Kanamoto T., Sherman E.S., Porter R. S. // Polym. J. 1979. V. 11. P. 497.
8. Pennings A. J., Roukema M., Veen A. // Polym. Bull. 1990. V. 23. P. 356.

9. Lemstra P.J., van Aerle N.A.J.M., Bastiaansen // Polym. J. 1987. V. 19. P. 85.
10. Peterlin A. // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. P. 490.
11. Flory P. J., Yoon D. Y. // Nature. 1988. V. 272. P. 226.
12. Wu W., Wignall G. D., Mandelkern L. // Polymer. 1992. V. 33. P. 4137.
13. Kobayashi K. // Polymer Single Crystals / Ed. by Geil P.H. New York, 1963. P. 473.
14. Bartczak Z., Cohen R. E., Argon A.S. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4692.
15. Van Aerle N.A.J.M., Braam A.W.M. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 4429.
16. Van Aerle N.A.J.M., Braam A.W.M. // Coll. Polym. Sci. 1989. V. 267. P. 323.
17. Kunz M. Dissertation. Freiburg, Germany, 1990.
18. Albrecht T.R., Dovek M.M., Lang C.A., Grutter P., Quate C.F., Kuan S.W.J., Frank C. W., Pease R.F.W. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 1178.
19. Stocker W., Bar G., Kunz M., Möller M., Magonov S.N., Cantow H.-J. // Polym. Bull. 1991. V. 26. P. 215.
20. Patil R., Kim S.-J., Smith E., Reneker D.H., Weisenhorn A.L. // Polym. Commun. 1990. V. 31. P. 455.
21. Hansma F., Motamedi F., Smith P., Hansma P., Wittman J.C. // Polymer. 1992. V. 33. P. 647.
22. Snetivy D., Vansco G.J. // Polymer. 1992. V. 33. P. 432.
23. Grutter P., Zimmermann-Edling W., Brodbeck D. // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. P. 2741.
24. Magonov S.N., Gorenberg A.Ya., Cantow H.-J. // Polym. Bull. 1992. V. 28. P. 577.
25. Lea A.S., Pungar A., Hlady V., Andrade J.D., Herron J.N., Voss E.W. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 68.
26. Dickland H.G., Sheiko S.S., van der Does L., Möller M., Bahtjes A. // Polymer. 1993. V. 34. P. 1773.
27. Hanley S.J., Giasson J., Revol J.-F., Gray D.G. // Polymer. 1992. V. 33. P. 4639.
28. Sheiko S.S., Magonov S.N., M. Möller // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1380.
29. Smith P., Lemstra P.J. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 505.
30. Luft J.H. // J. Biophys. Biochem. Cytol. 1961. V. 9. P. 409.
31. Montezinos D., Wells G.B., Burns J.L. // J. Polym. Sci. 1988. V. 23. P. 4429.
32. Keller D.J., Ching-Chung C. // Surf. Sci. 1992. V. 268. P. 333.
33. Sheiko S., Möller M., Reuvekamp E.M.C.M., Zandbergen H.W. Представлена в Phys. Rev. B.
34. Gerits N. PhD Thesis, Eindhoven, 1990. The Netherlands.
35. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1973. V. 1. P. 228.
36. Smith P., Lemstra P.J., Booij H.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 877.
37. Kalb B., Pennings A.J. // Polymer. 1980. V. 21. P. 3.
38. Meijer H.E.H., van der Sanden M.C.M., Lemstra P.J. Orientational Phenomena in Polymers. 25th Europhysics Conference on Macromolecular Physics / Ed. by Bethge K. 1992. V. 16D. P. 248.

An Atomic Force Microscopic Study of the Necking Process of Gel-Drawn Ultra-High Molecular-Mass Polyethylene

© 1993 г. S. S. Sheiko*, M. Kunz**, M. Möller*

*Faculteit der Chemische Technologie and Centrum Materiaal Onderzoek, Universiteit Twente,
P.O. Box 217, 7500 AE, Enschede, The Netherlands

**Siba-Gaigy AG, SN-4002, Basel, Switzerland

Abstract – The deformation process of solution-crystallized ultra-high-molecular-mass polyethylene, UHMM PE has been studied by monitoring the surface rearrangement of drawn PE tapes with an atomic force microscope. Different stages of the transformation from lamellar to fibrillar crystals were distinguished at different locations within the necking-region. Sliding of the lamellae is followed by their gradual disintegration resulting in the formation of “nanofibrils” with a diameter of 20 - 40 nm. The results are compared with transmission electron microscopic pictures of the bulk structure.