

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ТИПА “ШИШ-КЕБАБ” В ПОЛИЭТИЛЕНЕ, ПОЛУЧЕННОМ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 1994 г. Ф. Аниа*, Ф. Х. Балтá-Каллэя*, Р. К. Байер**, А. Е. Чмель***

*Институт строения веществ
28006 Мадрид, Испания

**Институт материаловедения, Университет Касселя
Кассель, Германия

***Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 25.06.93 г.

Измерены линейные размеры структурных образований типа “шиш-кебаб” в ПЭ с $M = 182 \times 10^3$ и 478×10^3 , полученных литьем под давлением. В работе использованы методы малоуглового рентгеновского рассеяния и низкочастотной спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что приповерхностный слой образцов не отличается по структуре от внутренних областей, но размеры центральных и боковых кристаллитов, а также и большой период у поверхности образца меньше, чем в объеме. Полученные данные косвенно свидетельствуют о наличии существенной концентрации ротационных дефектов в сердечниках структур “шиш-кебаб”, число которых падает с увеличением ММ полимера.

Высокая прочность ПЭ, полученного литьем под давлением, обусловлена, во-первых, высокой степенью ориентации молекул, во-вторых, наличием специфической квази-композиционной структуры, получившей название “шиш-кебаб” [1]. Для ее образования характерен особый тип укладки полимерных цепей, при котором длинные кристаллические стержни, образованные выпрямленными сегментами молекул, служат как бы сердечниками для нанизанных на них относительно коротких складчатых кристаллов [2]. Условия образования такой структуры, детали ее строения изучены недостаточно. Настоящая работа предпринята с целью определения ряда количественных параметров структуры типа “шиш-кебаб” в образцах ПЭ, полученных литьем под давлением.

Исследование проведено методами малоуглового рентгеновского рассеяния и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) продольных длинноволновых акустических колебаний (ДАМ). Из рентгеновских измерений находили среднее значение большого периода, а по положению полосы ДАМ в спектре определяли среднюю протяженность выпрямленных сегментов цепей (ВСЦ).

Поскольку с практической точки зрения интерес представляет не только микроструктура материала, но и макроскопическая однородность изделия из него, в работе исследованы различия в тонком строении внутренней области и приповерхностного слоя образцов.

Образцы в виде параллелепипедов размером $4 \times 4 \times 60$ мм были приготовлены из коммерческих ПЭ с $M = 182 \times 10^3$ и 478×10^3 . Полимерную массу выдавливали при 144°C . Для получения фоторентгенограмм из образца вдоль оси ориентации вырезали центральный слой толщиной 200 мкм. Рентгеновский пучок направляли через слой на расстоянии 1.5 либо 0.5 мм от боковой поверхности. Рентгенограммы получали с использованием камеры Киссига и генератора излучения с вращающимся анодом.

Спектры КР регистрировали для тех же областей образца, что и рентгенограммы, но без нарушения его целостности. Излучение возбуждающего Не-Не-лазера мощностью 55 мВт направляли перпендикулярно оси ориентации образца. Диаметр лазерного пучка в фокальной плоскости собирающей линзы составлял ~ 150 мкм, что определяло пространственное разрешение спектроскопических измерений. Спектры регистрировали в 90-градусной геометрии на тройном монохроматоре “Spex Ramalog 5”, снабженном охлаждаемым фотоумножителем C31034. Среднюю протяженность ВСЦ определяли по положению максимума полосы ДАМ v_1 , используя соотношение $l = (2cv_1)^{-1}(E/\rho)^{1/2}$, где c – скорость света, ρ – плотность, E – модуль Юнга. Для последнего параметра использовали значение $E = 370$ ГПа [3].

На малоугловых рентгенограммах проявляются две независимые системы рефлексов. Одна из них соответствует чередованию аморфных и кристаллических областей с периодом $L_c = 60$ нм и имеет меридиональный характер. Другая, от-

вечающая меньшему углу рассеяния, расщеплена в четырехточечную диаграмму и соответствует периоду чередования $L_k = 30$ нм. Схематически типичная рентгенограмма показана на рис. 1. Существование двух систем периодичности отражает особенности структуры "шиш-кебаб", в которой боковые кристаллы имеют большой период L_k , а центральный стержень — L_s . Большой период обоих составных элементов данной структуры растет при увеличении ММ полиэтилена. Значения этих размеров в поверхностном слое, как правило, несколько ниже таковых в объеме образца (таблица).

На рис. 2 показаны спектры КР образцов в области полос ДАМ. Во всех спектрах проявляются два максимума, соответствующие двум системам кристаллитов. Частоты пиков уменьшаются (протяженность ВСЦ увеличивается) как при росте ММ полиэтилена, так и при удалении от поверхности вглубь образца. Найденные по положению пиков величины l_s и l_k также приведены в таблице.

Размер L , определенный по рентгеновским данным, отражает величину большого периода в аморфно-кристаллическом полимере. Величину l , найденную из спектров ДАМ, обычно связывают с длиной кристаллитов, построенных из ВСЦ. Следовательно, разность $L - l$ формально дает толщину аморфных прослоек. Мы определили эту величину для обеих систем кристаллов, составляющих "шиш-кебаб" (таблица) и обнаружили интересную закономерность. Для боковых образований $L_k - l_k = 8 - 9$ нм при $l_k = 33 - 35$ нм (в объеме) или $L_k - l_k = 7 - 8$ нм при $l_k = 22 - 24$ нм (вблизи поверхности), что характерно для аморфной прослойки в ориентированном полимере. В то же время разность $L_s - l_s$, относящаяся к центральному стержню, оказалась сравнима по величине с l_s : 21 - 31 и 31 - 41 нм соответственно. Для высокоориентированного полимера это неправдоподобно большая толщина аморфной прослойки. Поэтому для правильной интерпретации полученного результата следует принять во внимание следующее обстоятельство.

ДАМ локализованы на ВСЦ, но их частота определяется не длиной молекулы, а расстоянием между дефектами, нарушающими регулярную последовательность *транс*-зигзагов. Наиболее вероятно появление таких дефектов на границах кристаллитов, тогда длина ВСЦ совпадает с размером кристаллитов. Однако возможно сущест-

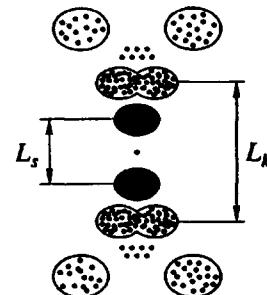


Рис. 1. Схематическое представление типичной рентгенограммы образца ПЭ, содержащего структуру типа "шиш-кебаб".

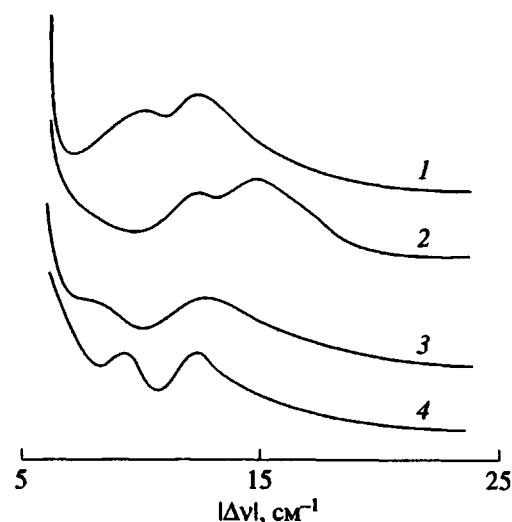


Рис. 2. Спектры КР в области полос ДАМ образцов ПЭ с $M = 182 \times 10^3$ (1, 2) и 478×10^3 (3, 4) при фокусировке луча возбуждающего лазера в объем (1, 3) и приповерхностный слой образца (2, 4). Спектры каждого из образцов нормированы по площади.

вование ротационных дефектов, препятствующих распространению ДАМ внутри кристалла (например, поворот планарного зигзага на 180°) [4]. Такой дефект в кристаллите почти не влияет на модуль и механическую прочность нагруженной цепи, не проявляется в рентгеновском рассеянии, но толщина аморфных прослоек, определенная формальным вычитанием $L - l$, оказывается завышенной. Высокие значения рассчитанных таким образом размеров аморфных прослоек в

Размеры составных элементов образований "шиш-кебаб" в ПЭ (нм)

$M \times 10^{-3}$	Поверхностный слой						Объем					
	L_k	l_k	$L_k - l_k$	L_s	l_s	$L_s - l_s$	L_k	l_k	$L_k - l_k$	L_s	l_s	$L_s - l_s$
182	29	22	7	55	27	28	33	25	8	55	31	24
478	31	24	7	56	32	24	35	26	9	62	41	21

наших образцах становятся понятными, если допустить наличие нарушений регулярности *транс*-последовательностей. Высокие значения $L_s - l_s$, связанны с тем, что в структуре "шиш–кебаб" ПЭ центральный сердечник содержит большое количество дефектов; с повышением ММ их число несколько падает.

Увеличение линейных размеров кристаллитов при удалении от внешней границы образца является следствием различия в скорости охлаждения его внутренних и наружных областей [5]. Влияние ММ на L и l вызвано повышением связности сетки зацеплений полимера при увеличении контурной длины цепей [6]. При этом очевидно, что в обоих случаях рост большого периода происходит вследствие увеличения размера кристаллитов, поскольку размер аморфной прослойки падает или не изменяется.

Что касается зависимости размеров элементов структуры "шиш–кебаб" от ММ, то протяженность ВСЦ, расположенных в центральном стержне, изменяется с ММ сильнее, чем длина

ВСЦ боковых образований. На наш взгляд, этот факт является следствием того, что сердечник испытывает при своем формировании действие механического поля, а боковые кристаллиты благодаря своему расположению частично защищены от сдвиговых нагрузок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bayer R.K., Eliah A.E., Seferis J.C.* // *Polym. Eng. Rev.* 1984. V. 4. № 2. P. 201.
2. *Odell J.A., Grubb D.T., Keller* // *Polymer.* 1978. V. 19. № 3. P. 617.
3. *Peterlin A.* // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. № 2. P. 838.
4. *Марихин В.А., Валтонен А.И., Золотарев В.М., Мирза А.В., Мясникова Л.П., Чмель А.* // *Высокомолек. соед.* 1990. Т. 32. № 11. С. 2378.
5. *Ania F., Bayer R.K., Baltá-Calleja F.J.* // *Proc. 25th Europhys. Conf. on Macromolecular Physics, St. Petersburg.* 1992. P. 133.
6. *Savitsky A.V., Gorshkova I.A., Frolova I.L., Shmikk G.N.* // *Polym. Bull.* 1984. V. 12. № 3. P. 195.

Shish–Kebab Structure in Injection Moulded Polyethylene

F. Ania*, F. J. Baltá-Calleja*, R. K. Bayer** and A. E. Chmel***

*Instituto de Estructura de la Materia
28006 Madrid, Spain

**Institut fur Werkstofftechnik, Universitat GH
Kassel, Germany

***Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Science
Politekhnicheskaya ul., 26, St. Petersburg, 194921 Russia

Abstract – The quantitative parameters of fine space organization of shish–kebabs in injection moulded PE with average molecular weight 182×10^3 and 478×10^3 are measured by combining the SAXS and the low-frequency Raman spectroscopy methods. It was shown that the subsurface layer does not exhibit any qualitative difference as compared with the inner regions, but the linear dimensions of both central and side crystallites, as well as long period, are smaller near the outer border than in the bulk. Indirect data pointed out the significant concentration of rotational defects in central rods which decreases with an increase of molecular weight.