ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1996, том 38, № 5, с. 820–827

УДК 541.64:539.3:543.42

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОРИЕНТИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 1996 г. С. А. Гордеев*, Г. Ю. Николаева**, К. А. Прохоров**

* *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук*
117912 Москва, Ленинский пр., 29

** *Институт общей физики Российской академии наук*
117942 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 23.03.95 г.

На примере образцов линейного ПЭ с $M_w = 2.4 \times 10^5$ и 2.2×10^6 показаны новые возможности метода поляризационной спектроскопии комбинационного рассеяния для изучения структуры полимеров. В соответствии с правилами отбора выбрана геометрия рассеяния, в которой полосы 1063 и 1295 $см^{-1}$ чувствительны к ориентации связей С–С в кристаллических областях ПЭ. Изучена эволюция спектров комбинационного рассеяния ПЭ при переходе от изотропного состояния к предельно ориентированному. Показано, что механизм перехода ламелярной структуры в фибриллярную не зависит от способа получения изотропного образца. Использование микрорежима позволило детально исследовать структуру образца в области шейки. Полученные данные свидетельствуют о том, что изменение ориентации полимерных цепей по длине шейки происходит монотонно.

ВВЕДЕНИЕ

Информация о строении гибкоцепных кристаллизующихся полимеров на разных масштабных и структурных уровнях чрезвычайно важна как для построения микроскопических теорий формирования и эволюции структуры полимеров при различных внешних воздействиях, так и для решения прикладных проблем получения материалов и прогнозирования их свойств. Основные экспериментальные результаты о структуре кристаллизующихся полимеров на молекулярном и надмолекулярном уровнях получены методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, РСА, ЯМР-спектроскопии. К настоящему времени сложились определенные, ставшие классическими, представления о возможностях каждого из этих методов в идентификации различных деталей структуры полимеров [1].

В последнее время серьезное развитие получил еще один метод исследования структуры полимеров – спектроскопия комбинационного рассеяния (**КР**) света [2–6]. Главной причиной этого явился качественный скачок в системе регистрации, связанный с использованием высокочувствительных многоканальных детекторов и микрорежима, позволяющего исследовать объекты размером порядка несколько микрон. Основные достоинства данного метода – практически полное отсутствие ограничений на агрегатное состояние, размер и массу образцов; возможность совмещения измерительной установки с устройством нагружения (механического, термического, электрического и т.д.); малое время получения спектра КР в сравнении с другими структурными методами. Последнее помимо повышения производительности экспериментальных исследований имеет и принципиальное значение – при использовании многоканальных анализаторов спектра возможно наблюдать эволюцию структуры материала в режиме реального времени.

Примерами эффективного применения метода КР света для исследования структуры полимеров служат работы [5, 6], посвященные изучению структуры ориентированных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (**СВМПЭ**) непосредственно в процессе механического воздействия. Авторы этих работ наблюдали кинетику нагружения проходных молекул при различных режимах деформирования, оценили эволюцию распределения напряжений проходных цепей в аморфных областях высокоориентированного ПЭ. Другим примером является работа [7], где были измерены линейные размеры структурных образований типа "шиш-кебаб" в ПЭ, полученном литьем под давлением.

Важную информацию о структуре полимеров, в частности об ориентации молекул и их конформационном составе, можно получать, взяв за основу некоторые подходы, развитые для ИК-спектроскопии [8], например, используя высокую избирательность активных в КР колебаний к направлению поляризации падающего излучения – так называемые правила отбора. Однако в современной литературе практически нет эксперимен-

тальных работ, посвященных использованию этого направления спектроскопии КР для изучения структуры полимеров.

Цель настоящей работы – на примере линейного ПЭ показать возможности поляризационной спектроскопии КР для исследования структуры полимеров в ориентированном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили линейные СВМПЭ с $M_w = 2.2 \times 10^6$ и ПЭВП марки 288-84 с $M_w = 2.4 \times 10^5$. Ориентированные образцы для спектроскопических исследований были получены различными способами. В первом случае (серия 1) – это многоволоконные нити, получаемые на разных стадиях процесса гель-технологии из СВМПЭ. В табл. 1 приведены основные механические характеристики исследуемых нитей. Детали их получения и особенности механического поведения подробно описаны в работах [9–11]. По уровню механических свойств данные материалы близки к промышленно выпускаемым нитям из СВМПЭ "Dyneema" и "Spectra", исследованным в работах [5, 6].

Вторая серия образцов – пленочные нити, образованные путем одноосного растяжения при 130°C пленки толщиной 0.2 мм, полученной прессованием порошка СВМПЭ при 200°C. Их механические свойства также приведены в табл. 1. И, наконец, по традиционной расплавной технологии была получена мононить из ПЭВП с кратностью вытяжки 10. Ее механические характеристики: прочность 0.6 ГПа, модуль упругости 10 ГПа, разрывное удлинение 25%. Механические характеристики образцов определяли на разрывных машинах "Instron-1122" и "TiraTest-2200", все тесты проводили при комнатной температуре, скорость растяжения составляла 0.02 $с^{-1}$.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния использовали двойной монохроматор U1000 фирмы "Jobin Yvon", оборудованный микроприставкой, позволяющей проводить измерения по схеме "рассеяние назад" и фокусировать лазерный пучок до поперечного размера в несколько микрон. В качестве детектора использовали ФЭУ, работающий в режиме счета фотонов. Источником излучения с длиной волны 514.5 нм служил Ar^+-лазер, мощность на образце составляла 150 мВт; для исключения локального нагрева образца лазерный пучок был сфокусирован в пятно диаметром 10 мкм. Все спектры записывали при комнатной температуре со спектральным разрешением 3 $см^{-1}$ и временем накопления в каждой точке 1 с. Для исключения влияния краевых эффектов лазерный пучок направляли на центральную часть образца.

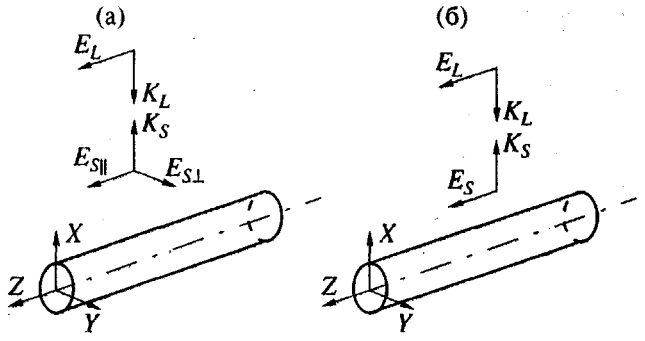

Рис. 1. Схемы измерения спектров КР: а – геометрия 1, б – геометрия 2. K_L и E_L – волновой вектор и поляризация падающего излучения (накачки), K_S и E_S – волновой вектор и поляризация рассеянного излучения (сигнала), X, Y, Z – лабораторная система координат.

Спектр каждого образца регистрировали в двух геометриях рассеяния (рис. 1). Направление деформации образцов совпадало с осью Z лабораторной системы координат, которая определялась следующим образом: направление оси X совпадало с направлением волнового вектора падающего излучения, а ось Z – с направлением его поляризации. Для равноценной регистрации линий с различной поляризацией в рассеянный пучок помещали пластинку $\lambda/4$. Деполяризация падающего излучения, обусловленная мутностью образца, была незначительной.

Таблица 1. Механические характеристики исследуемых образцов

Кратность вытяжки	Прочность, ГПа	Начальный модуль, ГПа	Деформация при разрыве, %
Серия 1			
1	0.02	0.04	210
5	0.2	1.5	190
10	0.6	2.4	41
15	1.2	24	8.3
20	1.6	37	7.3
25	2.3	57	6.6
30	2.5	83	4.6
35	2.7	100	4.2
40	3.0	110	4.1
Серия 2			
1	0.07	0.65	43
4	0.4	1.3	15
6	0.6	4.1	13
9	0.7	5.6	10
12	0.75	6.2	9
16	0.8	7.5	8.5

Таблица 2. Фундаментальные колебания для орторомбической решетки ПЭ

Колебание	Частота, $см^{-1}$	Симметрия
Асимметричное валентное колебание связи С–С	1063	$B_{2g} + B_{3g}$
Симметричное валентное колебание связи С–С	1130	$A_g + B_{1g}$
Крутильное колебание группы CH_2	1296	$B_{2g} + B_{3g}$
Результат взаимодействия деформационного колебания (A_g) и первого обертона маятникового колебания (B_{2u}) группы CH_2	1417 1440 1461	A_g $A_g + B_{1g}$ $A_g + B_{1g}$
Симметричное валентное колебание связи С–Н	2848	$A_g + B_{1g}$
Асимметричное валентное колебание связи С–Н	2883	$A_g + B_{1g}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фундаментальные колебания в спектрах КР полиэтилена подробно описаны в работах [12, 13]. Для наблюдаемых линий проведено достаточно надежное отнесение, хотя имеются и отдельные сомнения по идентификации некоторых частот [14, 15]. В табл. 2 приведены данные по спектрам КР, используемые в настоящей работе при соотнесении частот с определенными типами колебаний.

Выбор двух геометрий рассеяния при регистрации спектров имеет принципиальное значение и связан со значительным изменением в процессе растяжения направления кристаллографической оси *c* орторомбической ячейки ПЭ относительно направления растяжения. Известно, что в высокоориентированном ПЭ эти направления совпадают. В таком случае, согласно правилам отбора, в спектре образца в геометрии 1 должны проявляться колебания симметрий A_g, B_{2g} и B_{3g}, а в случае геометрии 2 – только A_g. При обработке экспериментальных результатов, чтобы иметь возможность сравнивать спектры различных образцов, интенсивность всех линий нормировали на интенсивность полосы 1130 $см^{-1}$ после предварительного вычета фона. Выбор данной полосы для нормировки обусловлен двумя обстоя-

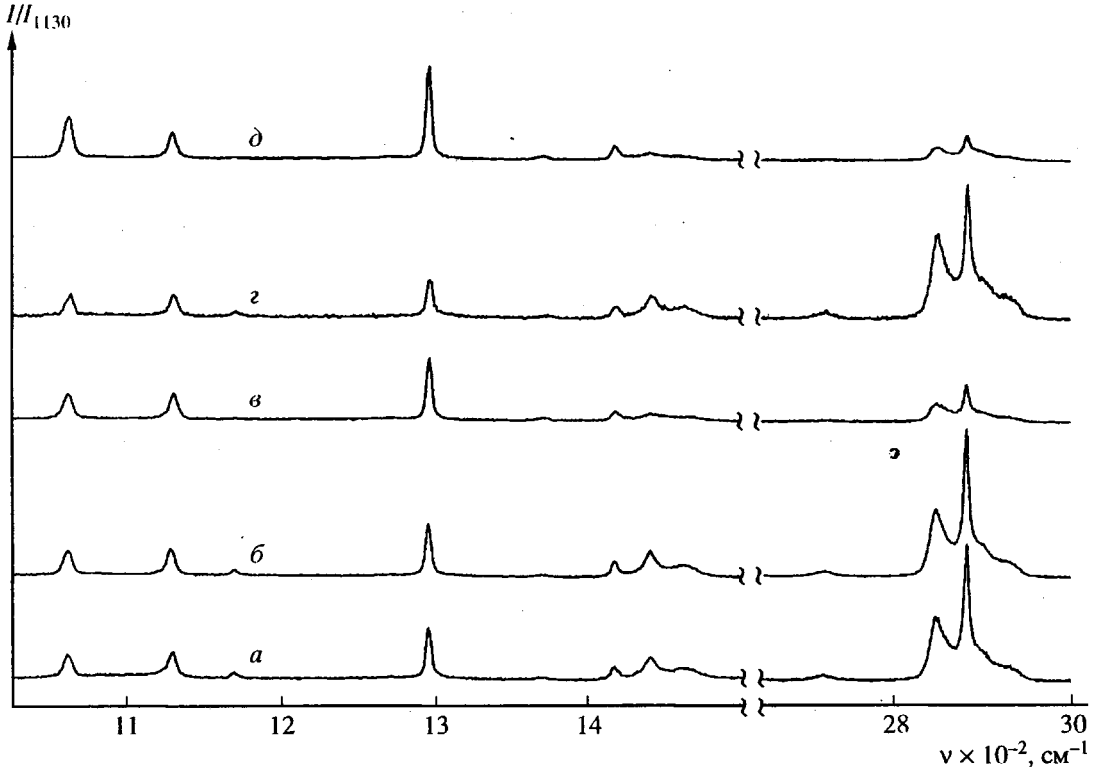

Рис. 2. Спектры КР, измеренные в геометрии рассеяния 1: для порошка СВМПЭ (*а*); неориентированного волокна, полученного по гель-технологии с $\lambda = 1$ (*б*); ориентированного волокна, полученного по гель-технологии с $\lambda = 25$ (*в*); гранул ПЭВП (*г*); волокна из ПЭВП с $\lambda = 10$ (*д*).

тельствами. Во-первых, она связана с фундаментальным симметричным колебанием валентной связи С–С. Во-вторых, это колебание разрешено в обеих рассматриваемых нами геометриях рассеяния и практически не претерпевает изменений в интенсивности при увеличении кратности вытяжки.

На рис. 2 представлены спектры КР исходных полимеров и различных материалов из них, полученные в геометрии 1. Видно, что независимо от надмолекулярной структуры, ММ, способа получения и степени ориентации в спектрах присутствуют все полосы, приведенные в табл. 2, для указанного диапазона частот. Способ перевода полимера в ориентированное состояние (через расплав или через раствор) также почти не влияет на форму спектра. Единственной характеристикой, от которой существенно зависит соотношение интенсивностей полос в спектре КР исследуемых образцов, является кратность вытяжки, определяющая степени кристалличности и ориентации образца.

На рис. 3 приведены спектры КР, полученные в геометриях 1 и 2 для двух серий образцов из СВМПЭ с различной степенью растяжения; серия 1 – многоволоконные нити, полученные по гель-технологии, серия 2 – пленочные нити. Способ приготовления исходного образца сказывается как на предельной кратности вытяжки, так и на других механических характеристиках (табл. 1). Известно, и наши результаты лишний раз подтверждают, что формование СВМПЭ из раствора через гель-состояние приводит к образованию структуры, наиболее предрасположенной к ориентированию. Как следствие, механические характеристики таких материалов, максимально ориентированных при оптимальных условиях, сравнимы с теоретическими значениями для ПЭ

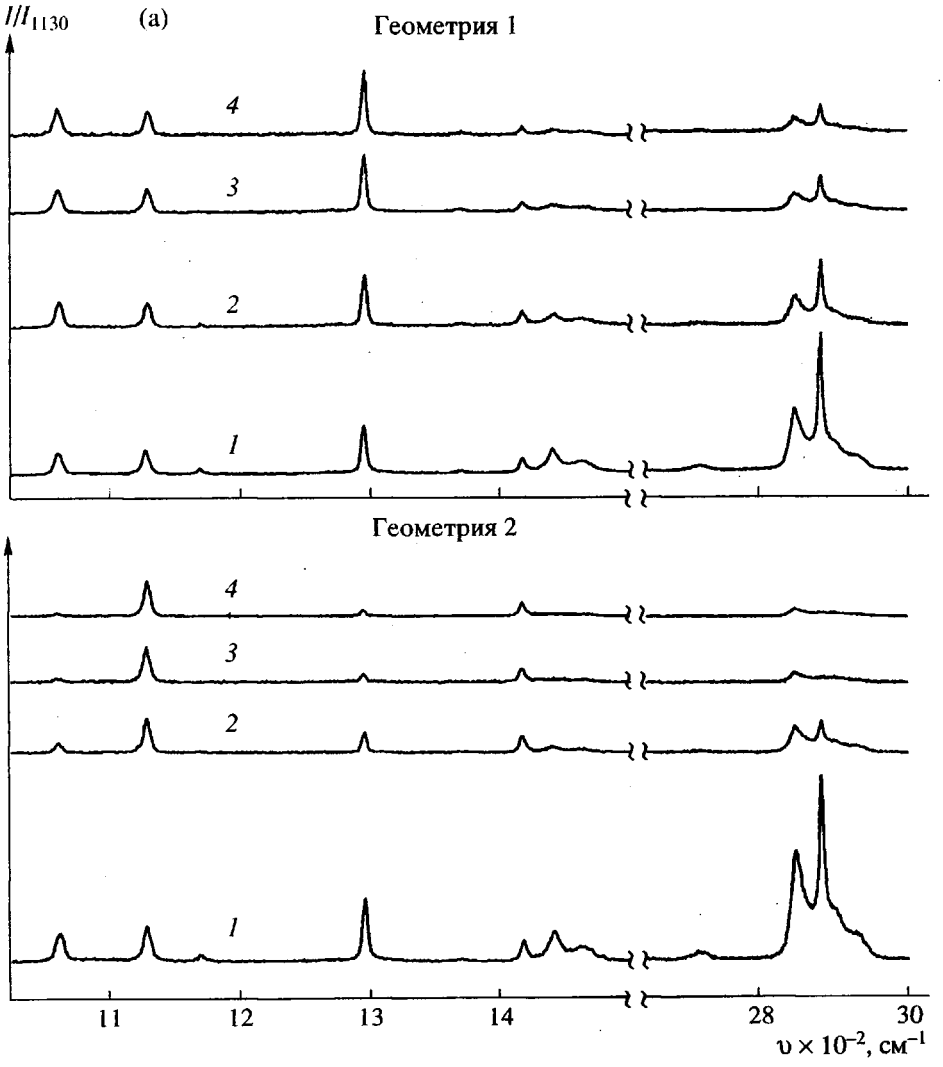

Рис. 3. Эволюция спектров КР, полученных в двух геометриях рассеяния с ростом кратности вытяжки образцов серии 1 (а) и 2 (б); λ = 1 (*1*), 10 (*2*), 25 (*3*), 40 (*4*) для серии 1 и λ = 1 (*1*), 4 (2), 9 (*3*), 16 (*4*) для серии 2.

[16]. Несмотря на разницу в свойствах, нетрудно заметить общие для обеих исследуемых серий закономерности изменений в спектрах с ростом кратности вытяжки. В случае геометрии 1 эти закономерности проявляются в постепенном вырождении структуры полос в области 1400–1450 $см^{-1}$, медленном росте интенсивности полосы 1295 $см^{-1}$ и незначительных изменениях интенсивности полосы 1063 $см^{-1}$ относительно выбранной нормировки. Напротив, в геометрии 2 существенные изменения наблюдаются практически для всех полос, особенно на начальных стадиях процесса ориентирования.

Отсутствие принципиальных отличий в эволюции спектров КР под влиянием деформации для двух исследуемых серий образцов нагляднее проявляется в зависимости интенсивности полос от относительной кратности вытяжки (рис. 4). Последняя величина, являющаяся результатом нормировки экспериментальных значений кратности вытяжки на ее предельное значение для каждой серии, введена для количественного анализа материалов с различной деформационной способностью. Наиболее существенно геометрия рассеяния влияет на поведение полос 1063 и 1295 $см^{-1}$. Если в геометрии 1 их интенсивность для обеих серий образцов практически не меняется, то в геометрии 2 выделяются две области, где интенсивность по-разному зависит от кратности вытяжки. При относительной кратности вытяжки $\lambda_{отн} \sim 0.2$ наблюдается резкое, приблизительно на порядок, падение интенсивностей указанных полос, при $\lambda_{отн} > 0.2$ их интенсивность остается практически неизменной.

Такое поведение этих линий хорошо согласуется с известными представлениями о двух этапах формирования фибриллярной структуры ПЭ [1]. Независимо от способа получения для изотропного образца характерна кристаллическая ламелярная структура, в которой кристаллографические

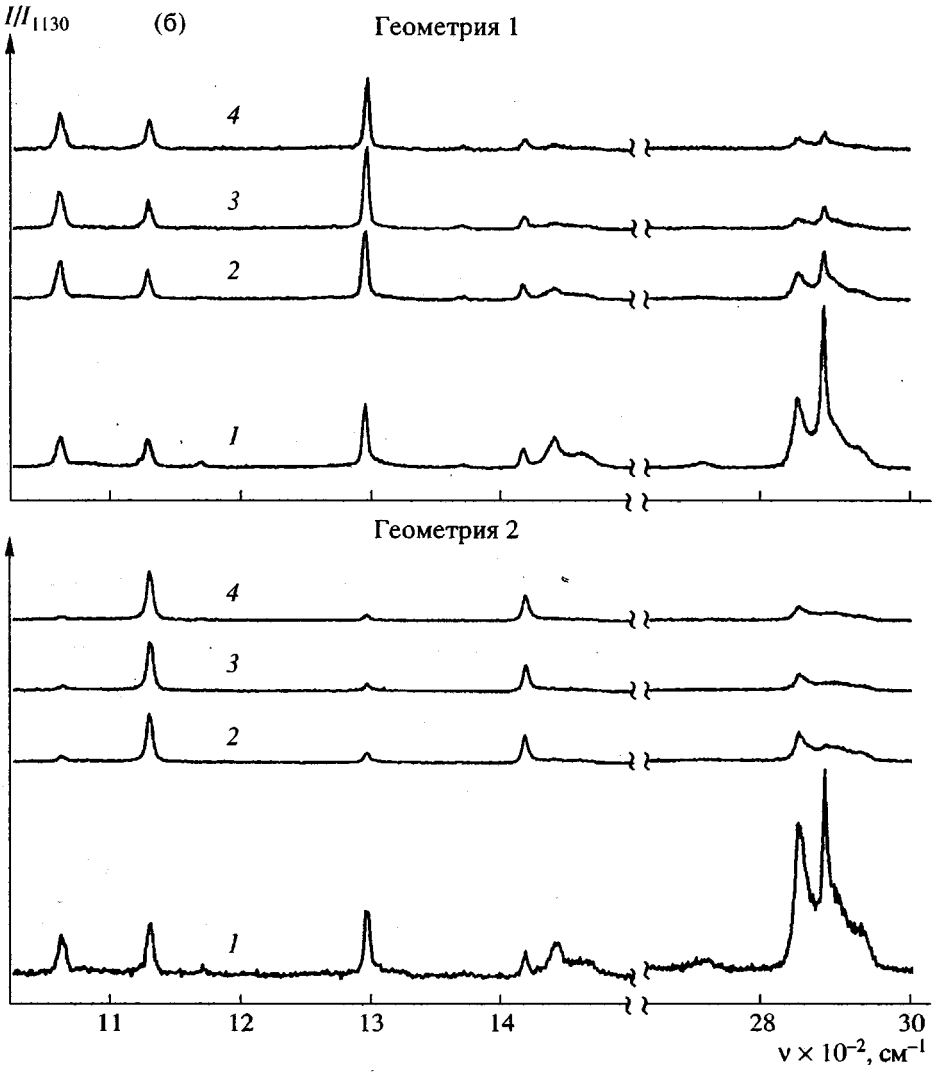

Рис. 3. Окончание.

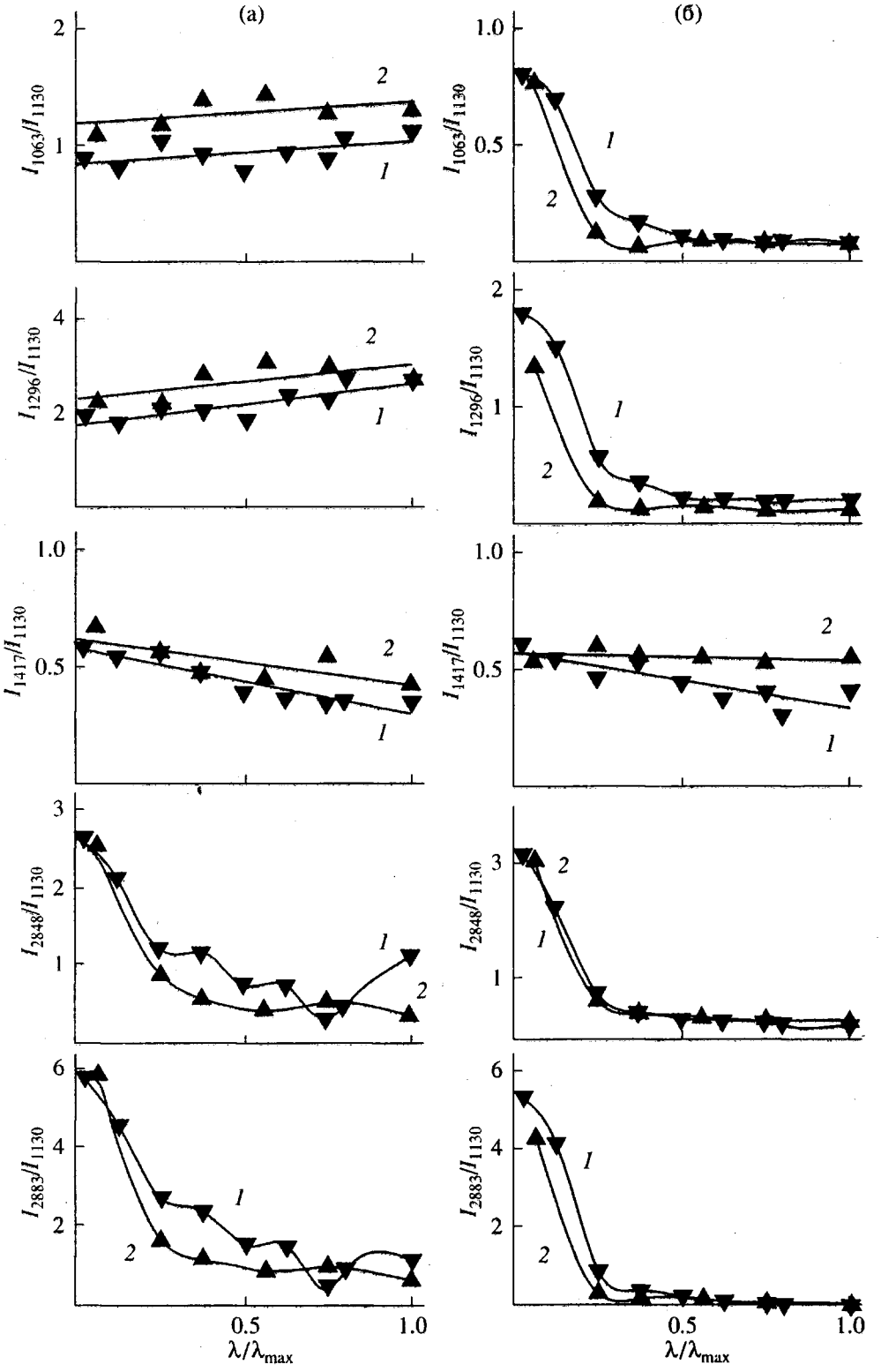

Рис. 4. Зависимости интенсивностей различных линий спектра КР от относительной кратности вытяжки для образцов 1 (*1*) и 2 (*2*). а – геометрия 1, б – геометрия 2.

оси распределены хаотически. На первом этапе ориентации ПЭ преобладают процессы рекристаллизации, сопровождающиеся такой переориентацией звеньев макромолекул, при которой они выстраиваются преимущественно параллельно оси волокна или пленки. Второй этап ориентации сопровождается скольжением фибрилл относительно друг друга, распрямлением и взаимным

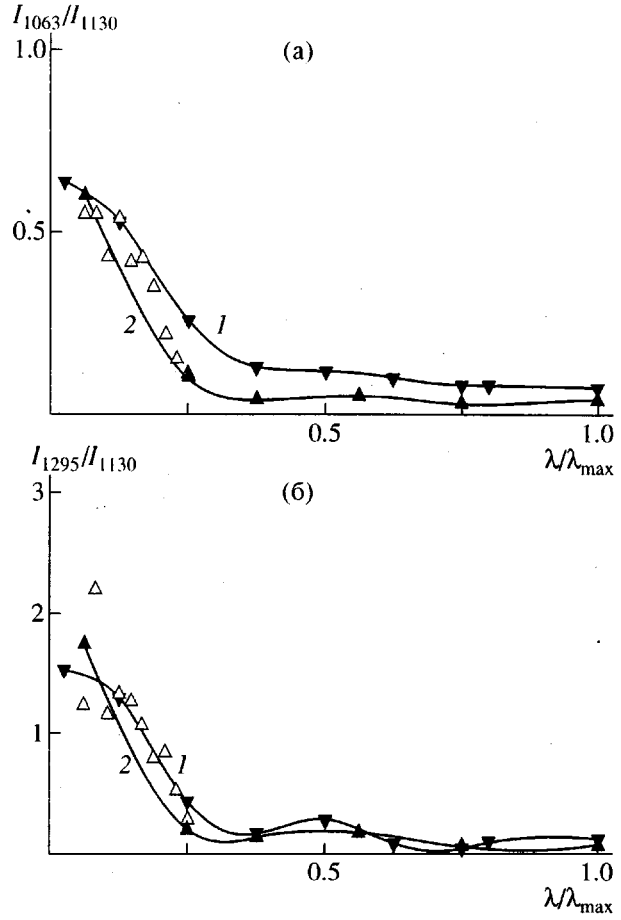

Рис. 5. Зависимости интегральной интенсивности полос 1063 (а) и 1295 $см^{-1}$ (б) от относительной кратности вытяжки для образцов серии 1 (*1*) и серии 2 (*2*). Светлые точки соответствуют сканированию образца 2 в области шейки.

проскальзыванием внутри- и межфибриллярных проходных цепей. Иначе говоря, происходит дальнейшая доориентация макромолекул вдоль оси волокна, упорядочение кристаллической структуры. Для обеих серий исследованных образцов переход от первого этапа деформирования ко второму наблюдается при $\lambda_{отн} \approx 0.2$. При этом же значении $\lambda_{отн}$ происходит изменение в их механическом поведении. Примечателен тот факт, что несмотря на существенные отличия в условиях получения образцов и их предельных механических свойствах, изменение и спектроскопических, и механических характеристик протекает одинаково. Также следует отметить количественное совпадение наших результатов, полученных методом КР, и аналогичных оценок для подобных материалов методами РСА [17].

Поведение других полос сложнее, и использование их для анализа структуры ПЭ требует дополнительных исследований. По мнению автора работы [18], интегральная интенсивность линии 1417 $см^{-1}$ характеризует степень кристалличности образца, а линия 1440 $см^{-1}$ – наличие как кристаллических областей, так и областей с выпрямленными цепями, но не имеющими дальнего порядка в боковом направлении. Ранее при изучении образцов ПЭ с различной степенью кристалличности было замечено, что полуширина линий в диапазоне 1400–1500 $см^{-1}$ уменьшается с ростом степени кристалличности [13]. Также интересно отметить корреляцию между изменениями спектра в области частот 1440–1500 $см^{-1}$ и 2800–3000 $см^{-1}$. Согласно работе [12], многочисленные обертоны фундаментальных колебаний первой области, усиленные резонансом Ферми, проявляются во второй области.

Основные изменения в структуре ПЭ при ориентировании происходят на начальных стадиях деформирования, поэтому их детальное изучение представляет интерес. Переход ПЭ из изотропного состояния в ориентированное происходит скачкообразно, что проявляется в образовании шейки [1]. Переориентация цепей вдоль оси образца происходит в небольшой зоне, которая в нашем случае составляет около 150 мкм для пленки и 10 мкм для волокна. Малый диаметр лазерного пучка на образце и непосредственное наблюдение изображения объекта на мониторе с увеличением до 100 крат позволили получить серию спектров КР пленки в области шейки с шагом 15 мкм. Первая точка соответствует изотропному состоянию образца ($\lambda_0 = 1$), а последняя – ориентированному ($\lambda_{max} \sim 4$).

Изменение спектров КР по длине шейки аналогично их изменению при наблюдении серии образцов с разной кратностью вытяжки и позволяет, в частности, восстановить в деталях зависимости интенсивностей линий 1063 и 1295 $см^{-1}$ от кратности растяжения λ в диапазоне от 1 до 4. Участок зависимости интегральной интенсивности $I_{инт}$ от λ (рис. 5) при $1 < \lambda < < 4$ (светлые точки) получен из КР-спектров в области шейки для образца 2. Значения кратности вытяжки в каждой точке сканирования рассчитывали согласно выражению $\lambda_n = \lambda_0 + (\lambda_{max} - \lambda_0)n/9$, где n – номер точки сканирования. Экспериментальные значения I_{1063}/I_{1130} и I_{1295}/I_{1130}, полученные при сканировании в области шейки с хорошей степенью точности ложатся на зависимость $I(\lambda)$, найденную при наблюдении образцов с разной кратностью вытяжки. Некоторый разброс точек на этом участке, по-видимому, обусловлен неравномерностью растяжения образца. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение ориентации молекул в области шейки происходит монотонно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди полученных в настоящей работе результатов следует особо выделить факт подобия эво-

люций спектров КР двух образцов, полученных принципиально разными способами. Отсюда следует, что при ориентировании ПЭ, независимо от используемых для этого приемов и несмотря на различие в достигаемых механических характеристиках, процесс формирования фибриллярной надмолекулярной структуры происходит одинаковым образом.

Использование микрорежима позволило детально исследовать изменение структуры образца в области шейки. Полученные данные свидетельствуют о том, что изменение ориентации полимерных цепей по длине шейки происходит монотонно. Таким образом, поляризационная спектроскопия КР позволяет изучать эволюцию структуры полимеров при ориентировании. Возможно получение количественных оценок степени ориентации макромолекул. Точность этих оценок существенно повысится, если следить за интегральной интенсивностью полос и изменением их формы при нагружении.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Мельнику (Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук) и К.В. Коротушенко (Институт общей физики Российской академии наук) за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
2. *Hartmann I., Kiefer W., Schuck G., Sollinger S.* // Proc. XIVth Intern. Conf. on Raman Spectroscopy. Hong-Kong. 1994. P. 710.
3. *Siesler H.W., Okretic S.* // Proc. XIVth Intern. Conf. on Raman Spectroscopy. Hong-Kong, 1994. P. 720.
4. *Everall N., Lumsdon J., Tayler P., Chalmers J., Ferwerda R., Van der Maas J.* Proc XIVth Intern. Conf. on Raman Spectroscopy. Hong-Kong, 1994. P. 708.
5. *Prasad K., Grubb D.T.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1989. V. 27. № 3. P. 381.
6. *Moonen J.A.H.M., Rovers W.A.C., Meier R.J., Kip B.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 3. P. 361.
7. *Аниа Ф.А., Балта-Каллейа Ф.Х., Байер Р.К., Чмель А.Е.* // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 3. С. 512.
8. *Пахомов П.М.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1987.
9. *Алексеев В.Г.* Дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург: Гос. ун-т технологии и дизайна, 1994.
10. *Гордеев С.А., Алексеев В.Г., Каминский В.Н., Цаплин Б.А., Галицын В.П.* // Хим. волокна. 1993. № 2. С. 26.
11. *Гордеев С.А., Каминский В.Н., Алексеев В.Г., Шелике Г.Ю.* // Хим. волокна. 1993. № 3. С. 36.
12. *Gall M.J., Hendra P.J., Peacock C.J., Cudby M.E.A., Willis H.A.* // Sperctrochim. Acta. A. 1972. V. 28. P. 1485.
13. *Gall M.J., Hendra P.J., Peacock C.J., Cudby M.E.A., Willis H.A.* // Polymer. 1972. V. 13. P. 104.
14. *Гилсон Т., Хендра П.* Лазерная спектроскопия КР в химии. М.: Мир, 1973.
15. *Wozny C.E., Sumpter B.G., Noid P.W.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 5. P. 3520.
16. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.
17. *Van Aerle N.A.J.M., Braam A.W.M.* // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 4429.
18. *Strobll G.R., Hagedorn W.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 1181.

Raman Spectroscopic Investigation of Orientation in the Course of Drawing Linear Polyethylene

S. A. Gordeev*, G. Yu. Nikolaeva, and K. A. Prokhorov****

* *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

** *Institute of General Physics, Russian Academy of Sciences ul. Vavilova 38, Moscow, 117942 Russia*

Abstract—The potential of a novel method of polarization Raman spectroscopy for investigation of the structure of polymers is shown on the example of polyethylene samples with $M_w = 2.4 \times 10^5$ and 2.2×10^6. According to the general selection rules, the scattering geometry was selected so as to make 1063- and 1295-cm^{-1} bands sensitive to orientation of C–C bonds in the crystalline domains of polymer. The evolution of the Raman spectra of PE in the course of drawing from isotropic state to that with the highest attainable orientation is investigated. The mechanism of transition from the lamellar structure to fibrillar one is shown to be independent of the particular method of sample preparation. Use of microscopic scanning made it possible to study the structure in the necking region. The data obtained shows that the change in orientation of the polymer chains along the length of a neck is continuous.