

## Эволюция строения приповерхностных нанослоев сверхвысокомолекулярного полиэтилена в процессе ориентационной вытяжки

© Д.В. Лебедев<sup>1</sup>, Е.М. Иванькова<sup>2</sup>, В.А. Марихин<sup>1</sup>, Л.П. Мясникова<sup>1</sup>, Е.И. Радованова<sup>1</sup>, Ю.М. Бойко<sup>1</sup>, М.В. Штильман<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Liuba.Myasnikova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 октября 2013 г.)

В окончательной редакции 10 декабря 2013 г.)

При использовании растрового электронного микроскопа SUPRA-55V и наноломинографа, позволяющего записывать термолюминесценцию от ультратонких приповерхностных слоев твердых тел, проведено сравнительное изучение строения поверхности пленочных нитей сверхвысокомолекулярного полиэтилена, ориентированных до разных степеней вытяжки из ксерогелей, полученных из 1.5 wt.% растворов полимера в декалине и вазелиновом масле. Найдено, что с увеличением кратности вытяжки интенсивность люминесценции падает, а максимумы, отвечающие за сегментальную подвижность, сдвигаются в сторону более высоких температур. Предполагают, что это обусловлено совершенствованием структуры приповерхностных слоев полимера (уменьшением количества микрополостей и сегментов молекул с большой степенью свернутости). Причем максимумы в кривых свечения от ориентированных гель-образцов из декалина сдвигаются больше, чем в гель-образцах из вазелинового масла, а в предельно ориентированных пленках наблюдается большая дискретизация кинетических единиц движения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 14.513.11.0096 от 21.06.2013) и РФФИ (грант 13-03-00634).

### 1. Введение

Несмотря на многочисленные работы по упрочнению полимеров, их разрывная прочность и модуль упругости остаются заметно ниже теоретических оценок этих величин. В настоящее время самые высокопрочные и высокомодульные волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), получаемые по методу гель-технологии, демонстрируют прочность на разрыв 3.2–3.6 ГПа, а модуль упругости не выше, чем 140 ГПа, в то время, как теоретический модуль макромолекулы полиэтилена в конформации транс-зигзага составляет 260–300 ГПа, а прочность при комнатной температуре с учетом термофлуктуационной теории Журкова может достигать 15–18 ГПа [1,2].

Одной из причин, заниженных по сравнению с теорией механических свойств полимера, на которую до сих пор не обращали внимания, может быть обогащение дефектами поверхностных слоев ультраориентированных волокон и пленок СВМПЭ. А разрушение материала, как известно, начинается именно с поверхности и инициируется поверхностными дефектами.

Метод термолюминесценции, использующий высокочастотную низкотемпературную маломощную плазму газового разряда в аргоне для возбуждения поверх-

ностного нанослоя исследуемого материала, позволяет получить уникальную информацию о наличии в нем микрополостей и конформационных дефектов (электронных ловушек).

Целью настоящей работы было исследование при помощи этого метода структуры приповерхностных нанослоев ориентированных пленочных нитей сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и ее изменения в процессе ориентационной вытяжки.

### 2. Экспериментальная часть

2.1. Материалы. Объектами исследования служили ориентированные нити СВМПЭ, полученные ориентационной вытяжкой ксерогелей СВМПЭ, приготовленных из растворов 1.5 wt.% реакторного порошка СВМПЭ-553 в декалине и в вазелиновом масле с добавлением антиоксиданта (0.1 wt.% di-*t*-butyl-*p*-cresol). Реакторный порошок СВМПЭ-553 был синтезирован в Институте катализа им. Г.К. Бореского СО РАН, (Новосибирск) на нанесенных титан-магниевого катализаторах и имел средневязкостную молекулярную массу  $M_w = 3 \cdot 10^6$ .

2.2. Приготовление образцов для исследования. Навеску порошка СВМПЭ-553 с антиоксидан-

том помещали в пробирку с растворителем и погружали в теплоноситель термостата, температуру которого поднимали от 100°C до температуры растворения СВМПЭ (120°C в случае декалина и 140°C в случае вазелинового масла) при постоянном перемешивании. Перемешивание прекращали, как только вязкость раствора начинала резко увеличиваться. Тогда мешалку извлекали из раствора, а в пробирку вставляли обратный холодильник с притертой пробкой, нагревали раствор до 160°C и выдерживали при этой температуре в течение часа для гомогенизации раствора. Затем прозрачный однородный раствор выливали в чашку Петри при комнатной температуре, где он мгновенно мутнел, превращаясь в гель. После высушивания мокрые гели превращаются в так называемые ксерогели, непрозрачные пластичные пленки. Рассчитанный объем раствора, выливаемого в чашку Петри, был таков, чтобы после высушивания толщина пленки ксерогеля составляла бы 80–100 мкм.

Ксерогели из декалина (ксерогель Д) получали удалением растворителя путем простого испарения при комнатной температуре в течение 2–3 дней. Для получения ксерогелей из вазелинового масла (ксерогель М) требовалась более сложная процедура. Сначала масло отжимали под небольшим давлением между слоями фильтровальной бумаги, а потом отмывали несколько раз в бензине и гексане при комнатной температуре, меняя растворитель 5–6 раз.

2.3. Ориентационная вытяжка ксерогелей. Ксерогели нарезали на полоски шириной 1–2 мм и подвергали высокотемпературной многоступенчатой ориентационной вытяжке, протягивая образец под грузом по поверхности контактного нагревателя, нагретого до 110°C, со скоростью 10 см/мин. Увеличивая нагрузку и температуру, получали ориентированные пленочные нити с разной кратностью вытяжки  $\lambda$  от 10–12, до 100–120 крат.

2.4. Электронная микроскопия. Структуру ориентированных гель-закристаллизованных пленочных нитей исследовали в растровом электронном микроскопе SUPRA-55V. Для предотвращения скапливания заряда на поверхности частиц последние помещались на специальные проводящие подложки и покрывались тонким слоем платины (не более 10 нм) путем катодного распыления. Для уменьшения деградирующего воздействия на полимерные образцы сканирующего электронного зонда исследования проводились при ускоряющем напряжении не более 5 кВ. Разрешающая способность микроскопа при таком напряжении не хуже 5 нм.

2.5. Термолюминесценция. Молекулярную подвижность изучали при использовании уникального прибора Нанолюминографа. Его конструкция и принцип работы подробно описаны в патенте [3] и статьях [4,5]. Активацию поверхности осуществляли низкотемпературной маломощной плазмой высокочастотного газового разряда в аргоне при давлении аргона 13.3 Па в течение 1 с при температуре образца 77 К. Нагрев образца после прекращения горения плазмы со скоростью 10 К/мин

сопровождался люминесценцией, регистрируемой фотоэлектронным умножителем, сигнал от которого поступал на ПК. Анализировали зависимость интенсивности свечения от температуры (кривые свечения).

### 3. Результаты эксперимента

Известно, что при ориентационном вытягивании любая исходная неориентированная надмолекулярная структура превращается в фибриллярную структуру, которая затем пластически деформируется при дальнейшей вытяжке за счет скольжения друг относительно друга образовавшихся фибрилл. На рис. 1 приведен для примера электронномикроскопический снимок перехода неориентированного участка ксерогеля Д в фибриллы, что подтверждает приведенное выше утверждение. На вставке в правом углу микрофотографии представлен процесс перестройки структуры при большем увеличении. Как показывают электронномикроскопические исследования, перестроение структуры в исследуемых нами ксерогелях происходит однотипно.

Ориентированные пленочные нити СВМПЭ с фибриллярной структурой, полученные на первой стадии вытяжки ксерогелей М и Д с образованием шейки, после активации их поверхности плазмой аргона на первый взгляд тоже светятся почти одинаково (рис. 2).

Некоторую разницу между ними все же можно обнаружить, если обратиться к более детальному анализу формы кривых свечения. Во-первых, следует напомнить, что немонотонное разгорание свечения образцов при нагреве (наличие максимумов на кривых свечения) обусловлено наличием неоднородного распределения электронных ловушек по глубине, которые разрушаются микроброуновским тепловым движением в температурных областях релаксационных переходов [5]. Причем низкотемпературные пики в области 140–170 К, как считают, соответствуют размораживанию торсионных

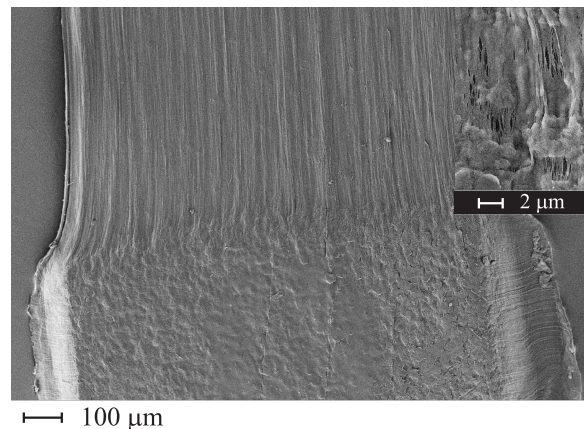
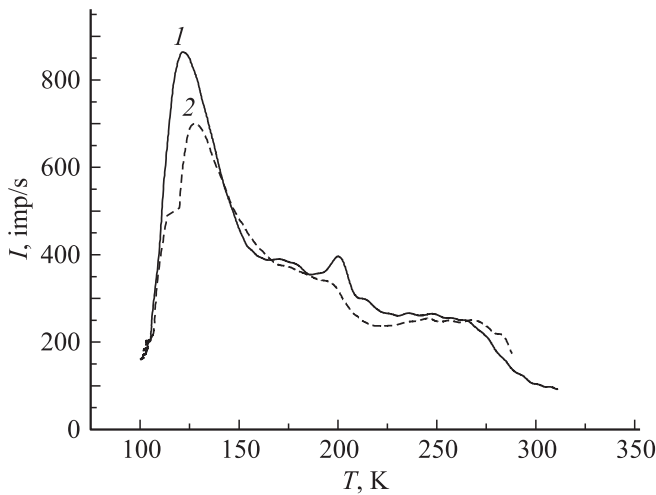


Рис. 1. Электронномикроскопический снимок перестроения исходной структуры ксерогеля Д в фибриллярную структуру в области шейки ( $\times 200$ ). В правом верхнем углу участок при большем увеличении ( $\times 10\,000$ ).



**Рис. 2.** Кривые свечения ориентированных пленок из ксерогеля М с кратностью вытяжки 12.7 (1) и из ксерогеля Д с кратностью вытяжки 12.6 (2) (1 стадия вытяжки — образование „шейки“).

колебаний двух-трех мономерных единиц, локализованных вблизи дефектов в кристаллитах или в неупорядоченных областях. Релаксационные переходы в области температур 150–170 К относят к квази-независимому движению более крупных сегментов молекул, порядка десятка мономерных единиц ( $\beta$ -релаксация), а переходы в области 240–270 К соответствуют уже кооперативному движению отдельных участков соседних цепей, сравнимых с сегментом Куна ( $\alpha$ -релаксация), т. е. стеклованию [6].

Сложная форма наблюдаемых кривых заставляет предполагать, что она обусловлена наложением нескольких элементарных релаксационных переходов. Для разложения экспериментальных кривых на элементарные пики использовалась программа PEAKFIT. Экспериментальные кривые удовлетворительно раскладывались на 5 максимумов. Результаты разложения кривых свечения от ориентированных „шейк“ ксерогелей М и Д приведены на рис. 3 и 4, соответственно, а температуры и площади элементарных максимумов даны в таблице.

Из сопоставления приведенных температур следует, что мелко-масштабная подвижность в ориентированных „шейках“ М и Д (пики 1 и 2) размораживается при близких температурах, но сегментальная подвижность в ориентированных образцах из ксерогеля Д (пики 3, 4 и 5) проявляется на 7–10 К выше, чем в образцах из ксерогеля М.

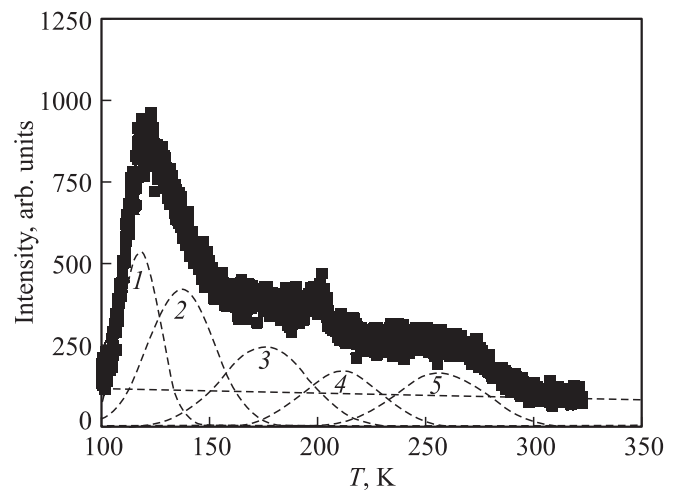
Мы полагаем, что электронные ловушки, которыми могут являться или микрополости размером около 1 nm [7] или конформационные дефекты в макромолекулах [8], преимущественно локализованы в неупорядоченных внутри и межфибриллярных областях. Разница в температурах размораживания сегментальной подвижности означает, что или длины кинетических единиц

движения (сегментов проходных молекул) в приповерхностных слоях образцов Д больше, чем в образцах М, или они расположены на более близком расстоянии друг от друга, так как межмолекулярное взаимодействие вносит существенный вклад в величину энергии активации сегментального движения. В настоящий момент не представляется возможным отдать предпочтение какому-то из этих факторов.

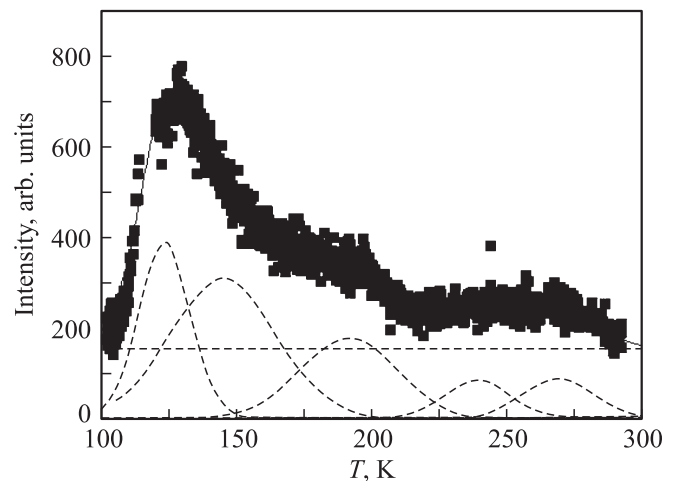
Что же происходит со структурой поверхностного слоя при дальнейшем растяжении?

На рис. 5. представлены кривые свечения от ориентированных образцов с промежуточной ( $\lambda = 50$ ) и с предельной кратностью вытяжки ( $\lambda > 100$ ) для пленок, полученных из ксерогеля М.

Видно, что форма кривой свечения с увеличением кратности вытяжки практически не меняется, однако заметно некоторое уменьшение интенсивности в области свечения мелко-масштабных дефектов (120–140 К),



**Рис. 3.** Разложение кривой свечения „шейки“, полученной из ксерогеля М ( $\lambda = 12.7$ ).



**Рис. 4.** Разложение кривой свечения „шейки“, полученной из ксерогеля Д ( $\lambda = 12.6$ ).

Температуры элементарных пиков плазмоиндуцированной термолюминесценции ( $T$ ) и площади под ними ( $S$ ) в отн. ед.

Растворитель и степень вытяжки $\lambda$	Мелкомасштабная подвижность				Сегментальная квазинеzависимая и кооперативная подвижность					
	Пик 1		Пик 2		Пик 3		Пик 4		Пик 5	
	$T, K$	$S$	$T, K$	$S$	$T, K$	$S$	$T, K$	$S$	$T, K$	$S$
Декадин										
$\lambda = 12.6$ („шейка“)	124	9239	145	14990	192	7936	239	2597	269	2873
$\lambda = 54.5$	127	4108	149	3930	188	2366	246	1188	293	3206
$\lambda = 124.5$	123	3139	145	5396	196	6703	253	6212	312	7486
Вазелиновое масло										
$\lambda = 12.6$ („шейка“)	118	11860	137	15790	176	12150	211	7651	257	8473
$\lambda = 50$	122	6511	142	5601	181	4582	244	3025	285	2908
$\lambda = 114$	124	4484	147	3186	185	3448	246	2226	288	1633

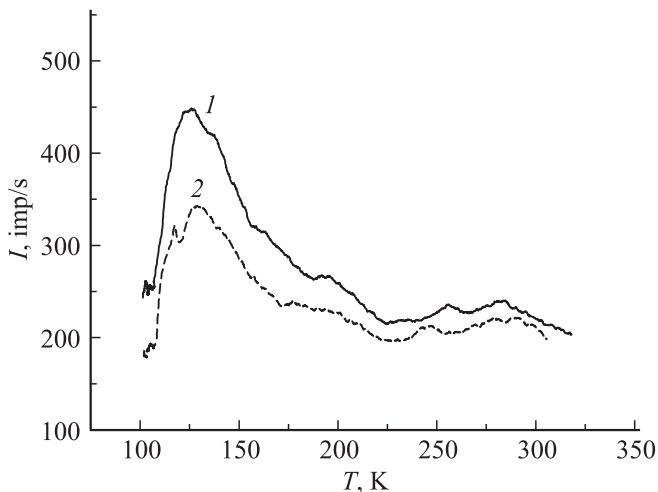


Рис. 5. Кривые свечения пленок с кратностью вытяжки  $\lambda = 50$  (1) и с  $\lambda = 114$  (2), полученных ориентационной вытяжкой ксерогеля М.

что свидетельствует о дальнейшем совершенствовании структуры поверхности с ориентацией пленок и уходе с их поверхности мелких дефектов (микропор, одиночных кинков или джогов). Наряду с этим, наблюдается некоторое смещение высокотемпературной части кривой в сторону высоких температур по сравнению с кривой свечения от ориентированной пленки с  $\lambda = 12.7$ . Это свидетельствует как об уменьшении степени свернутости молекул в неупорядоченных областях на поверхности пленок ориентированного полимера, так и о возрастающем межмолекулярном взаимодействии между сегментами молекул, благодаря, по-видимому, уменьшению расстояния между ними.

Сдвиг кривой свечения в сторону более высоких температур от ориентированных пленок из ксерогеля Д еще более ярко выражен. К тому же профиль кривых свечения от ориентированных ксерогелей Д заметно отличается от профиля кривой свечения, полученной при ори-

ентационной вытяжке ксерогелей М (рис. 6). Уже при вытяжке  $\lambda = 54.4$  на кривой свечения появляются намеки на целый ряд максимумов в области температур выше 190 К, интенсивность которых возрастает с вытяжкой.

Поскольку всякое нагружение, в соответствии с известной теорией Журкова, приводит к термофлуктуационному разрыву химических связей, то накопление разрывов может существенно отразиться и на релаксационном спектре материала. В работе [9] установлено, что каждый разрыв цепи в полиэтилене позволяет осуществиться около 100 *gои-транс* переходам в цепочках, находящихся в окрестности разорванной связи, т.е. разрыв цепи является лишь спусковым механизмом, приводящим к дальнейшей реализации конформационных превращений в соседних цепочках. Таким образом, происходит изменение в распределении элементов структуры в неупорядоченной области, что может приводить к расщеплению максимумов на кривой свечения. Явление расщепления максимума термолюминесценции

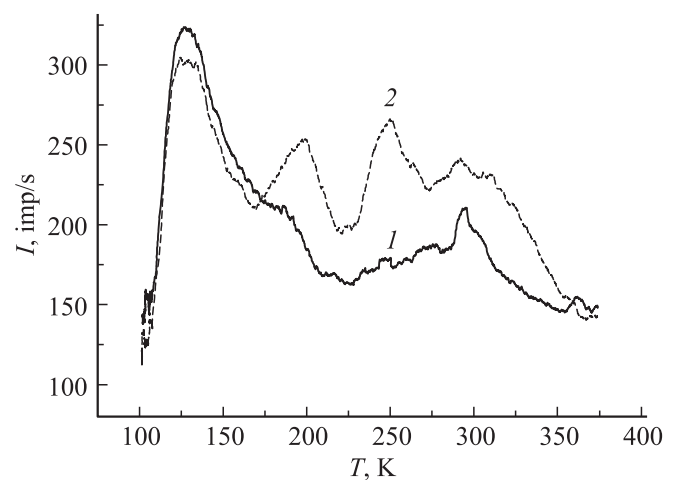
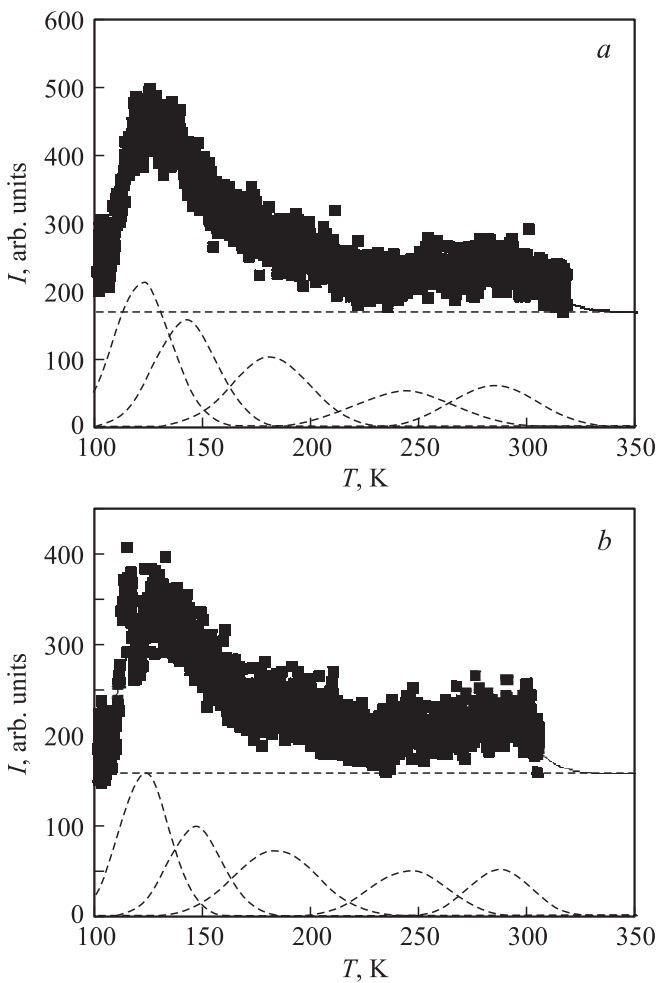
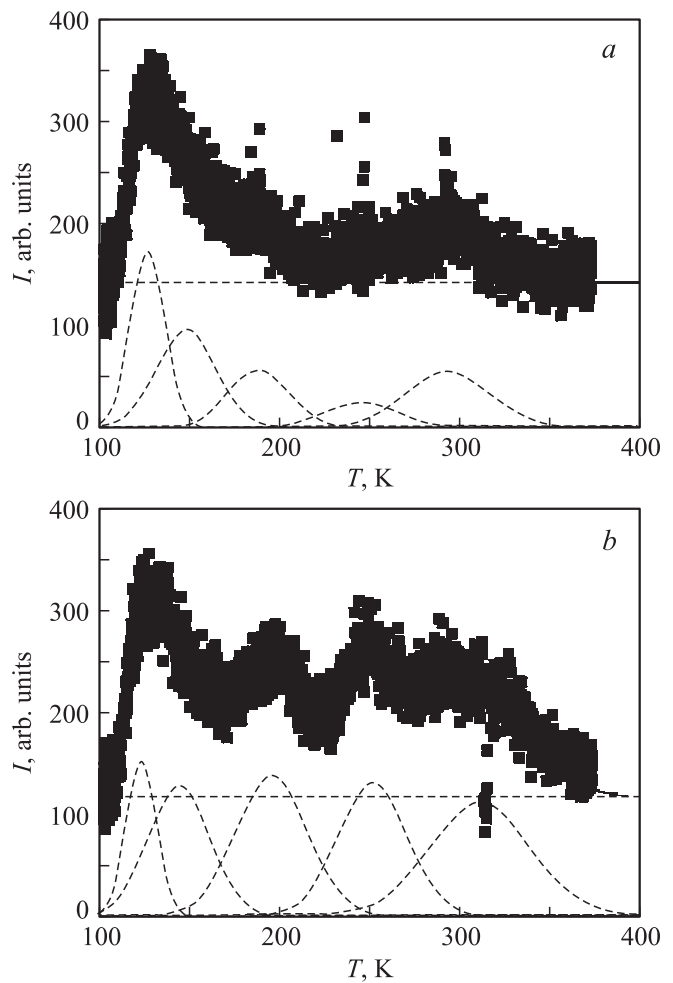


Рис. 6. Кривые свечения пленок с кратностью вытяжки  $\lambda = 54.4$  (1) и с  $\lambda = 124.5$  (2), полученных ориентационной вытяжкой ксерогеля Д.



**Рис. 7.** Разложение кривых свечения пленок с кратностью вытяжки  $\lambda = 50$  (a) и с кратностью вытяжки с  $\lambda = 114$  (b), полученных ориентационной вытяжкой ксерогеля М.



**Рис. 8.** Разложение кривых свечения пленок с кратностью вытяжки  $\lambda = 54.5$  (a) и с кратностью вытяжки с  $\lambda = 124.5$  (b), полученных ориентационной вытяжкой ксерогеля Д.

наблюдали авторы работы [10], которые готовили образцы линейного ПЭ кристаллизацией из расплава, меняя режимы подачи и снятия давления, а также скорость охлаждения. Ими было показано, что при одноосной деформации или закаливании происходит разделение максимума, соответствующего переходу стеклования, на две компоненты. Авторы полагают, что причиной этого разделения является различная степень напряженности участков аморфной области ПЭ, обогащенных определенными элементами структуры в неупорядоченных областях. По-видимому, с этим явлением мы сталкиваемся и в данном случае. Как упоминалось выше, максимумы при температурах выше 196 К наблюдаются уже у образцов ксерогеля Д с  $\lambda = 50$ . У предельно ориентированных образцов они выражены еще более явно. Появление этих максимумов может быть объяснено образованием кинетических единиц с различной степенью свернутости. Ясно, что самым распрямленным сегментам на поверхности соответствует самый высокотемпературный максимум.

Разложение экспериментальных кривых на элементарные максимумы термолюминесценции позволяет провести количественное сравнение изменений молекулярной динамики приповерхностных слоев с вытяжкой. На рис. 7 и 8 представлены разложения экспериментальных кривых свечения ориентированных пленок из ксерогелей М и Д с разной кратностью вытяжки.

В таблице приведены температуры максимумов разложения и площади под элементарными пиками для всех исследованных образцов. Видно, что температуры люминесцентных пиков, относящихся к размораживанию мелкомасштабной подвижности (пики 1 и 2) в пределах точности определения остаются практически неизменными, в то время как температуры пиков, при которых размораживается квазинезависимая сегментальная подвижность (пик 3) и кооперативная подвижность (пики 4 и 5), увеличиваются с увеличением кратности вытяжки. Причем сдвиг температуры размораживания кооперативной подвижности (пик 5) с вытяжкой гораздо больше в приповерхностных слоях ориентированных Д-пленок



(43 К), чем у М-пленок (31 К). К тому же величина этой температуры у предельно ориентированных Д-пленок (312 К) гораздо выше, чем у высокоориентированных М-пленок (288 К).

Это дает основание предполагать, что с увеличением кратности вытяжки в приповерхностных слоях ориентированных Д-образцов появляются сегменты молекул с очень малой степенью свернутости или полностью распрямленные и находящиеся под напряжением, расположенные параллельно друг другу и образующие своеобразные мостики между кристаллитами. В М-пленках распределение проходных молекул в неупорядоченных внутри- и межфибриллярных областях по степеням свернутости, по-видимому, более однородное. По мере вытяжки в них тоже проявляется тенденция к переходу сегментов молекул в состояние с меньшей свернутостью, однако такие напряженные молекулы, как в предельно ориентированных Д-пленках, отсутствуют.

Важно отметить, что вклад в кривую свечения от размораживания сегментальной подвижности (суммарная площадь под пиками 3, 4 и 5) превышает вклад от размораживания мелкомасштабной подвижности (суммарная площадь под пиками 1 и 2) в предельно ориентированных Д-образцах в 2,39 раза, а в М-образцах эти вклады почти одинаковы. Поскольку среднестатистические значения разрывной прочности (кратковременные механические свойства) высокоориентированных пленок, полученных из разных ксерогелей, в пределах точности измерений одинаковы, можно думать, что разница в молекулярной динамике приповерхностных слоев может сказаться на долговременных характеристиках ориентированных нитей (например, ползучести) или на их устойчивости к изгибным деформациям. Для выяснения этого вопроса требуется проведение дальнейших исследований.

#### 4. Заключение

1. Перестройка структуры из ламеллярной в микрофибриллярную сопровождается совершенствованием поверхностной структуры: уменьшением количества микрополостей и нерегулярных конформеров (электронных ловушек) и увеличением количества молекул с меньшей степенью свернутости, о чем можно судить по уменьшению интенсивности люминесценции и сдвигу температуры максимумов, отвечающих за сегментальную подвижность в сторону более высоких температур.

2. Этот процесс с увеличением кратности вытяжки происходит более интенсивно в образцах, полученных из ксерогелей Д, чем в образцах из ксерогелей М. В конечном итоге, в неупорядоченных областях предельно ориентированных образцов ксерогеля Д появляются напряженные сегменты молекул и сегменты молекул с малой степенью свернутости. Распределение сегментов проходных молекул в предельно ориентированных об-

разцах ксерогеля М более однородно, а напряженные проходные молекулы, по-видимому отсутствуют.

Высказано предположение, что разница в молекулярной динамике приповерхностных слоев ориентированных пленок из ксерогелей, полученных из разных растворителей, может сказаться на их долговременных свойствах (например, ползучести) и устойчивости к изгибным деформациям.

#### Список литературы

- [1] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [2] Г.М. Бартенев. Прочность и механизм разрушения полимеров. Химия, М. (1984). 280 с.
- [3] А.А. Калачев, Н.М. Блащенко, Ю.П. Иванов, А.Л. Мясников, Л.П. Мясникова, В.Л. Ковальский. Патент РФ № 2 112 650, 2003.
- [4] А.А. Калачев, Н.М. Блащенко, Ю.П. Иванов, В.А. Марихин, А.Л. Мясников, Л.П. Мясникова. Измер. техника **8**, 28 (2005).
- [5] Д.В. Лебедев, Е.М. Иванькова, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, V. Seydewitz. ФТТ **51**, 1645 (2009).
- [6] И.В. Кулешов, В.Г. Никольский. Радиотермомлюминесценция полимеров. Химия, М. (1991). 124 с.
- [7] R.N. Patridge. J. Polym. Sci. A **3**, 2817 (1965).
- [8] M. Meunier, N. Quirke. J. Chem. Phys., **113**, 369 (2000).
- [9] П.М. Пахомов. Конформационная структура и механика полимеров. Тверской государственный университет, Тверь. (1999) 234 с.
- [10] В.А. Аулов, Ю.А. Зубов, Г.И. Мухамедов, Н.Ф. Бакеев, Ф.Ф. Сухов, Н.А. Словохотова. ДАН СССР, **222**, 136 (1975).