

Введение В статье [1] рассмотрена первоначальная идентификация полос ножничных колебаний для метиленовых групп полиэтилена (ПЭ) методами Фурье-ИК спектроскопии (ФИКС) однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и пропускания (ПР). В настоящей работе представлено итоговое сопоставление полос ножничных колебаний ПЭ с литературными данными. Экспериментальные образцы: 1) ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 11503-070 (ГОСТ 16337-77); 2) ПЭ средней плотности (ПЭСП) марки Borstar FB1350 (Borealis, Европа); 3) ПЭ высокой плотности (ПЭВП) марки ПЭ2НТ22-12 (ТУ 2243-176-00203335-2007); 4) пакетная плёнка из ПЭНП (ПлПЭНП) толщиной 30 мкм (Уралпак, Россия); 5) пакетная плёнка из ПЭВП (ПлПЭВП) толщиной 15 мкм (Политек Урал, Россия); 6) ПЭВП, наполненный техническим углеродом, (ПЭВПНТУ) марки F3802B (ТУ 1112-035-00206428-99). Для каждого образца приготовлено 10 различных проб и получено по одному спектру с каждой пробы в диапазоне $600\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ с осью ординат в единицах оптической плотности (А). Каждый спектр состоял из одного сканирования образца. Фон снимался перед каждым спектром. Съёмка спектра занимала 10 с после прижатия к элементу НПВО. Для учёта рассеянного излучения во всех полученных спектрах проведены непараметрические базовые линии от $1400\text{ к }1500\text{ см}^{-1}$ в программе «PeakFit 4.11». Все описанные образцы сняты на спектрометре ALPHA-E (Bruker Optics, Германия) с приставкой НПВО. Приставка НПВО включала в себя элемент НПВО из селенида цинка и прижимное устройство с максимальной силой прижатия 200 Н. Угол падения излучения на границу элемента НПВО с образцом равен 45° . Спектры ПлПЭНП и ПлПЭВП дополнительно сняты на спектрометрах ALPHA-T с приставкой ПР. Параметры спектрометра ALPHA-E, -T: — точность длины волны $0,1\text{ см}^{-1}$; — абсолютная фотометрическая точность 0,001 в единицах пропускания. Параметры съёмки на ALPHA-E, -T: — разрешение 2 см^{-1} ; — фазовое разрешение 4 см^{-1} ; — режим фазовой коррекции Формана (Forman); — функция аподизации Нортон-Бира, средняя (Norton-Beer, medium); — показатель интерполяции (заполнения нулями) 2. Некоторые образцы измельчены в мельнице IKA A11 (IKA-Werke, Германия).

Результаты и их обсуждение По данным рентгеноструктурного анализа в закристаллизованном ПЭ существует две кристаллические ячейки двух различных сингоний — орторомбической сингонии (ОРС) и моноклинной сингонии (МКС) [2-5]. К транс-метиленовым ячейкам данных сингоний прилегают метиленовые цепи с различными транс- и гош-конформациями. Существование в закристаллизованном ПЭ двух ячеек разных сингоний названо кристаллическим полиморфизмом [6]. Элементарные ячейки описывают надмолекулярную структуру (НМС) ПЭ на уровне единиц Å. На уровне десятков и сотен Å НМС ПЭ может описать модель, включающая: — кристаллические вытянутые фибриллы ($\alpha 1$), состоящие из кристаллитов с выпрямленными цепями (КВЦ), которые в свою очередь состоят из ячеек МКС; — кристаллические складчатые ламели ($\alpha 2$),

состоящие из кристаллитов со сложенными цепями (КСЦ), которые в свою очередь состоят из ячеек ОРС; — промежуточные цепи (β_1 и β_2), прилегающие к α_1 и α_2 ; — аморфные цепи (γ), прилегающие к β . ФИКС с применением полос ножничных колебаний может описать закристаллизованный ПЭ на уровне α , β , γ . Соотношение полос ножничных колебаний с литературными данными по НМС ПЭ На рис. 1 показан Фурье-ИК спектр НПВО в диапазоне 1460—1474 см⁻¹. На всех рисунках далее сплошная линия — исходный Фурье-ИК спектр, пунктир — четвёртая производная Фурье-ИК спектра, повышающая разрешение и позволяющая разделить перекрывающиеся полосы [7]. Рис. 1 - Фурье-ИК спектр НПВО для измельчённого внешнего слоя ПЭВПНТУ марки F3802B (такой вид Фурье-ИК спектров соответствует возможностям современных серийных Фурье-ИК спектрометров) Именно на такое соответствие полос ножничных колебаний ПЭ с НМС указывает работа [8], механизм Джейла (Geil) [2—5], заключающийся в переходе части ОРС в МКС при деформации ПЭ, и механизм Кобаяси (Kobayashi) [9, 10], заключающийся в переходе части α_2 в α_1 при деформации ПЭ (рис. 2, 3 и табл. 1, 2). Фурье-ИК спектры при деформации гранул ПЭНП 11503-070, ПЭВП ПЭ2НТ22-12 показали переход α_2 и β_2 через γ в β_1 при постоянной α_1 (табл. 1). Фурье-ИК спектры гранул ПЭСП FB1350 и ПЭВПНТУ F3802B (табл. 1), показали переход α_2 и β_2 через γ и β_1 в α_1 , т.е. переход $\alpha_2 + \beta_2 \rightarrow \gamma \rightarrow \beta_1 \rightarrow \alpha_1$ при деформации не всегда завершается встраиванием цепей в α_1 , останавливаясь на β_1 . Это сравнение проведено для измельчённых и целых гранул ПЭНП, ПЭСП, ПЭВП и ПЭВПНТУ. Дополнительно проведено сравнение целых слоёв для ПЭВПНТУ (табл. 1, 2). Для всех случаев с ПЭВПНТУ сильно сжатый образец отличим от других образцов. Таблица 1 - Влияние сжатия $VF(\alpha_1)$, % $VF(\alpha_2)$, % $VF(\beta_1)$, % $VF(\beta_2)$, % $VF(\gamma)$, % ФИКС НПВО ПЭНП 11503-070, ↑, ▢, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ 16,2±0,3 17,3±0,3 31,4±0,4 19,1±0,2 15,9±0,1 ПЭСП FB1350, ↑, ▢, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ Продолжение таблицы 1 19,7±0,4 20,8±0,1 30,0±0,4 17,4±0,2 12,4±0,1 ПЭВП ПЭ2НТ22-12, ↑, ▢, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ 21,4±0,3 20,9±0,4 31,8±0,4 15,1±0,2 11,2±0,3 ПЭВПНТУ F3802B, ↑, ▢, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ 18,4±0,5 18,4±0,3 33,2±0,5 17,1±0,4 13,0±0,4 ПЭНП 11503-070, ↑, ▢, $\sigma \gg \sigma_{пр}$ 16,7±0,2 13,5±0,2 35,5±0,4 17,5±0,4 16,5±0,2 ПЭСП FB1350, ↑, ▢, $\sigma \gg \sigma_{пр}$ 21,5±0,5 12,6±0,5 34,4±0,5 15,3±0,2 15,5±0,3 ПЭВП ПЭ2НТ22-12, ↑, ▢, $\sigma \gg \sigma_{пр}$ 21,1±0,4 15,5±0,6 37,5±0,5 13,2±0,2 12,7±0,3 ПЭВПНТУ F3802B, ↑, ▢, $\sigma \gg \sigma_{пр}$ 19,6±0,2 11,7±0,4 39,8±0,4 13,6±0,2 15,5±0,1 Таблица 2 - Влияние условий кристаллизации $VF(\alpha_1)$, % $VF(\alpha_2)$, % $VF(\beta_1)$, % $VF(\beta_2)$, % $VF(\gamma)$, % ФИКС НПВО ПЭВПНТУ F3802B, ↑, ▢, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ 20,3±0,7 19,5±0,6 30,9±0,8 16,2±0,7 13,1±0,4 ПЭВПНТУ F3802B, ↓, ▢, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ 19,7±0,5 17,5±0,3 32,4±0,4 16,9±0,6 13,5±0,3 ПлПЭНП, ↑, ▢, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ 20,4±0,4 23,6±0,7 25,1±0,3 17,5±0,3 13,1±0,1 ПлПЭВП, ↑, ▢, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ 23,9±0,4 28±2 24,3±0,9 14,0±0,3 9,9±0,5 ФИКС ПР ПлПЭНП, ↓, ▢, $\sigma = 0$ 25,0±0,3 17,4±0,3 27,0±0,2 16,5±0,1 14,2±0,2 ПлПЭВП, ↓, ▢, $\sigma = 0$ 25,5±0,1 22,2±0,3 23,2±0,2 17,0±0,1 12,3±0,1 Рис. 2 - Механизм Кобаяси, отражающий переход части α_2 в α_1 при деформации ПЭ Рис. 3 - Фурье-ИК спектр НПВО для

ПЭВП ПЭ2НТ22-12: — (слева) внешний измельчённый слой, $\sigma \leq \sigma_{\text{пр}}$; — (справа) внешний целый слой, $\sigma \gg \sigma_{\text{пр}}$ Соотношение НМС ПЭ внешних и внутренних слоёв с полосами ножничных колебаний Для выявления объёмной неоднородности ПЭ [11] методом ФИКС НПВО сняты внешние слои ПЛПЭНП и ПЛПЭВП, а внутренние + внешние слои — методом ФИКС ПР (табл. 2). Особенно хорошо объёмная неоднородность видна на ПЛПЭНП (рис. 4) Рис. 4 - Фурье-ИК спектр для ПЛПЭНП: — (слева) при НПВО внешний целый слой, $\sigma \leq \sigma_{\text{пр}}$; — (справа) при ПР внутренний + внешний целый слой, $\sigma = 0$ Неоднородная структура внешних и внутренних слоёв закристаллизованного макрообразца ПЭ (гранул, изделий и т.п.) зависит от условий кристаллизации и часто заключается в преобладании более совершенной выпрямленной структуры во внутренних слоях и преобладании более дефектной складчатой во внешних слоях. Такое различие может быть вызвано различной скоростью кристаллизации в объёме и на поверхности, а также выталкиванием на поверхность α_2 [12, 13]. Вышеупомянутая объёмная неоднородность показывает различия в направлении от внешних слоёв к внутренним целым слоям, тогда как измельчение будет гомогенизировать внутренние и внешние слои. Это связано с тем, что измельчение уменьшает межмолекулярные взаимодействия цепей в неоднородно закристаллизованном макрообразце ПЭ и позволяет цепям перейти в более выгодное состояние. Поэтому измельчение внешних, внутренних или смешанных слоёв приводит к приблизительно одному и тому же результату (см. табл. 2, 3). Таким образом, измельчение хорошо только при сравнении различных типов ПЭ (ПЭНП, ПЭСП, ПЭВП и т.д.). Следовательно, для выявления различий в НМС образцов одного и того же типа ПЭ лучше использовать целые слои. Объёмная неоднородность и малые объёмы выборок (10) приводят к неоднородности выборок (к разным распределениям) по критерию Краскела-Уоллиса ($\alpha = 0,05$, $p = 0,000$, «IBM SPSS Statistics 19») [14]. В связи с этим результаты расчёта содержания α , β , γ представлены в виде медианы и итоговой погрешности, состоящей из приборной погрешности и случайной погрешности. Приборная погрешность рассчитана через медианы и частные производные, случайная погрешность — через квартильные отклонения. Квартильное отклонение или полуинтерквартильный размах ($\pm 25\%$ центральных данных) вместе с медианой необходимы для сравнения центральных тенденций неоднородных экспериментальных выборок [15]. Такие квартильные отклонения позволяют сделать из несимметричных распределений симметричные относительно медианы, что упрощает расчёт и не имеет серьёзных последствий при неоднородности ПЭ и малых объёмах экспериментальных выборок. Расчёт объёмных долей α , β , γ с применением полос ножничных колебаний Расчёт объёмных долей (VF) α , β , γ ПЭ с применением полос ножничных колебаний основан на следующей зависимости: где A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 и A_6 — значения оптической плотности при 1473, 1471, 1468,5, 1466,5, 1464 и 1462 см⁻¹ соответственно, Res — разрешение Фурье-ИК

спектрометра, PhCor — метод фазовой коррекции Фурье-ИК спектрометра, Ap — метод аподизации Фурье-ИК спектрометра, mNB — средняя аподизация Нортон-Бира (Norton-Beer, medium), σ — механические напряжения, возникшие при прижатии к элементу НПВО, σ_{pr} — предельно допустимые механические напряжения, возникающие при прижатии к элементу НПВО. Разрешение — минимальное расстояние по волновому числу, на котором возможно выделение двух ближайших спектральных полос. Разрешение 2 см^{-1} является граничным, поскольку при разрешении 3 см^{-1} уже невозможно выделить полосы β . При разрешении 2 см^{-1} может быть доступно выделение дополнительных полос β с дополнительной конформацией. Фазовая коррекция — алгоритм получения действительного спектра из комплексного спектра — результата Фурье-преобразования интерферограммы. Мультипликативный метод Мерца (Mertz) и итерационный метод Формана (Forman) являются двумя наиболее распространёнными методами фазовой коррекции и по-разному влияют на спектр. Метод Мерца наиболее пригоден для далеко расположенных пиков, поскольку имеет большую погрешность и сильное сглаживание вследствие алгоритма простого перемножения комплексного спектра на корректирующую функцию, вычисляемую по короткой двусторонней интерферограмме [7, 16]. Более точный метод Формана даёт возможность получения симметричной интерферограммы до аподизации и преобразования Фурье, что делает его более гибким инструментом [7, 16]. Аподизация — алгоритм понижения амплитуды боковых лепестков интерферограммы. Функция аподизации Нортон-Бира является наиболее оптимальной среди существующих функций аподизации. Слабая, средняя и сильная аподизации Нортон-Бира отличаются применяемыми коэффициентами. Из данных трёх видов аподизации для получения хорошей точности спектральных данных в [7] рекомендуется выбирать среднюю аподизацию.

Оценивание предельных напряжений для ПЭ Для оценивания предельных напряжений σ_{pr} (при прижатии к элементу НПВО), зависящих от времени нагрузки и температуры, проведён расчёт по формуле [17]: где U_0 — энергия межмолекулярных взаимодействий сегмента ПЭ, $U_0 \approx 1176\text{ кДж/моль}$; R — универсальная газовая постоянная; T — действующая температура, для данного подхода $T \approx 296\text{ К}$; T_m — температура плавления ПЭ, $T_m \approx 385\text{ К}$; τ — время действия нагрузки, для данного подхода $\tau \approx 10\text{ с}$; τ_m — время перемещения сегмента ПЭ, $\tau_m \approx 10^{-4}\text{ с}$; Y — фактор, отражающий чувствительность ПЭ к нагрузке, $Y \approx 50,4\text{ кДж/(моль}\cdot\text{МПа)}$ для сжатия. С учётом релаксации, механизма Кобаяси и одновременного перехода $\alpha_2 + \beta_2 \rightarrow \tilde{\gamma} + \beta_1 + \alpha_1$ можно предположить ещё большие значения σ_{pr} для данного подхода.

Влияние условий на результаты расчёта $VF(\alpha, \beta, \tilde{\gamma})$ Результаты расчёта $VF(\alpha, \beta, \tilde{\gamma})$ приведены в табл. 1—3, в которых использованы следующие обозначения: $\uparrow$ — внешний слой толщиной $\leq 1,5\text{ мкм}$ от поверхности образца; $\downarrow$ — внутренний слой на расстоянии $> 1,5\text{ мкм}$ от поверхности образца; $\updownarrow$ — внутренний и

внешний слой; □ — целый слой площадью $\geq 4 \text{ мм}^2$; ▣ — измельчённый слой площадью $\leq 0,25 \text{ мм}^2$ и толщиной 0,2—0,4 мм для каждой частицы. В табл. 1 показано влияние сжатия на поглощение ножничных колебаний ПЭ и соответственно на величину $VF(\alpha, \beta, \gamma)$. В табл. 2 показано влияние условий кристаллизации на внешние и внутренние слои ПЭ (гранулы ПЭВПНТУ марки F3802B). В табл. 3 показано влияние измельчения на $\uparrow$ и $\downarrow$ для ПЭВПНТУ F3802B.

Таблица 3 - Влияние измельчения $VF(\alpha_1), \%$ $VF(\alpha_2), \%$ $VF(\beta_1), \%$ $VF(\beta_2), \%$ $VF(\gamma), \%$ ФИКС НПВО ПЭВПНТУ F3802B, $\downarrow$, ▣, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ $18,5 \pm 0,4$ $19,0 \pm 0,4$ $33,4 \pm 0,4$ $15,9 \pm 0,2$ $13,3 \pm 0,2$ ПЭВПНТУ F3802B, $\uparrow$, ▣, $\sigma \leq \sigma_{пр}$ $18,7 \pm 0,5$ $18,6 \pm 0,6$ $33,8 \pm 0,6$ $16,0 \pm 0,4$ $13,7 \pm 0,5$

Заключение По результатам настоящей работы можно сделать следующее заключение: — показано согласование литературных данных по надмолекулярной структуре полиэтилена по изменению поглощения полос ножничных колебаний; — установлены различия в НМС ПЭ внешних, внутренних и измельчённых слоёв с применением полос ножничных колебаний; — показаны технические границы подхода, зависящие от технического прогресса в области конструирования Фурье-ИК спектрометров.