

УДК 541.64+539.3+543.42

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОРИЕНТАЦИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНА В НАНОКОМПОЗИТАХ ПОЛИЭТИЛЕН/ГЛИНА

Е. А. Сагитова, К. А. Прохоров, Г. Ю. Николаева, Д. Н. Козлов, П. П. Папинин,
Е. М. Антипов¹, В. А. Герасин¹, М. А. Гусева¹, А. В. Ребров¹

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света впервые исследованы одноосно деформированные эксфолиированные наноккомпозиты на основе полиэтилена (ПЭ) и модифицированной глины (Na⁺-монтмориллонита). Определены значения предельных параметров ориентации макромолекул ПЭ в этих образцах. Обнаружено, что макромолекулы ПЭ в транс-конформации, локализованные в аморфной фазе композита ПЭ/глина, лучше ориентируются вдоль направления растяжения, чем такие же макромолекулы "чистого" ПЭ, изготовленного и деформированного при тех же условиях.

Наноккомпозиты на основе полимеров и слоистых силикатов (природных и синтетических глиен) – это сравнительно новые и еще недостаточно изученные материалы. Внимание, уделяемое им в последнее время, связано со способностью глины значительно изменять свойства полимерных материалов, что открывает новые возможности их практического применения. Например, композиты ПЭ/глина по сравнению с "чистым" ПЭ имеют более высокие модуль Юнга и огнестойкость, более низкую газопроницаемость [1, 2].

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29.

Физические свойства любого полимера во многом определяются его надмолекулярной структурой. В частности, механические свойства ПЭ в основном зависят от фазового состава (относительного содержания кристаллической и аморфной фаз) и ориентации макромолекул относительно осей образца [3, 4]. Введение наполнителя в полимер может по-разному изменять его структуру. Например, в работе [5] было выяснено, что при добавлении глины в полимер могут образовываться интеркалированный и эксфолированный нанокompозиты, а также фазово-разделенный композит.

К интеркалированным нанокompозитам относятся те композиты, в которых внедрение молекул полимера в глину приводит к незначительному увеличению расстояния между силикатными пластинками и дальний порядок в структуре глины сохраняется. В эксфолированных нанокompозитах при проникновении полимера в глину она теряет дальний порядок. В настоящее время считается [5], что потеря глиной дальнего порядка в этом типе нанокompозитов может быть вызвана или большим расстоянием (более 6 нм) между ее силикатными пластинками, или их разориентацией друг относительно друга. Методов определения того, что происходит с глиной в эксфолированных нанокompозитах, пока не разработано. И, наконец, фазово-разделенными композитами называются те композиты, в которых полимер и глина существуют в виде механической смеси.

Несмотря на целый ряд публикаций, касающихся изучения полимер-силикатных нанокompозитов, до сих пор остается неисследованным влияние наполнителя на фазовый состав и ориентацию макромолекул полимера. В этой работе мы впервые исследуем влияние наполнителя на ориентацию макромолекул ПЭ в одноосно растянутых эксфолированных нанокompозитах ПЭ/глина. Подобное исследование является необходимым как для создания и экспериментальной проверки теории деформации полимер-силикатных нанокompозитов, так и для определения оптимальных условий промышленного производства композитов с высокими механическими характеристиками.

В качестве основного метода исследования была выбрана спектроскопия КР. Этот метод является весьма информативным при изучении полимеров, поскольку позволяет определить структуру всех фаз полимера (как ИК-спектроскопия) и коэффициенты разложения функции распределения ориентации макромолекул до четвертого порядка включительно (как рентгеноструктурный анализ). Однако для исследования полимер-силикатных нанокompозитов он применяется достаточно редко. Нам удалось найти всего одну работу [6] по КР света в полимер-силикатных нанокompозитах. Таким образом,

одной из задач данной работы являлось развитие методов спектроскопии КР для исследования структуры полимерной матрицы в полимер-силикатных нанокompозитах.

Экспериментальная часть. В работе исследовались одноосно растянутые до разрыва пленки из “чистого” ПЭ и эксфолиированного нанокompозита на основе ПЭ и Na^+ -монтмориллонита. Нанокompозит ПЭ/глина был синтезирован полимеризацией “*in situ*” этилена на катализаторах, предварительно нанесенных на поверхность глины, модифицированной диоктадецилдиметиламмонием бромида (ДОДАБ, $[(C_{18}H_{37})_2N-(CH_3)_2]Br$) [7]. Процентное содержание ПЭ и модифицированной глины в композите составляло соответственно 92.3 и 7.7 масс.%. Содержание ДОДАБа в композите не превышало 2.5 масс.%. Средний диаметр силикатных пластинок глины в нанокompозите составлял 77.5 нм, а их высота, с учетом слоя адсорбированного модификатора, около 3 – 4 нм.

Отметим, что, несмотря на малые размеры силикатных пластинок и на сравнительно небольшое количество глины в образцах, равномерно распределить глину по объему пленки не удалось, и поэтому полученные композиты по распределению в них глины оказались несколько неоднородными.

Для сравнения в тех же условиях, что и нанокompозит, был синтезирован “чистый” ПЭ. Изотропные пленки “чистого” ПЭ и композита ПЭ/глина получены прессованием при $180^\circ C$ с последующей закалкой в воде. Энтальпия плавления изотропных пленок “чистого” ПЭ и композита ПЭ/глина, по данным дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), равнялась 118 и 127 Дж/г (табл. 1) соответственно. Модуль Юнга, по данным механических испытаний, равнялся 260 МПа для “чистого” ПЭ и 500 МПа для композита ПЭ/глина. Степень кристалличности, определенная методом ДСК, составляла 40% для “чистого” ПЭ и 43% – для композита ПЭ/глина.

Фазовый и конформационный составы изотропных пленок “чистого” ПЭ и композита ПЭ/глина были исследованы нами в более ранней работе [8].

По данным КР спектроскопии [8] степень кристалличности “чистого” ПЭ и композита ПЭ/глина составляет 38 и 57% соответственно. Процент макромолекул ПЭ в *транс*-конформации от общего количества макромолекул ПЭ составляет в “чистом” ПЭ и композите ПЭ/глина 40 и 75% соответственно. Разное содержание макромолекул ПЭ в *транс*-конформации в “чистом” ПЭ и композите ПЭ/глина связано с различным строением их аморфных фаз [8]. А именно, вследствие полимеризации на катализаторе, иммобилизованном на поверхности модифицированной глины, в композите образуется

больше макромолекул ПЭ в *транс*-конформации, не объединенных в трехмерную кристаллическую решетку, чем в “чистом” ПЭ [8]. Стандартная ошибка измерения степени кристалличности и процентного содержания макромолекул ПЭ в *транс*-конформации методом спектроскопии КР достигала 8%.

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики линий КР и параметры ориентации “чистого” ПЭ и нанокompозита ПЭ/глина.

N	Образцы	Предельное растяжение ϵ , %	R_1 и R_2 кол. $B_{2g} + B_{3g}$ (частота 1295 см^{-1})		$\langle \cos^2 \theta \rangle$,	$\langle \cos^4 \theta \rangle$,
					КР	КР
1.	ПЭ	Изотроп.	1.30	1.30	0.37 ± 0.06	0.23 ± 0.04
		518	0.99	0.95	0.59 ± 0.09	0.45 ± 0.07
2.	Композит ПЭ/глина	Изотроп.	1.31	1.31	0.37 ± 0.06	0.23 ± 0.04
		590	0.63	0.83	0.93 ± 0.15	0.79 ± 0.14

N	Образцы	Предельное растяжение ϵ , %	I_{1295}/I_{1130} при $E_s \parallel E_l$	Энтальпия плавления, Дж/г	$\langle \cos^2 \theta \rangle$, рентген
1.	ПЭ	Изотроп.	1.42	118	0.33
		518	0.85	175	0.95
2.	Композит ПЭ/глина	Изотроп.	1.45	127	0.33
		590	0.16	139	0.94

Образцы в виде двухсторонних лопаточек размером $10 \times 3 \times 0.2 \text{ мм}^3$ были растянуты до разрыва при комнатной температуре и скорости деформации 5 мм/мин . Предельное относительное удлинение, $\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$, “чистого” ПЭ и композита ПЭ/глина равнялось 518 и 590% соответственно. Здесь l и l_0 обозначают длины деформированного и недеформированного образцов. Энтальпия плавления растянутых образцов “чистого” ПЭ и композитов ПЭ/глина, по данным ДСК, равнялась 175 и 139 Дж/г (табл. 1), соответственно. Степень кристалличности, по данным ДСК, составляла 60% для растянутого “чистого” ПЭ и 47% – для композита ПЭ/глина. Степень кристалличности деформированных образцов ПЭ и композитов ПЭ/глина методом спектроскопии КР не определялась, так как методика анализа образцов с неизотропной молекулярной ориентацией до настоящего момента не разработана.

Спектры КР были записаны на спектрометре U1000 фирмы Jobin-Yvon со спектральным разрешением 1.5 и 5 см^{-1} . Источником возбуждающего излучения с длиной волны 472.7 нм служил аргон-криптоновый лазер. Мощность лазерного излучения на образце не превышала 30 мВт, а диаметр лазерного пучка на его поверхности был равен 1 мм, что позволило исключить локальный нагрев образца. Спектры рассеяния регистрировались с помощью объектива с низкой числовой апертурой из достаточно большого объема, что позволило снизить влияние неравномерного распределения глины в образцах на интенсивность сигнала. Кроме того, при регистрации спектров с применением такого объектива практически отсутствуют эффекты деполяризации, возникающие в используемых в микрорежиме высокоапертурных объективах [9].

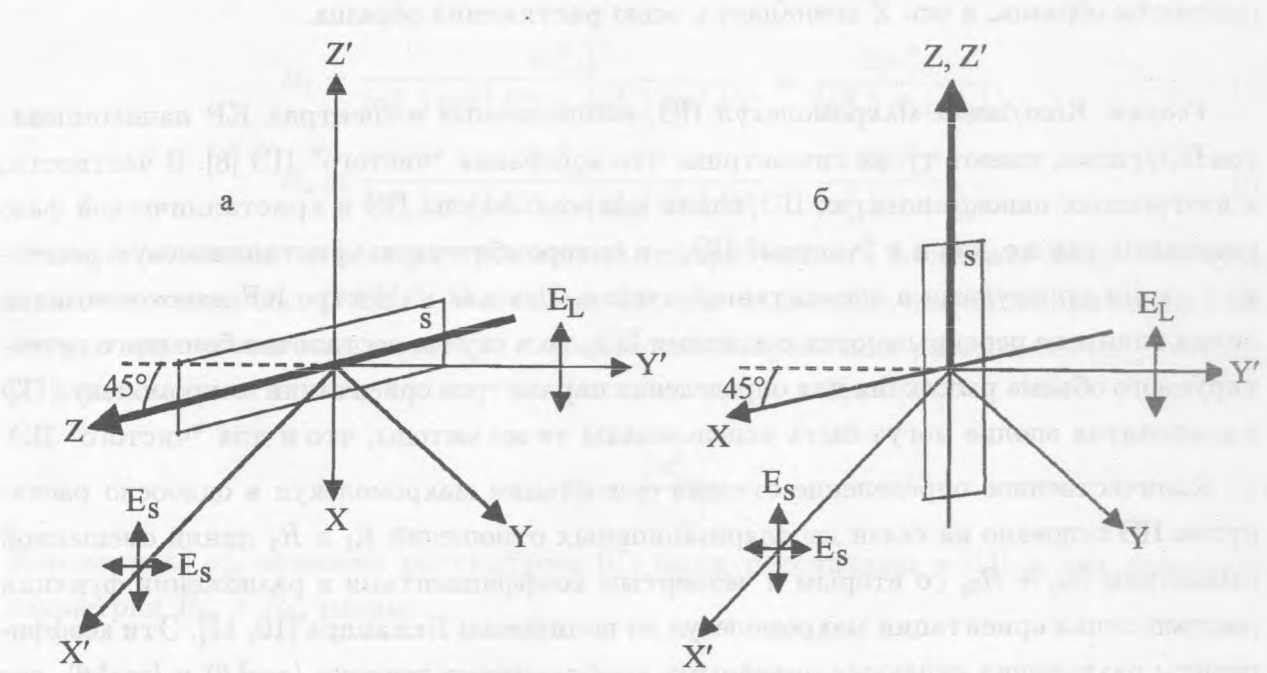


Рис. 1. Геометрия рассеяния: S – образец; $X'Y'Z'$ – лабораторная система координат; XYZ – система координат, связанная с образцом. Ось Z совпадает с осью растяжения образца. Волновые вектора рассеянного и возбуждающего излучения параллельны осям X' и Y' , соответственно, а электрический вектор возбуждающего излучения E_L параллелен оси Z' . E_s – электрический вектор регистрируемого рассеянного излучения. Угол падения света на образец составляет 45° . a – ось Z перпендикулярна E_L , b – ось Z параллельна E_L .

Спектры КР регистрировались в геометрии рассеяния под 90° при перпендикулярной (рис. 1а) и параллельной (рис. 1б) ориентации оси растяжения образца относительно вектора электрического поля возбуждающего излучения \mathbf{E}_L . Возбуждающее излучение падало на образец под углом 45° , и вектор \mathbf{E}_L был параллелен плоскости образца. Для каждого положения образца спектры записывались как при параллельной, так и скрещенной ориентации векторов электрического поля лазерного и рассеянного излучения.

Лабораторная система координат ($X'Y'Z'$) была введена следующим образом: ось Z' направлена вдоль \mathbf{E}_L , ось Y' совпадала с направлением распространения возбуждающего излучения, так что регистрируемое рассеянное излучение распространялось вдоль оси X' . В системе координат (XYZ), связанной с образцом, ось Y перпендикулярна плоскости образца, а ось Z совпадает с осью растяжения образца.

Теория. Колебания макромолекул ПЭ, наблюдаемые в спектрах КР нанокompозитов ПЭ/глина, имеют ту же симметрию, что колебания “чистого” ПЭ [8]. В частности, в изотропных нанокompозитах ПЭ/глина макромолекулы ПЭ в кристаллической фазе упакованы так же, как и в “чистом” ПЭ, – в орторомбическую кристаллическую решетку с двумя молекулами в элементарной ячейке. Так как в спектре КР нанокompозитов линии глины не перекрываются с линиями ПЭ, то в случае достаточно большого детектируемого объема рассеяния для определения параметров ориентации макромолекул ПЭ в композитах вполне могут быть использованы те же методы, что и для “чистого” ПЭ.

Количественное определение степени ориентации макромолекул в одноосно растянутом ПЭ основано на связи деполяризационных отношений R_1 и R_2 линий смешанной симметрии $B_{2g} + B_{3g}$ со вторым и четвертым коэффициентами в разложении функции распределения ориентации макромолекул по полиномам Лежандра [10, 11]. Эти коэффициенты разложения являются линейными комбинациями величин $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$, где θ – угол между осью макромолекулы и направлением растяжения, а усреднение производится по всем ориентациям макромолекул в образце. В дальнейшем будем называть $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ параметрами ориентации. Значения $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$, определенные в растянутых до разрыва образцах, называются предельными параметрами ориентации.

Расчет зависимости деполяризационных отношений от параметров ориентации макромолекул $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ для случая измерений в геометрии “рассеяние назад” сделан в работе [12]. Поскольку в нашей работе используется другая геометрия рассеяния (рис. 1), в этот расчет необходимо внести соответствующие поправки. Деполяризационное отношение R_1 измеряется при перпендикулярной ориентации оси растяжения

образца (оси Z) относительно вектора \mathbf{E}_L , а деполяризационное отношение R_2 – при параллельной. Они определяются как [13]:

$$R_{1;2} = \frac{I_{z'z'}}{I_{z'x'}} = \frac{\langle \alpha_{z'z'}'^2 \rangle}{\langle \alpha_{z'x'}'^2 \rangle}, \quad (1)$$

где I_{ij} – интенсивность линии КР; индексы i и j – направления векторов электрического поля возбуждающего и рассеянного излучения, соответственно; α'_{ij} – компонента тензора производной поляризуемости (по нормальной координате) для колебания макромолекулы в лабораторной системе координат $OX'Y'Z'$. Усреднение производится по всем макромолекулам в объеме детектирования. В соответствии с работой [13] в системе координат $OXYZ$, связанной с образцом, эти деполяризационные отношения равны:

$$R_1 = \frac{\langle \alpha_{xx}^2 \rangle}{\langle \alpha_{xx}^2 \rangle \cos^2 45^\circ + \langle \alpha_{xy}^2 \rangle \sin^2 45^\circ} = \frac{2\langle \alpha_{xx}^2 \rangle}{\langle \alpha_{xx}^2 \rangle + \langle \alpha_{xy}^2 \rangle}, \quad (2)$$

$$R_2 = \frac{\langle \alpha_{zz}^2 \rangle}{\langle \alpha_{xx}^2 \rangle \cos^2 45^\circ + \langle \alpha_{xy}^2 \rangle \sin^2 45^\circ} = \frac{2\langle \alpha_{zz}^2 \rangle}{\langle \alpha_{xx}^2 \rangle + \langle \alpha_{xy}^2 \rangle}, \quad (3)$$

где α_{ij} – компоненты тензора производной поляризуемости колебания макромолекулы в системе координат $OXYZ$. Учитывая, что для нашего случая цилиндрической симметрии ориентации макромолекул относительно направления растяжения $\langle \alpha_{xx}^2 \rangle = \langle \alpha_{yy}^2 \rangle$ [11], получаем:

$$R_2 = \frac{\langle \alpha_{zz}^2 \rangle}{\langle \alpha_{xx}^2 \rangle}. \quad (4)$$

Компоненты α_{ij}^2 одноосно растянутого ПЭ были рассчитаны в [11] и для колебания симметрии $B_{2g} + B_{3g}$ равны:

$$\langle \alpha_{xx}^2 \rangle = (e^2 + f^2)(-3\langle \cos^4 \theta \rangle + 2\langle \cos^2 \theta \rangle + 1), \quad (5.1)$$

$$\langle \alpha_{zz}^2 \rangle = (e^2 + f^2)(-8\langle \cos^4 \theta \rangle + 8\langle \cos^2 \theta \rangle), \quad (5.2)$$

$$\langle \alpha_{xx}^2 \rangle = \langle \alpha_{yy}^2 \rangle = (e^2 + f^2)(4\langle \cos^4 \theta \rangle - 3\langle \cos^2 \theta \rangle + 1), \quad (5.3)$$

$$\langle \alpha_{xy}^2 \rangle = (e^2 + f^2)(-\langle \cos^4 \theta \rangle + 1). \quad (5.4)$$

Здесь e, f – компоненты тензора производной поляризуемости в осях элементарной ячейки орторомбической кристаллической решетки.

Подставляя (5.1 – 5.4) в выражения (2) и (3), получим формулы для расчетов $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ в геометрии нашего эксперимента:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{14R_2 - 16R_1 - 5R_1R_2 + 16}{2R_2 - 3R_1R_2 + 16}, \quad (7)$$

$$\langle \cos^4 \theta \rangle = \frac{10R_2 - 16R_1 - 3R_1R_2 + 16}{2R_2 - 3R_1R_2 + 16}. \quad (8)$$

Отметим, что в соответствии с работой [11], соотношение $\langle \alpha_{zx}^2 \rangle = \langle \alpha_{zy}^2 \rangle$ справедливо не только для колебания смешанной симметрии $B_{2g} + B_{3g}$, но и для всех остальных колебаний, активных в спектре КР одноосно растянутого ПЭ. Следовательно, в геометрии рассеяния, изображенной на рис. 1б, деполаризационные отношения (3) и отношение интенсивностей линий КР в спектрах одноосно растянутого ПЭ (или композита ПЭ/глина) не зависят от угла падения света на образец. Таким образом, в этой геометрии рассеяния эволюция спектров ПЭ (или композита ПЭ/глина) при изменении ориентации макромолекул ПЭ должна быть такой же, как и в случае нормального падения света на образец [14]. Однако в геометрии рассеяния, изображенной на рис. 1а, отношение интенсивностей линий КР, измеренных при скрещенных направлениях векторов электрического поля возбуждающего и рассеянного излучений (и, как следствие, деполаризационные отношения (2)) зависят от угла падения лазерного излучения на образец.

Эволюция спектров КР одноосно деформированного ПЭ в геометрии “рассеяние назад” была изучена в работе [14]. В ней, в частности, было показано, что при возрастании степени ориентации макромолекул относительно направления растяжения образца в спектрах ПЭ, записанных при параллельной ориентации векторов электрического поля возбуждающего и рассеянного излучений относительно направления растяжения образца, экспериментально наблюдаются следующие закономерности:

1. Уменьшается отношение интенсивностей линий (I_{1295}/I_{1130}), отвечающих крутильному колебанию группы CH_2 с максимумом около 1295 см^{-1} и симметричному валентному колебанию $C-C$ связи с максимумом около 1130 см^{-1} .

2. Уменьшается интенсивность всех линий в диапазоне валентных колебаний группы CH_2 $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$, в том числе асимметричного валентного колебания группы CH_2 симметрии B_{1g} с максимумом около 2883 см^{-1} , которое в соответствии с теорией запрещено в случае идеальной одноосной молекулярной ориентации по направлению растяжения образца.

3. Уменьшается деполаризационное отношение R_2 крутильного колебания группы CH_2 (симметрия колебания $B_{2g} + B_{3g}$, частота 1295 см^{-1}).

Поскольку линии КР ПЭ и глины не перекрывают друг с другом, мы ожидаем, что при возрастании степени ориентации макромолекул ПЭ в композите ПЭ/глина эволюция его спектров КР, записанных при параллельной ориентации векторов электрического поля возбуждающего и рассеянного излучений относительно направления растяжения образца, будет такой же, как в спектрах КР “чистого” ПЭ [14].

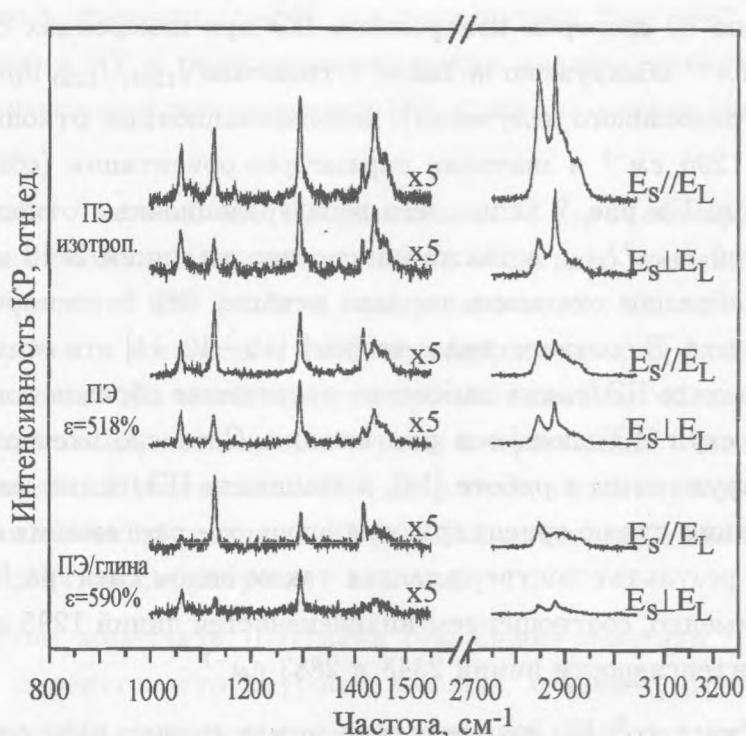


Рис. 2. Спектры КР одноосно растянутых ПЭ и композитов ПЭ/глина, ось растяжения (ось Z) параллельна E_L . Сверху для сравнения приведен спектр изотропного ПЭ. Интенсивность линий КР в диапазоне $1000 - 1550 \text{ см}^{-1}$ умножена на 5.

Результаты и обсуждение. Поляризационные спектры КР одноосно растянутых до разрыва пленок “чистого” ПЭ и композита ПЭ/глина, записанные при параллельной ориентации направления растяжения образца (оси Z) и вектора E_L (см. рис. 1а) показаны на рис. 2. Для сравнения на этом же рисунке приведены поляризационные спектры изотропной пленки “чистого” ПЭ. Все линии в спектрах нормированы по интенсивности на интенсивность линии 1130 см^{-1} . Для наглядности интенсивность линий в диапазоне $1000 - 1550 \text{ см}^{-1}$ была увеличена в 5 раз. Спектр КР “чистого” Na^+ -монтмориллонита (глины) не показан, поскольку он содержит только две линии около 700 и 3630 см^{-1} , которые, как уже было отмечено, не перекрываются с линиями ПЭ.

В спектрах КР изотропного ПЭ линии, используемые для определения ориентации макромолекул ПЭ, наблюдаются на частотах: 1295 см^{-1} (крутильное колебание группы CH_2 симметрии $B_{2g} + B_{3g}$), 1130 см^{-1} (симметричное валентное колебание $\text{C}-\text{C}$ связи симметрии $A_g + B_{1g}$), 2848 см^{-1} (симметричное валентное колебание группы CH_2 симметрии A_g) и 2883 см^{-1} (асимметричное валентное колебание группы CH_2 симметрии B_{1g}) [15]. Сдвига этих линий в спектрах КР растянутых ПЭ и композита ПЭ/глина по сравнению со спектром изотропного ПЭ при измерениях со спектральным разрешением 1.5 см^{-1} обнаружено не было. Отношение I_{1295}/I_{1130} при $E_s \parallel E_L$ (E_s – электрический вектор рассеянного излучения), деполяризационные отношения R_1 и R_2 колебания с частотой 1295 см^{-1} и значения параметров ориентации $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ даны в табл. 1. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что деполяризационные отношения R_2 , отношение интенсивностей I_{1295}/I_{1130} , а также интенсивности линий 2848 и 2883 см^{-1} в спектрах растянутых образцов оказались гораздо меньше, чем в спектре изотропных “чистого” ПЭ и композита. В соответствии с теорией [10 – 12, 14] это означает, что и в “чистом” ПЭ и в композите ПЭ/глина одноосное растяжение образца сопровождается ориентацией макромолекул ПЭ вдоль оси растяжения. Согласно экспериментальным закономерностям, обнаруженным в работе [14], в композите ПЭ/глина макромолекулы ПЭ в *транс*-конформации лучше ориентируются вдоль оси растяжения по сравнению с “чистым” ПЭ. Этот результат подтверждается также видом спектра КР композита при $E_s \parallel E_L$ (рис. 2), а именно, соотношением интенсивностей линий 1295 и 1130 см^{-1} , а также уменьшением интенсивности линий 2848 и 2883 см^{-1} .

Для растянутого “чистого” ПЭ соответствие между предельным относительным удлинением образца и значениями параметров ориентации (табл. 1), полученными из спектров КР, находится в хорошем согласии с данными работы [16].

В ней тем же методом были посчитаны значения параметров ориентации при различных кратностях растяжения пленок ПЭ, изготовленных и растянутых при других условиях. К нашему удивлению, несмотря на то, что предельные относительные удлинения композита и “чистого” полимера не показали существенного различия, определенные методом спектроскопии КР значения параметров ориентации макромолекул ПЭ в *транс*-конформации в растянутом композите оказались гораздо выше, чем в растянутом “чистом” ПЭ. То есть, в растянутом композите ПЭ/глина оси почти всех макромолекул ПЭ в *транс*-конформации оказались параллельны направлению растяжения. Этот результат также подтверждается исчезновением линии 2883 см^{-1} в спектре КР растянутого композита ПЭ/глина, измеренном при $E_s \parallel E_L$.

При описанном выше способе измерений спектроскопия КР определяет ориентацию макромолекул ПЭ в *транс*-конформации, локализованных как в кристаллической, так и в аморфной фазах ПЭ, тогда как рентгеноструктурный анализ – только тех, что находятся в кристаллической фазе [11, 12, 14]. По данным рентгеноструктурного анализа кристаллиты ПЭ в растянутых “чистом” ПЭ и композите ПЭ/глина ориентированы одинаково (табл. 1). Следовательно, различие параметров ориентации в этих образцах и расхождение в значении $\langle \cos^2 \theta \rangle$ для растянутого “чистого” ПЭ (табл. 1), определенного методами КР и рентгеноструктурного анализа, может быть вызвано только различной ориентацией макромолекул ПЭ в *транс*-конформации, локализованных в аморфной фазе.

В изотропном “чистом” ПЭ макромолекулы в *транс*-конформации были преимущественно локализованы в кристаллических областях. Значение энтальпии плавления растянутого “чистого” ПЭ (табл. 1) указывает на то, что хотя его степень кристалличности возросла и составляет 60%, но содержание аморфной фазы в этом образце достаточно высокое. Мы полагаем, что при растяжении “чистого” ПЭ в его аморфной фазе образовались макромолекулы в *транс*-конформации, с низкой степенью ориентации относительно оси растяжения. Как следствие, в растянутом “чистом” ПЭ значение $\langle \cos^2 \theta \rangle$, рассчитанное по спектрам КР, оказалось гораздо ниже того, что было определено методом рентгеноструктурного анализа.

В растянутом композите ПЭ/глина совпадение значений $\langle \cos^2 \theta \rangle$, полученных из спектров КР и рентгеноструктурного анализа, означает, что макромолекулы ПЭ в *транс*-конформации, локализованные в аморфной фазе, и кристаллиты ПЭ ориентированы одинаково. В соответствии со значениями энтальпии плавления изотропного и растянутого композита ПЭ/глина (табл. 1), изменения кристалличности ПЭ при растяжении композита незначительны (менее чем в 1.1 раза). В то же время, в аморфной фазе изотропного композита ПЭ/глина содержится достаточное число (около 20%) макромолекул ПЭ в *транс*-конформации. В соответствии с работой [17] при деформации полимера число макромолекул, находящихся в *транс*-конформации, не может уменьшаться. Таким образом, более высокая степень ориентации макромолекул ПЭ в *транс*-конформации относительно оси растяжения в композите ПЭ/глина по сравнению с “чистым” ПЭ объясняется более высокой степенью ориентации макромолекул ПЭ в *транс*-конформации, локализованных в аморфной фазе композита.

Поскольку ПЭ и композит были получены и растянуты в одинаковых условиях, то изменение значений параметров ориентации макромолекул ПЭ в композите может быть

вызвано только присутствием глины и ее влиянием на структуру аморфной фазы композита ПЭ/глина. А именно, в аморфной фазе изотропного композита по сравнению с "чистым" ПЭ содержится больше макромолекул ПЭ в *транс*-конформации. Кроме того, добавление глины в ПЭ повышает способность макромолекул ПЭ в *транс*-конформации ориентироваться вдоль оси растяжения и препятствует кристаллизации макромолекул ПЭ в процессе растяжения. В свою очередь, влияние присутствия глины на структурные характеристики (конформационный состав, тип кристаллической решетки, предельные параметры ориентации) кристаллической фазы ПЭ незначительно. Кристаллическая фаза ПЭ в композите, также как и в "чистом" ПЭ, состоит из макромолекул в *транс*-конформации, объединенных в орторомбическую кристаллическую решетку с двумя молекулами в элементарной ячейке. При этом степень ориентации макромолекул, находящихся в кристаллической фазе, в "чистом" ПЭ и в композите ПЭ/глина одинакова и высока.

В заключение перечислим основные результаты работы. Методом спектроскопии КР была впервые исследована степень ориентации макромолекул ПЭ в одноосно ориентированных композитах ПЭ/глина. Обнаружено, что в эксфолиированных нанокompозитах, полученных при полимеризации этилена на катализаторе, иммобилизованном на поверхности глины, добавление глины в ПЭ повышает способность макромолекул ПЭ в *транс*-конформации ориентироваться вдоль оси растяжения. Это связано с сильным влиянием глины на аморфную фазу ПЭ в композите ПЭ/глина.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33163, 05-03-32454), частично финансируется грантом Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-1919.2003.2) и Проектом N B0102 ФЦП "Интеграция". Работа одного из авторов (Г. Ю. Николаевой) была поддержана грантом Фонда содействия отечественной науке и грантом Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-2239.2003.02).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Giannelis E. P. *Advanced materials*, **8**, 29 (1996).
- [2] Wang K. H., Choi M. H., and Ko C. M. *Polymer*, **42**, 9819 (2001).
- [3] Naylor C. C., Meier R. J., Kip V. J., et al. *Macromolecules*, **28**, 2969 (1995).
- [4] Тагер А. А. *Физико-химия полимеров*. М., Химия, 1968.

- [5] Alexandere M. and Dubois Ph. *Material Science and Engineering*, **28**, 1 (2000).
- [6] Do Nascimento C. M., Constantino V. R. L., and Temperini M. L. A. *Macromolecules*, N 35, 7535 (2002).
- [7] Иванюк А. В., Адров О. И., Герасин В. А. и др. *Высокомолек. соед.*, **46A**, N 11, 1945 (2004).
- [8] Прохоров К. А., Сагитова Е. А., Николаева Г. Ю. *Физико-химия полимеров*, X Межвузовский тематический сборник научных трудов, 22 (2004).
- [9] Turell G. *J. Raman Spectroscopy.*, **15**, N 2, 103 (1984).
- [10] Bower D. I., Lewis E. L. V., and Ward I. M. *Polymer*, **36**, N 18, 3473 (1995).
- [11] Nikolaeva G. Yu., Semenova L. E., and Prokhorov K. A. *Laser Physics*, **7**, N 2, 403 (1997).
- [12] Николаева Г. Ю., Семенова Л. Е., Прохоров К. А., Гордеев С. А. *Оптика и спектроскопия*, **85**, N 3, 454 (1998).
- [13] Proto S. P. S. *J. Opt. Soc. Am.*, **56**, N 11, 1585 (1966).
- [14] Gordееv S. A., Nikolaeva G. Yu., and Prokhorov K. A. *Laser Physics*, **6**, N 1, 121 (1997).
- [15] Abbate S., Zerbi G., and Wunder S. L. *J. Phys. Chem.*, **86**, N 16, 3140 (1982).
- [16] Nikolaeva G. Yu., Prokhorov K. A., Pashinin P. P., and Gordееv S. A. *Laser Physics*, **9**, N 4, 955 (1999).
- [17] Олейник Э. Ф. *Высокомолек. соед.*, **45C**, N 11, 1 (2003).

Институт общей физики
им. А. М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 30 декабря 2004 г.