

Статья поступила в редакцию: 23.09.2026

Статья принята к публикации: 30.09.2026

Статья опубликована: 07.10.2026

УДК 678.742.2:543.422.3 – 74

DOI: 10.32743/UniChem.2026.148.10.23485

**Уточнение надмолекулярной структуры полиэтилена по данным
ИК-Фурье спектров ножничных колебаний метиленовых групп
в диапазоне 1461–1474 см⁻¹**

Деев Илья Алексеевич

независимый исследователь

Российская Федерация, г. Екатеринбург

E-mail: chemist789@gmail.com

**Refinement of the supramolecular structure of polyethylene using FTIR spectra
of methylene group scissoring vibrations in the range of 1461–1474 cm⁻¹**

Deev Ilya Alekseevich

Independent researcher

Russia, Ekaterinburg

Аннотация

Цель данной статьи заключалась в выявлении шести полос ножничных колебаний метиленовых групп полиэтилена, установлении связи шести полос ножничных колебаний с надмолекулярной структурой (НМС) полиэтилена (ПЭ), подтверждении этой связи на широком диапазоне промышленных типов полиэтилена. Методология состояла из подготовки образцов ПЭ, измерения плотности и энтальпии плавления образцов, получения различных ИК-Фурье спектров с каждого образца ПЭ, разделения методом деконволюции шести близких полос ножничных колебаний в диапазоне 1461–1474 см⁻¹, дальнейшей итерационной подгонки пиков к коэффициенту детерминации $R^2 \geq 0,99$, описания результатов расчёта непараметрической статистикой. По результатам работы показано сопоставление литературных данных о НМС ПЭ с 6 полосами ножничных колебаний, три полосы из которых отнесены к кристаллическим областям и три – к некристаллическим. По данным ИК-Фурье спектроскопии установлено, что уменьшение количества ответвлений длиннее этильных от ПЭ низкой плотности до ПЭ высокой плотности привело к увеличению доли фибриллярной области с 34,1 % до 41,4 %. Показано, что значительное превышение молекулярной массы для сверхвысокомолекулярного ПЭ (по литературным данным в 25–40 раз) над ПЭ высокой плотности привело к понижению доли фибриллярной области с 41,4 % до 37,7 %. Показано понижение доли фибриллярной области до 36,8 % при наполнении

Библиографическое описание: Деев И.А. Уточнение надмолекулярной структуры полиэтилена по данным ИК-Фурье спектров ножничных колебаний метиленовых групп в диапазоне 1461–1474 см⁻¹ // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2026. 10(148). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23485>

техническим углеродом (2,0–2,5 % мас.) для промышленной марки ПЭ высокой плотности. Показано увеличение доли фибриллярной области до 46,6 % при увеличении и фиксировании деформации кристаллизующегося расплава ПЭ высокой плотности. Показана линейная зависимость ($R^2 = 0,99$) между долей ИК-полос фибриллярной области, плотностью и энтальпией плавления для немодифицированных образцов.

Abstract

The objective of this article was to identify six methylene scissoring bands of polyethylene, establish the relationship between these six scissoring bands and the supramolecular structure (SMS) of polyethylene (PE), and validate this relationship across a wide range of industrial PE types. The methodology consisted of PE sample preparation, measurement of sample density and enthalpy of fusion, acquisition of various FTIR spectra for each PE sample, deconvolution separation of six closely spaced scissoring bands in the 1461–1474 cm^{-1} range, subsequent iterative peak fitting to a coefficient of determination $R^2 \geq 0.99$ and describing the calculation results using non-parametric statistics. Based on the results of the work, a comparison of literature data on the SMS of PE with the six scissoring bands is presented, with three bands assigned to crystalline regions and three to non-crystalline ones. FTIR spectroscopy data revealed that a decrease in the number of branches longer than ethyl from low-density PE to high-density PE led to an increase in the fibrillar region fraction from 34.1 % to 41.4 %. It was shown that a significant excess in molecular weight for ultra-high-molecular-weight PE (by 25–40 times according to literature data) compared to high-density PE resulted in a decrease in the fibrillar region fraction from 41.4 % to 37.7 %. A decrease in the fibrillar region fraction to 36.8 % was demonstrated when an industrial grade of high-density PE was filled with carbon black (2.0–2.5 wt.%). An increase in the fibrillar region fraction to 46.6 % was observed when the plastic deformation of a crystallizing high-density PE melt was increased and fixed. A linear relationship ($R^2 = 0.99$) was established between the fibrillar region IR-bands fraction, density, and enthalpy of fusion for unmodified samples.

Ключевые слова: ИК-Фурье спектроскопия, полиэтилен, ножничные колебания, надмолекулярная структура, деконволюция, полиморфизм.

Keywords: FTIR spectroscopy, polyethylene, scissoring vibrations, supramolecular structure, deconvolution, polymorphism.

Благодарность

Автор выражает благодарность заведующему лаборатории «Комплексных исследований и экспертной оценки органических материалов» ЦКП УрФУ Ельцову О.С. за предоставленный доступ к научному оборудованию.

Acknowledgments

The author expresses gratitude to O.S. Eltsov, Head of the Laboratory for Complex Research and Expert Evaluation of Organic Materials at the Ural Federal University (UrFU) Center for Collective Use, for providing access to the scientific equipment.

Введение

Среди промышленных полимеров широкое применение получил ПЭ и его производные, поэтому исследования их НМС важны для прогнозирования свойств материала. С середины прошлого века исследованию НМС ПЭ посвящено огромное количество работ [6, 14, 24, 26, 27, 30, 31] и выдвинуто большое количество моделей НМС ПЭ, начиная с бахромчатой мицеллярной модели, продолжая шиш-кебабной моделью и заканчивая ламеллярной моделью со всевозможными модификациями. Для описания данных моделей сложились отдельные направления, характеризующие НМС с разных сторон разными методами, например, ядерным магнитным резонансом (ЯМР), ИК-Фурье спектроскопией (ИКФС), рентгеноструктурным анализом (РСА), дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), измерением плотности.

Различия данных методов заключаются в том, что:

1) эти методы измеряют разные параметры, косвенно связанные с содержанием надмолекулярных областей, поэтому результаты расчёта содержания надмолекулярных областей для одного и того же образца могут значительно отличаться от метода к методу, что представляет сложность объединения;

2) применяется модель НМС ПЭ, состоящая из кристаллической и аморфной областей или модель, состоящая из кристаллической, промежуточной и аморфной областей, а также не учитывается полиморфизм ПЭ.

В связи с этим имеет смысл сравнивать между разными методами не абсолютные результаты, а относительное изменение для нескольких образцов. Поэтому в настоящей работе рассмотрены результаты ИКФС в сравнении с результатами ДСК и измерений плотности.

Для ИК-спектроскопии пропускания (ПР) и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) известны [32, 28] следующие варианты расчёта содержания надмолекулярных областей ПЭ с применением полос ножничных колебаний:

1) соотношением полос деформационных ножничных колебаний метиленовых групп при 1473 и 1463 см^{-1} ;

2) соотношением полос деформационных ножничных колебаний метиленовых групп при 1473, 1467, 1463, 1458 и 1440 см^{-1} .

Для данных вариантов характерен недостаток, заключающийся в неполном описании НМС ПЭ.

В связи с этим актуальной задачей является более подробное описание НМС ПЭ с применением полос ножничных колебаний для ИКФС ПР и НПВО.

Цель работы заключалась в выявлении дополнительных полос ножничных колебаний метиленовых групп ПЭ, установлении связи шести полос ножничных колебаний с НМС ПЭ и согласовании изменений полос на широком диапазоне типов полиэтилена.

Материалы и методы

Экспериментальные методы и приборы представлены:

1) спектрометром ALPHA с приставкой НПВО: элемент НПВО из ZnSe, угол падения луча равен 45° , прижимное устройство с максимальной силой прижатия 200 Н (Bruker Optics, Германия). Прижимное устройство проградуировано по динамометру для оценки напряжений (σ) при прижатии образцов к элементу НПВО;

2) спектрометром ALPHA с приставкой ПР (Bruker Optics, Германия);

3) калориметром DSC823e с установленной скоростью нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ и диапазоном нагрева $25\text{—}200^\circ\text{C}$ (Mettler Toledo, Швейцария).

4) весами ВЛ-210 (Госметр, Россия) для определения плотности ПЭ гидростатическим взвешиванием в орто-ксилоле (ТУ 38.101254-72).

Параметры съёмки на спектрометре ALPHA: разрешение 2 см^{-1} , фазовое разрешение 4 см^{-1} , фазовая коррекция Формана (Forman), средняя аподизация Нортон — Бира, показатель интерполяции (заполнения нулями) 2.

Напряжения σ составляли ≈ 6 МПа для гранул и цилиндра, для кристаллических *n*-алканов $\approx 0,5$ МПа и для плёнки $\approx 6, \approx 12, \approx 24$ МПа.

Исследованные образцы приведены в таблице 1, в которой:

- 1) ПЭНП, ПЭСП и ПЭВП — ПЭ низкой, средней и высокой плотности соответственно;
- 2) СВМПЭ — сверхвысокомолекулярный ПЭ;
- 3) ПЭВПНТУ — ПЭВП, наполненный техническим углеродом;
- 4) ПлF04660 — плёнка из ПЭВП F04660;
- 5) ρ — плотность образцов ПЭ; ΔH — энтальпия плавления образцов ПЭ.

Таблица 1.

Исследованные образцы

Тип, марка и производитель	ρ , кг/м ³	ΔH , Дж/г
гранулы ПЭНП 15303-003 (ГОСТ 16337-77)	921 ± 2	86 ± 1
гранулы ПЭСП Borstar FB4370 (Borealis, Европа)	941 ± 2	141 ± 3
гранулы ПЭВП 273-83 (ТУ 2243-104-00203335-2005)	953 ± 2	168 ± 7
гранулы ПЭВП F04660 (SABIC, Саудовская Аравия)	962 ± 2	202 ± 7
белый цилиндр из СВМПЭ GEHR (GEHR, Германия)	938 ± 2	138 ± 6
гранулы ПЭВПНТУ 273-79 (ГОСТ 16338-85)	959 ± 2	151 ± 2
ПлF04660 толщиной 15 мкм (прессование гранул ПЭВП F04660)	950 ± 3	168 ± 11
<i>n</i> -гексадекан, 99,88 % (ГСО 7289-96)		
<i>n</i> -генэйкозан, $\geq 98\%$ (ТУ 6-09-1838-78)		
<i>n</i> -докозан, $\geq 98\%$ (ТУ 6-09-1841-78)		

Во всех пробах гранул и СВМПЭ срезаны внешние слои и исследованы слои, находящиеся глубже 0,1 мм от поверхности исходного образца. Глубина проникновения затухающей волны в образцы составила $\approx 1,5$ мкм для диапазона $1474\text{—}1461\text{ см}^{-1}$.

Для каждого образца ПЭ приготовлено 20 различных проб и получено по одному спектру поглощения (оптическая плотность A на оси ординат) с каждой пробы в диапазоне $3600\text{—}600\text{ см}^{-1}$. Каждый спектр состоял из 1 сканирования.

Для оценки количества ответвлений сняты спектры ПР с полиэтиленовых таблеток, запрессованных в прессформе при 220 °С и 10 МПа в течение 10 минут. Толщина таблеток составила 2,0–2,8 мм для ПЭНП 15303-003, 2,3–3,2 мм для ПЭСП Vorstar FB4370, 0,5–0,7 мм для ПЭВП 273 – 83, 0,6–0,9 мм для ПЭВП F04660 и 2,7–3,8 мм для СВМПЭ GENR. Такая толщина объясняется очень слабым поглощением полос концевых групп в диапазоне 875–980 см⁻¹.

Пробы ПлF04660 получены прессованием одной четвёртой части гранул ПЭВП F04660 в прессформе при 220 °С и 50–60 МПа в течение 10 минут. Остывание прессформы под давлением длилось 10 минут. Отсутствие окисления проверено по отсутствию полосы карбонильных групп при 1720 см⁻¹.

Итоговые спектры в программе «OPUS 6.5» не подвергались программной обработке, кроме построения базовой линии от 1400 к 1500 см⁻¹. Коррекция НПВО (Extended ATR correction) в программе «OPUS 6.5» не проводилась по причине искажения спектра [13].

Разделение и подгонка полос в диапазоне 1400–1500 см⁻¹ произведены в программе «Peakfit 4.12» методом деконволюции и методом итерационной подгонки формы полос к форме спектра. Настройки программы «Peakfit 4.12»: Baseline = Linear Progressive, Tol = 1 %, Width = 3 см⁻¹ (FWHM), Filter = 50 %, Peak Type = Spectroscopy Voigt Area, AutoScan Amp = 3 %, Constrain Parameters: $a_0 = 10 \%$, $a_1 = 1 \%$, $a_2 = 10 \%$, $a_3 = 10 \%$. Подгонка полос заканчивается при достижении коэффициента детерминации $R^2 \geq 0,99$ [22].

Влияние неоднородности образцов ПЭ, влияние разрезания образцов и влияние прижатия образцов к элементу НПВО отдельно не оценивались. Всё совокупное влияние оценено непараметрической статистикой, состоящей из квартилей (первый (Q1), медиана (Me), третий (Q3)) и 95 % доверительного процентильного интервала (95 % ДИ) для Me, сгенерированного по 2000 выборкам методом бутстрэпа (bootstrap) с коррекцией смещения и ускорения в программе «IBM SPSS Statistics 27».

Результаты и обсуждение

Из литературы для настоящей статьи подобрана шиш-кебабная модель, описанная Пеннингсом, Линденмейером и Келлером [24, 26, 27, 31, 15, 18, 23]. Поскольку шиш-кебабная модель является наиболее обобщенной моделью, включающей все остальные существующие частные модели, то можно назвать исследуемую модель общей моделью типа шиш-кебаб.

На рис. 1 представлена схематичная модель НМС ПЭ, которая основана на:

- общей модели типа шиш-кебаб;
- трёх модификациях кристаллических ячеек;
- расчётном коэффициенте упаковки (k) трёх модификаций;
- химическом сдвиге (δ) трёх модификаций кристаллических ячеек;
- полосах ножничных колебаний метиленовых групп.

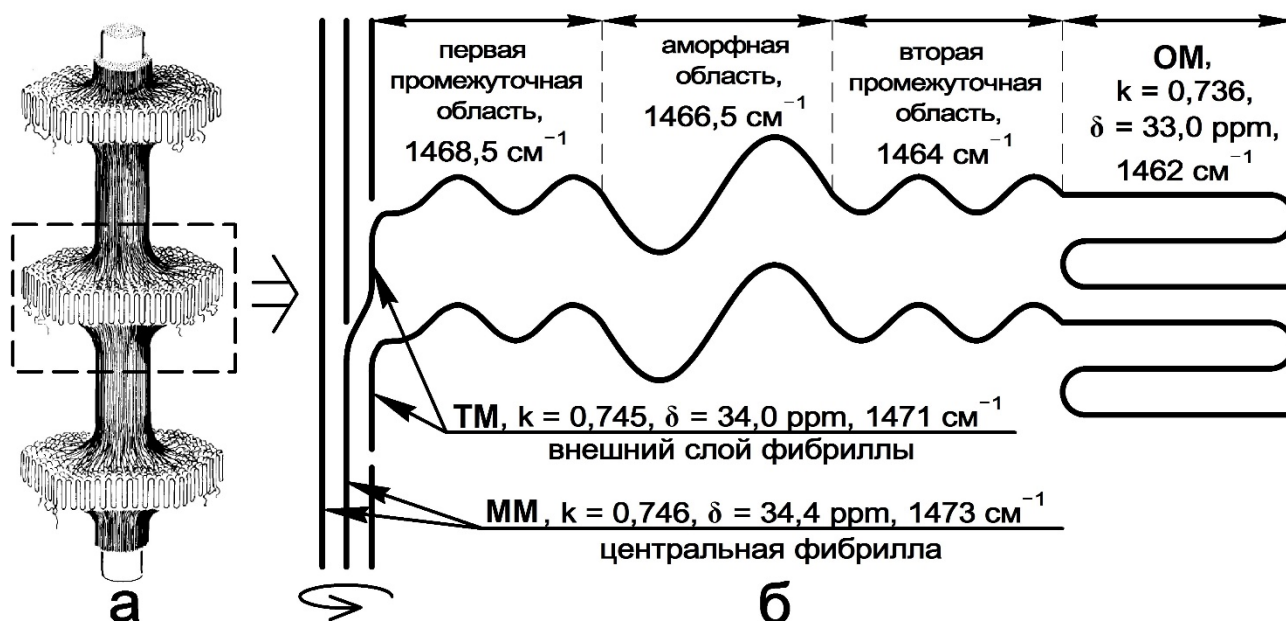


Рисунок 1. Схематическое изображение НМС ПЭ: а) шиш-кебабы б) разрез шиш-кебабов

По литературным данным [1, 19, 20] ПЭ может содержать ячейки четырёх модификаций: моноклинной (ММ), триклинной (ТМ), орторомбической (ОМ) и гексагональной. Последняя модификация появляется при $\approx 215^\circ\text{C}$ и $\approx 330\text{ МПа}$, поэтому для настоящей работы интересны первые три модификации.

С применением данных РСА для идеальных кристаллов ПЭ рассчитаны [1] значения k : для ММ 0,746, для ТМ 0,745, для ОМ 0,736. В литературе по твердотельному ЯМР ^{13}C [29, 16] указано, что ПЭ может содержать ячейки ММ с $\delta = 34,4\text{ ppm}$, ячейки ТМ с $\delta = 34,0\text{ ppm}$, ячейки ОМ с $\delta = 33,0\text{ ppm}$. Такая последовательность указывает на то, что чем плотнее упакована ячейка, тем сильнее межмолекулярное взаимодействие в ячейке, тем сильнее понижается симметрия электронного распределения ячейки и тем больше δ .

В данной статье предложена более подробная идентификация полос ножничных колебаний метиленовых групп ПЭ, чем известные варианты с использованием полос при 1473, 1467 и 1463 см^{-1} , а именно:

1) полоса при 1473 см^{-1} характеризует *транс*-метиленовые цепи в центральной кристаллической и наиболее плотной ($k = 0,746$, $\delta = 34,4\text{ ppm}$) фибрилле, состоящей из ячеек ММ;

2) полоса при 1471 см^{-1} характеризует кристаллические *транс*-метиленовые менее плотные ($k = 0,745$, $\delta = 34,0\text{ ppm}$) цепи во внешнем слое фибриллы, прилегающем к центральной фибрилле и состоящей из ячеек ТМ;

3) полоса при 1468,5 см^{-1} характеризует первую промежуточную область со смешанными *транс*-, *гаус*-метиленовыми цепями, прилегающими к ячейкам ТМ и аморфной области;

4) полоса при 1466,5 см^{-1} характеризует аморфные *гаус*-метиленовые цепи, прилегающие к первой и второй промежуточным областям;

5) **полоса при 1464 см^{-1}** характеризует вторую промежуточную область со смешанными *транс*-, *гош*-метиленовыми цепями, прилегающими к аморфной области и ячейкам ОМ;

6) **полоса при 1462 см^{-1}** характеризует *транс*-метиленовые цепи во внешней и наименее плотной ($k = 0,736$, $\delta = 33,0\text{ ppm}$) кристаллической ламели, прилегающей ко второй промежуточной области и состоящей из ОМ.

Первым доводом в пользу такой идентификации является экспериментальное спектрометрическое установление соотношения модификаций с ножничными полосами в диапазоне $1474\text{--}1461\text{ см}^{-1}$, т.е. по литературным данным [4, 25] *n*-докозан содержит преимущественно ячейки ТМ, *n*-генэйкозан – ячейки ОМ, а жидкий *n*-гексадекан содержит преимущественно аморфные *гош*-области (рис. 2).

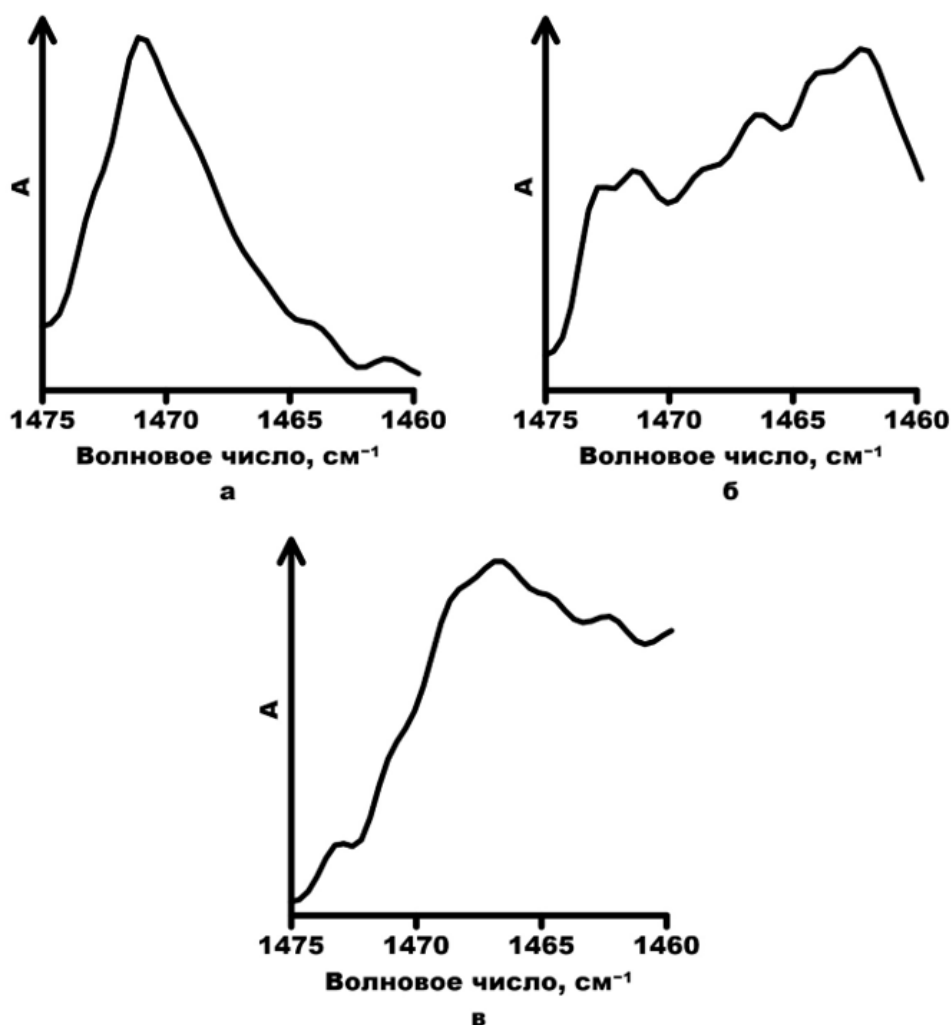


Рисунок 2. ИК-Фурье спектр НПВО: а) *n*-докозана б) *n*-генэйкозана в) *n*-гексадекана

В большинстве спектров рассмотренные полосы уширяются и перекрываются вследствие малой разницы в энергетических состояниях звеньев, быстрого теплового движения звеньев и сильного межмолекулярного взаимодействия в твёрдом теле [3, 7, 17], т.е. при использовании ИК-спектрометров невысокого разрешения придётся работать не с отдельными полосами, а с формой спектра ПЭ в диапазоне $1474\text{--}1461\text{ см}^{-1}$, особенно для плёнок. Поэтому необходимо разделение данных полос методом деконволюции и последующая подгонка.

На рис. 3а изображен ИК-Фурье спектр НПВО, на котором без обработок наглядно видны все полосы. На рис. 3б приведены разделенные и подогнанные полосы из программы «Peakfit 4.12».

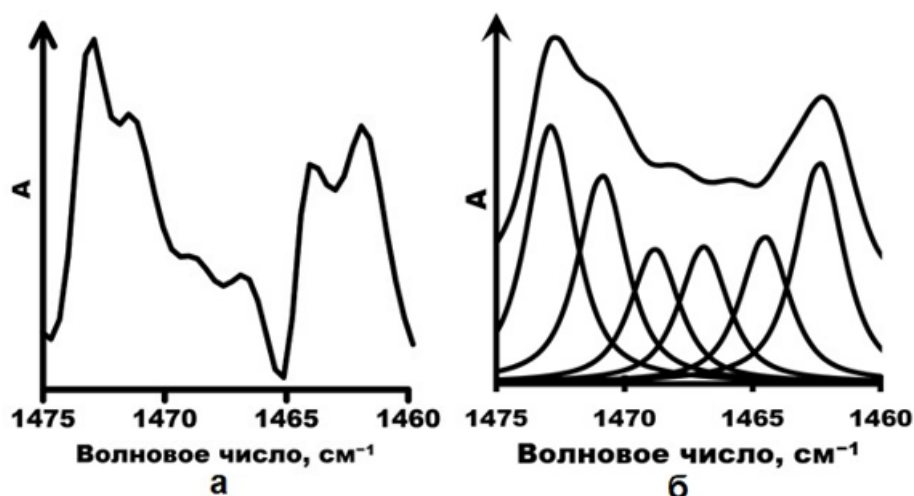


Рисунок 3. Фурье-ИК спектр НПВО для ПЭВП F04660: а) без обработки б) после разделения и подгонки полос

Последующие доводы основаны на предложенной модели НМС ПЭ и экспериментальных исследованиях влияния количества длинных ответвлений, значительного увеличения молекулярной массы, наполнения техническим углеродом, деформации расплавленного и кристаллического ПЭ.

Для исследования изменений НМС ПЭ проведён расчёт долей для полос метиленовых групп (F, Fraction) по формулам:

$$F_1 = \frac{S_1}{\sum S}, F_2 = \frac{S_2}{\sum S}, F_3 = \frac{S_3}{\sum S}, F_4 = \frac{S_4}{\sum S}, F_5 = \frac{S_5}{\sum S}, F_6 = \frac{S_6}{\sum S},$$

$$\sum S = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6,$$

где $F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6$ – доли полос метиленовых групп при 1473, 1471, 1468,5, 1466,5, 1464 и 1462 cm^{-1} соответственно, $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6$ – значения площадей разделённых шести полос при 1473, 1471, 1468,5, 1466,5, 1464 и 1462 cm^{-1} соответственно, cm^{-1} .

Влияние количества длинных ответвлений. Уменьшение количества длинных ответвлений (таблица 2) приводят к уменьшению пространственных препятствий при кристаллизации цепей в фибриллы (таблица 3).

Количество ответвлений по данным ИКФС ПР рассчитано по формулам:

$$S[\text{>C}_2 + \text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2] = \frac{S_{890+888}}{d}, \quad S[t\text{-RCH}=\text{CHR}'] = \frac{S_{965}}{d},$$

где $S[>C_2 + RR'C=CH_2]$ – удельная площадь полосы, содержащей полосы ответвлений длиннее этильных и винилиденовых групп, $cm^{-1} \cdot mm^{-1}$, $S[t-RCH=CHR']$ – удельная площадь полосы, содержащей полосу *транс*-виниленовых групп, $cm^{-1} \cdot mm^{-1}$, $S_{890+888}$ и S_{965} – площадь полосы, содержащей полосы при указанных волновых числах, cm^{-1} (площади состоят из перекрытых полос алкильных ответвлений и ответвлений с двойными связями [21]), d – толщина поглощающего слоя, мм.

Площади необходимых полос рассчитаны в программе «OPUS 6.5» методом интегрирования с проведением базовой линии от 875 к 980 cm^{-1} . Для выявления изменений в количестве ответвлений достаточно сравнить удельную площадь полос для нескольких образцов [9, 10].

Таблица 2.

Изменение количества ответвлений по данным ИКФС ПР

Марка ПЭ	$S[>C_2 + RR'C=CH_2], cm^{-1} \cdot mm^{-1}$	$S[t-RCH=CHR'], cm^{-1} \cdot mm^{-1}$
	Me [Q1; Q3]	Me [Q1; Q3]
ПЭНП 15303-003	4,29 [4,12; 4,44]	0,58 [0,55; 0,59]
ПЭСП FB4370	0,84 [0,81; 0,87]	0,27 [0,26; 0,28]
ПЭВП 273-83	0,55 [0,52; 0,57]	0,19 [0,18; 0,20]
ПЭВП F04660	0,49 [0,46; 0,54]	0,12 [0,11; 0,13]
СВМПЭ GENR	≈ 0	≈ 0

Таблица 3.

Влияние ответвлений на НМС ПЭ по данным ИКФС НПВО

F, %	ПЭНП 15303-003	ПЭСП FB4370	ПЭВП 273-83	ПЭВП F04660	СВМПЭ GENR
	Me[Q1;Q3] и {95% ДИ для Me}				
F ₁	15,4[14,9;15,9] {15,0; 15,7}	20,2[19,7;21,0] {20,0; 20,7}	21,7[19,7;22,7] {20,9; 22,2}	21,8[21,4;23,0] {21,6; 22,9}	20,9[18,6;22,5] {19,1; 21,7}
F ₂	18,7[17,6;19,4] {18,1; 19,1}	17,7[17,0;18,4] {17,4; 17,9}	18,4[17,6;20,1] {17,8; 19,9}	19,6[18,8;21,3] {19,1; 20,7}	16,8[15,3;18,8] {15,8; 18,7}
F ₃	17,8[16,2;18,6] {16,5; 18,4}	13,7[13,0;16,2] {13,2; 14,9}	13,9[13,3;15,2] {13,4; 15,0}	12,7[12,0;13,4] {12,3; 12,9}	14,2[12,5;15,3] {12,8; 14,7}
F ₄	16,4[15,6;17,0] {15,8; 16,8}	14,6[14,1;15,2] {14,3; 14,8}	13,4[12,6;13,9] {12,9; 13,8}	12,2[11,0;12,8] {11,5; 12,6}	14,3[12,5;14,8] {13,5; 14,6}
F ₅	17,0[15,3;19,0] {15,6; 18,2}	16,9[15,1;17,5] {15,9; 17,2}	14,7[13,5;15,2] {14,1; 14,9}	15,3[14,2;16,8] {14,4; 16,5}	15,4[14,7;15,6] {14,9; 15,5}
F ₆	15,2[14,0;16,1] {14,5; 15,8}	17,3[16,3;18,0] {16,5; 17,9}	18,6[17,7;19,5] {17,9; 18,9}	17,8[16,7;19,4] {17,1; 18,6}	19,8[17,4;21,5] {18,0; 21,1}

Из таблиц 2 и 3 следует, что с уменьшением количества длинных ответвлений в ряду ПЭНП → ПЭСП → ПЭВП возрастает доля фибрилл ($F_1 + F_2$) и уменьшается доля аморфной области F_4 . Отдельно от этого ряда находится СВМПЭ вследствие влияния значительной молекулярной массы (ММ).

Влияние значительной молекулярной массы. Несмотря на наименьшее количество длинных всех ответвлений (таблица 2), доля фибрилл СВМПЭ ($F_1 + F_2$) понижается до доли ПЭСП вследствие влияния значительной ММ, приводящей к значительному увеличению запутывания макромолекул в расплаве [2] и к последующей сложности упаковки их в фибриллы при кристаллизации (таблицы 1 и 3) и к увеличению аморфной области F_4 .

Влияние наполнения техническим углеродом. Наполнение ПЭВП техническим углеродом (2,0–2,5 %) приводит к уменьшению доли фибриллярной области ($F_1 + F_2$) (таблица 4). Это объясняется [5] уменьшением плотности упаковки цепей вследствие образования адсорбционных связей между макромолекулами и частицами технического углерода и последующего ограничения подвижности цепей. Метод ИКФС НПВО с элементом НПВО из ZnSe можно использовать до 10 % наполнения техническим углеродом [8].

Таблица 4.

Влияние наполнения техническим углеродом на НМС ПЭ

ПЭВПНТУ 273-79, Me[Q1;Q3] и {95% ДИ для Me}		
$F_1, \%$	$F_2, \%$	$F_3, \%$
17,6[16,6;20,2] {16,6; 19,4}	19,2[17,8;21,2] {17,9; 20,9}	15,6[13,7;16,7] {14,0; 16,4}
$F_4, \%$	$F_5, \%$	$F_6, \%$
14,4[13,2;15,4] {13,8; 15,1}	16,4[15,1;17,5] {15,6; 17,1}	16,9[15,0;17,7] {15,5; 17,5}

Влияние деформации кристаллического ПЭ. Деформация кристаллического ПЭ представлена механизмами Кобаяси и Гейла [11, 12]. Механизм Гейла описывает переход цепей из ОМ в ММ, а механизм Кобаяси — из ламелей в фибриллы. По спектрам ИКФС ПР и НПВО можно уточнить эти механизмы и проследить переход цепей при растяжении (относительное удлинение ϵ) и сжатии кристаллического ПЭ (таблица 3 и 5, рис. 4, 5).

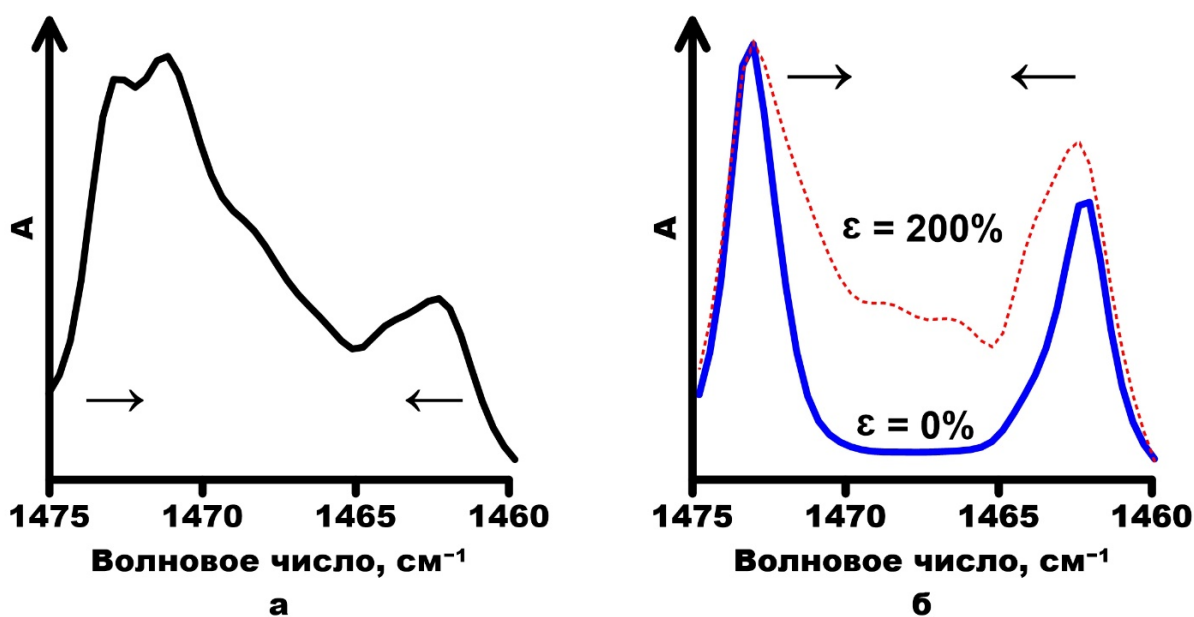
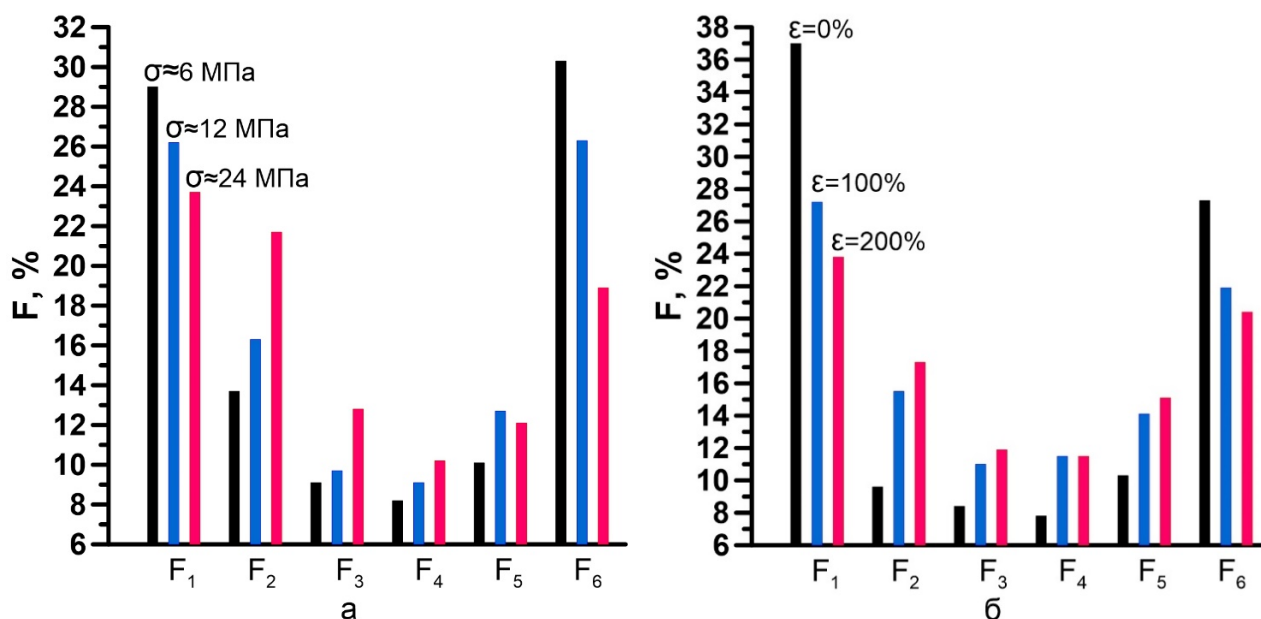


Рисунок 4. Фурье-ИК спектр: а) НПВО для гранул ПЭВП F04660, расплюснутых при 800 МПа б) ПР для ПЛF04660

Таблица 5.

Влияние деформации гранул ПЭ по данным ИКФС НПВО

ПЭВП F04660 (расплющивание при 800 МПа), Me[Q1;Q3] и {95% ДИ для Me}		
F_1 , %	F_2 , %	F_3 , %
19,3[18,6;21,1]{18,6; 21,3}	23,6[22,6;24,1]{22,7; 24,0}	17,8[16,3;19,5]{16,5; 19,2}
F_4 , %	F_5 , %	F_6 , %
13,9[13,0;14,4]{13,4; 14,2}	12,4[11,6;12,8]{11,7; 12,6}	12,6[12,0;14,6]{11,9; 14,7}

Рисунок 5. Изменение F при сжатии (а) и растяжении (б) ПЭF04660 по данным ИКФС НПВО (а) и ПР (б)

Из рис. 4, 5 и таблиц 3 и 5 можно сделать вывод о направлении перехода цепей при деформации кристаллического ПЭ: ММ $\rightarrow$ ТМ $\leftrightarrow$ промежуточные и аморфные области $\leftarrow$ ОМ.

Влияние деформации расплавленного ПЭ. Влияние деформации заключается в увеличении доли фибриллярной области при увеличении и фиксировании деформации кристаллизующегося расплава ПЭ. Например, при прессовании расплавленной гранулы ПЭ в плёнку нужно затратить энергию на ориентацию и сближение цепей в фибриллы ($F_1 + F_2$, особенно F_1) и на удержание их в таком состоянии при охлаждении расплава гранул ПЭВП F04660 (таблица 3, рис. 5 ($\sigma \approx 6$ МПа, $\epsilon = 0\%$)).

Связь с энтальпией плавления и плотностью. Сопоставление значений ΔH (таблица 1) со значениями ρ (таблица 1) и $F_1 + F_2$ (таблица 3) для большинства образцов привело к результату, указанному на рис. 6.

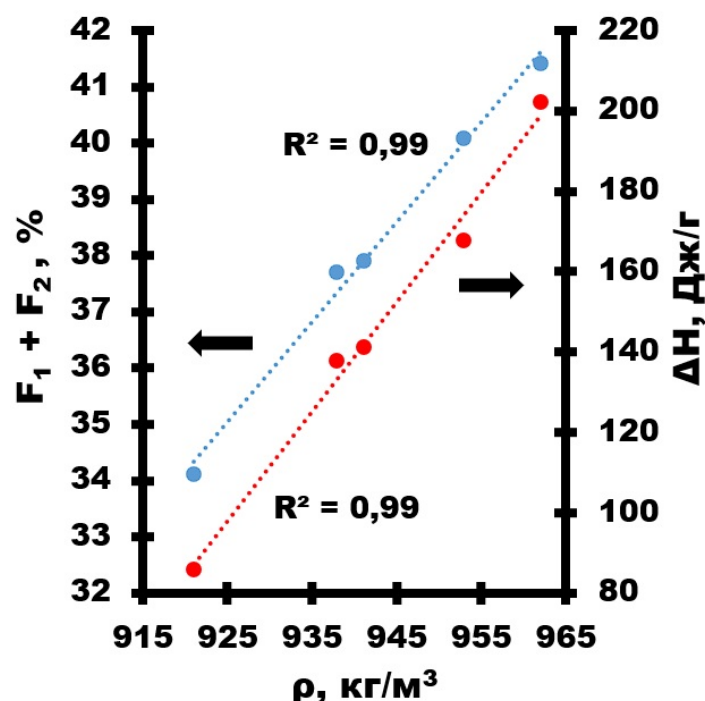


Рисунок 6. Связь результатов измерения ρ с $F_1 + F_2$ и с ΔH

Видно, что ΔH и $F_1 + F_2$ хорошо согласуются с ρ для всех немодифицированных образцов. Согласование ΔH с $F_1 + F_2$ и ρ сложнее для модифицированных ПЭ. К ним относятся образцы ПЭ, наполненные техническим углеродом (таблицы 1 и 4) и ориентированные из расплава под давлением (рис. 5). При наполнении техническим углеродом ρ растёт, а $F_1 + F_2$ и ΔH падают. Другая ситуация с плёнкой — ρ падает, $F_1 + F_2$ растёт и ΔH падает. Этому возможно есть следующее объяснение. Для ПЭВПНТУ плотность растёт из-за добавки технического углерода, $F_1 + F_2$ падает из-за понижения подвижности цепей, ΔH падает из-за понижения доли самой плотной фибриллярной области. Для плёнки ρ падает из-за большей доли наименее плотной ОМ, $F_1 + F_2$ растёт из-за ориентации и сближения цепей, и ΔH падает из-за большей доли наименее плотной ОМ и меньшей энергии для плавления перенапряженной фибриллярной области.

Заключение

Проведено сопоставление данных о НМС ПЭ с 6 полосами ножничных колебаний. Три полосы при 1473, 1471 и 1462 см^{-1} отнесены к кристаллическим областям и три — к некристаллическим при 1468,5, 1466,5 и 1464 см^{-1} . Из литературы подобрана модель НМС ПЭ типа шиш-кебаб. Выявлена линейная зависимость между долей полос фибриллярной области, плотностью и энтальпией плавления для немодифицированных ПЭ. Модификации техническим углеродом и сильной деформацией расплава привели к отклонению от линейности.

Список литературы

1. Аскадский А.А., Хохлов А.Р. Введение в физико-химию полимеров. — Москва: Научный мир, 2009. — 381 с.

2. И.Н. Андреева. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. – Ленинград: Химия, 1982. – 80 с.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант [и др.]; пер. с нем. под ред. Э.Ф. Олейника. Москва: Химия, 1976. 472 с.
4. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. Кристаллохимия парафинов. Санкт. – Петербург: Наука, 2002. – 352 с.
5. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – Москва: Химия, 1977. – 304 с.
6. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. – Ленинград: Химия, 1977. – 240 с.
7. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Основы, техника, аналитическое применение; пер. с англ. под ред. А.А. Мальцева. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
8. Analysis of Black Rubber by FTIR and Thermogravimetry [Электронный ресурс]. // Shimadzu: Application News. № A413. URL: shimadzu.com (дата обращения: 20.09.2026).
9. ASTM D3124. Standard Test Method for Vinylidene Unsaturation in Polyethylene by Infrared Spectrophotometry. – West Conshohocken: ASTM International, 1998. – 4 P. – DOI: 10.1520/D3124-98.
10. ASTM D6248. Standard Test Method for Vinyl and Trans-Vinylene Unsaturation in Polyethylene by Infrared Spectrophotometry. – West Conshohocken: ASTM International, 1998. – 4 P. – DOI: 10.1520/D6248-98.
11. Geil P.H. Polymer Single Crystals. – New York: Interscience Publishers, 1963. – 560 P.
12. Geil P.H. Polymer deformation. II. Drawing of polyethylene single crystals // Journal of Polymer Science Part A: General Papers. – 1964. – Т. 2, № 9. – P. 3813–3833. – DOI: 10.1002/pol.1964.100020901.
13. Griffiths P.R., De Haseth J.A. Fourier transform infrared spectrometry. 2nd ed. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. – 536 P.
14. J. Mark [et al.]. Physical Properties of Polymers. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 536 P.
15. Keller A. Organization of macromolecules in the solid state: A personal approach // Journal of Polymer Science: Polymer Symposia. – 1975. – Т. 51, № 1. – P. 7–44. – DOI: 10.1002/polc.5070510104.
16. Kitamaru R. Phase structure of polyethylene and other crystalline polymers by solid-state ^{13}C NMR / R. Kitamaru // Advances in Polymer Science. – 1998. – Т. 137. – P. 41–102. – DOI: 10.1007/3-540-69685-7_2.
17. Kumpanenko I.V., Chukanov N.V. Regularity bands in the infrared spectra of polymers with defects in periodic structure // Russian Chemical Reviews. – 1981. – Т. 50, № 9. – P. 850–864. – DOI: 10.1070/RC1981v050n09ABEH002690.
18. Lindenmeyer P.H. The relationship between crystallization and deformation processes in crystalline high polymers // Polymer Engineering & Science. – 1964. – Т. 4, № 3. – P. 170–176. – DOI: 10.1002/pen.760040305.

19. Mandelkern L. Crystallization of Polymers. Vol. 1. Equilibrium concepts. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 448 P.
20. Mauritz K.A., Hopfinger A.J. Theory of the epitaxial crystallization of polymers: IV. Chain packing energetics of the initially deposited monolayer – application to the PE NaCl system // Surface Science. – 1976. – Т. 55, № 1. – P. 81–92. – DOI: 10.1016/0039–6028(76)90377-0.
21. McRae M.A., Maddams W.F. Infrared spectroscopic studies on polyethylene. 2. The characterisation of specific types of alkyl branches in low-branched ethylene polymers and copolymers // Makromolekulare Chemie. – 1976. – Т. 177, № 2. – P. 449–459. – DOI: 10.1002/macp.1976.021770213.
22. N. Montoya-Escobar [et al.]. Use of Fourier Series in X-ray Diffraction (XRD) Analysis and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for Estimation of Crystallinity in Cellulose from Different Sources // Polymers. – 2022. – Т. 14, № 23. – Art. 5199. – DOI: 10.3390/polym14235199.
23. Pennings A.J. van der Mark J.M.A.A., Kiel A.M. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. III. Morphology // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. – 1970. – Т. 237, № 2. – P. 336–358. – DOI: 10.1007/BF02086847.
24. R. Li, Q. Fu. Shish-kebab as a self-composite in polyethylene: From Keller's crystallization framework to processing-enabled hierarchy engineering // Polymer. – 2026. – Т. 358. – Art. 130213. – DOI: 10.1016/j.polymer.2026.130213.
25. R.D. Heyding [et al.]. The Normal Paraffins Revisited // Powder Diffraction. – 1990. – Т. 5, № 2. – P. 93–100. – DOI: 10.1017/S0885715600015414.
26. S. Kitabatake, T. Inaoka, M. Yamaguchi. Modification of rheological properties and crystallization behaviors of polypropylene by addition of low-viscosity high-density polyethylene // Polymer. – 2026. – Т. 361. – Art. 130435. – DOI: 10.1016/j.polymer.2026.130435.
27. Shear-induced crystallization of unimodal/bimodal polyethylene at high temperatures affected by C4 short-branching / Z. Wang, M. Zhu, T. Song [et al.] // Polymer. – 2021. – Т. 233. – Art. 124203. – DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124203.
28. Singhal A., Fina L.J. Dynamic two-dimensional infra-red spectroscopy of the crystal–amorphous interphase region in low-density polyethylene // Polymer. – 1996. – № 12. – P. 2335–2343. – DOI: 10.1016/0032–3861(96)85343-2.
29. Webb G.A. (Ed.), Modern magnetic resonance. Vol. 1. Applications in Chemistry, Biological and Marine Sciences. Dordrecht: Springer, 2007. 965 P.
30. Wunderlich B. Macromolecular physics. Vol. 1. Crystal structure, morphology, defects. New York; London: Academic Press, 1973. 549 P.
31. Y. Di, X. Shi, D. Zhou [et al.]. Self-Reinforcement of Polyethylene Enabled by the Additive-Induced Chain Orientation // Journal of Applied Polymer Science. – 2026. – Т. 143. – DOI: 10.1002/app.70972.

32. Zerbi G. [et al.] Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy // *Polymer*. – 1989. – № 12. – P. 2324–2327. – DOI: 10.1016/0032–3861(89)90269-3.

References

1. Askadskij A.A., Hohlov A.R. [Introduction to the Physical Chemistry of Polymers]. Moskva: Nauchnyj mir, 2009. 381 s. (In Russ.).
2. I.N. Andreeva. [Ultra-high-molecular-weight high-density polyethylene]. Leningrad: Himiya, 1982. 80 s. (In Russ.).
3. I. Dehant [Infrared spectroscopy of polymers]; per. s nem. pod red. Eh. F. Olejnika. Moskva: Himiya, 1976. 472 s. (In Russ.).
4. Kotel'nikova E.N., Filatov S.K. [Crystal chemistry of paraffins]. Sankt-Peterburg: Nauka, 2002. 352 s. (In Russ.).
5. Lipatov Yu.S. [Physical Chemistry of Filled Polymers]. Moskva: Himiya, 1977. 304 s. (In Russ.).
6. Marihin V.A., Myasnikova L.P. [Supramolecular structure of polymers]. Leningrad: Himiya, 1977. 240 s. (In Russ.).
7. Smit A. [Applied IR Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Applications]; per. s angl. pod red. A.A. Mal'ceva. 328 s. [In Russ.]. – Moskva: Mir, 1982.
8. Analysis of Black Rubber by FTIR and Thermogravimetry [Электронный ресурс]. // Shimadzu: Application News. No. A413. – URL: shimadzu.com (accessed: 20.09.2026).
9. ASTM D3124. Standard Test Method for Vinylidene Unsaturation in Polyethylene by Infrared Spectrophotometry. – West Conshohocken: ASTM International, 1998. – 4 P. – DOI: 10.1520/D3124-98.
10. ASTM D6248. Standard Test Method for Vinyl and Trans-Vinylene Unsaturation in Polyethylene by Infrared Spectrophotometry. – West Conshohocken: ASTM International, 1998. – 4 P. – DOI: 10.1520/D6248-98.
11. Geil P.H. Polymer Single Crystals. – New York: Interscience Publishers, 1963. – 560 P.
12. Geil P.H. Polymer deformation. II. Drawing of polyethylene single crystals // *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. – 1964. – Vol. 2, No. 9. – P. 3813–3833. – DOI: 10.1002/pol.1964.100020901.
13. Griffiths P.R., De Haseth J.A. Fourier transform infrared spectrometry. 2nd ed. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. – 536 P.
14. J. Mark [et al.]. Physical Properties of Polymers. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 536 P.
15. Keller A. Organization of macromolecules in the solid state: A personal approach // *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. – 1975. – Vol. 51, No. 1. – P. 7–44. – DOI: 10.1002/polc.5070510104.

16. Kitamaru R. Phase structure of polyethylene and other crystalline polymers by solid-state ^{13}C NMR // *Advances in Polymer Science*. – 1998. – Vol. 137. – P. 41–102. – DOI: 10.1007/3-540-69685-7_2.
17. Kumpanenko I.V., Chukanov N.V. Regularity bands in the infrared spectra of polymers with defects in periodic structure // *Russian Chemical Reviews*. – 1981. – Vol. 50, No. 9. – P. 850–864. – DOI: 10.1070/RC1981v050n09ABEH002690.
18. Lindenmeyer P.H. The relationship between crystallization and deformation processes in crystalline high polymers // *Polymer Engineering & Science*. – 1964. – Vol. 4, No. 3. – P. 170–176. – DOI: 10.1002/pen.760040305.
19. Mandelkern L. *Crystallization of Polymers*. Vol. 1. Equilibrium concepts. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 448 P.
20. Mauritz K.A., Hopfinger A.J. Theory of the epitaxial crystallization of polymers: IV. Chain packing energetics of the initially deposited monolayer – application to the PE NaCl system // *Surface Science*. – 1976. – Vol. 55, No. 1. – P. 81–92. – DOI: 10.1016/0039-6028(76)90377-0.
21. McRae M.A., Maddams W.F. Infrared spectroscopic studies on polyethylene. 2. The characterisation of specific types of alkyl branches in low-branched ethylene polymers and copolymers // *Makromolekulare Chemie*. – 1976. – Vol. 177, No. 2. – P. 449–459. – DOI: 10.1002/macp.1976.021770213.
22. N. Montoya-Escobar [et al.]. Use of Fourier Series in X-ray Diffraction (XRD) Analysis and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for Estimation of Crystallinity in Cellulose from Different Sources // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 23. – Art. 5199. – DOI: 10.3390/polym14235199.
23. Pennings A.J. van der Mark J.M.A.A., Kiel A.M. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. III. Morphology // *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. – 1970. – Vol. 237, No. 2. – P. 336–358. – DOI: 10.1007/BF02086847.
24. R. Li, Q. Fu. Shish-kebab as a self-composite in polyethylene: From Keller's crystallization framework to processing-enabled hierarchy engineering // *Polymer*. – 2026. – Vol. 358. – Art. 130213. – DOI: 10.1016/j.polymer.2026.130213.
25. R.D. Heyding [et al.]. The Normal Paraffins Revisited // *Powder Diffraction*. – 1990. – Vol. 5, No. 2. – P. 93–100. – DOI: 10.1017/S0885715600015414.
26. S. Kitabatake, T. Inaoka, M. Yamaguchi. Modification of rheological properties and crystallization behaviors of polypropylene by addition of low-viscosity high-density polyethylene // *Polymer*. – 2026. – Vol. 361. – Art. 130435. – DOI: 10.1016/j.polymer.2026.130435.
27. Shear-induced crystallization of unimodal/bimodal polyethylene at high temperatures affected by C4 short-branching / Z. Wang, M. Zhu, T. Song [et al.] // *Polymer*. – 2021. – Vol. 233. – Art. 124203. – DOI: 10.1016/j.polymer.2021.124203.
28. Singhal A., Fina L.J. Dynamic two-dimensional infra-red spectroscopy of the crystal–amorphous interphase region in low-density polyethylene // *Polymer*. – 1996. – No. 12. – P. 2335–2343. – DOI: 10.1016/0032-3861(96)85343-2.

-
29. Webb G.A. (Ed.), Modern magnetic resonance. Vol. 1. Applications in Chemistry, Biological and Marine Sciences. Dordrecht: Springer, 2007. 965 P.
 30. Wunderlich B. Macromolecular physics. Vol. 1. Crystal structure, morphology, defects. New York; London: Academic Press, 1973. 549 P.
 31. Y. Di, X. Shi, D. Zhou [et al.]. Self-Reinforcement of Polyethylene Enabled by the Additive-Induced Chain Orientation // Journal of Applied Polymer Science. – 2026. – Vol. 143. – DOI: 10.1002/app.70972.
 32. Zerbi G. [et al.] Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy // Polymer. – 1989. – No. 12. – P. 2324–2327. – DOI: 10.1016/0032-3861(89)90269-3.