

УДК 541.64:539.217.1

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ ИЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

*Селихова В. И., Пахомов С. И., Фелин М. Г.,
Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Андрианова Г. П.*

Описано формирование пористых систем на основе линейного ПЭ и изотактического ПП путем обработки исходных монолитных пленок растворителем при повышенной температуре, не осуществляя деформационных воздействий. Показано, что полученные неориентированные пористые пленки характеризуются достаточно развитой внутренней поверхностью. Приведены результаты исследования их структурных особенностей.

В настоящее время все чаще используют в технике и народном хозяйстве пористые материалы с разным строением и различными параметрами пористой структуры, для получения которых разработано большое число методов [1, 2]. Однако поиск новых методов регулирования пористости продолжается. При этом наибольший интерес представляет, по-видимому, разработка методов формирования пористых систем, которые позволяли бы сохранить непрерывность процессов получения пористых материалов в едином технологическом цикле их переработки в монолитные листы и пленки. Существующие способы в основном связаны с использованием, как правило, кристаллизующихся полимеров и основаны на растяжении исходных монолитных пленок [3, 4], иногда с применением адсорбционно-активных сред или агента, вызывающего набухание полимера [5]. Однако необходимость создания высоких степеней вытяжки и сохранения пленки в растянутом состоянии во время фиксации и стабилизации возникающей структуры, а также удаления растворителя сушкой на воздухе существенно усложняет процесс и затрудняет его непрерывную организацию прежде всего вследствие существенного увеличения длительности отдельных операций.

В настоящей работе описаны результаты исследования особенностей строения и свойств пористых систем на основе линейного ПЭ и изотактического ПП, полученных по новому способу их формирования [6], путем обработки монолитных пленок растворителем при повышенной температуре, не прибегая к деформационным воздействиям.

Использовали полимеры, отличающиеся достаточно высокой степенью кристалличности, образцы ПЭ и ПП отечественного и зарубежного производства, характеристики которых представлены в табл. 1. Исходные неориентированные пленки полимеров получали прессованием расплавленных гранул либо порошков с последующим достаточно медленным (со скоростью ~ 2 град/мин) охлаждением расплава. В случае ПЭ монолитные пленки формировали путем закалки расплава в ледяной воде. Кристаллическую структуру исходных и пористых пленок изучали методом рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах с использованием Си $K\alpha$ -излучения, фильтрованного никелем. Рентгенографическое исследование под большими углами проводили фотографическим методом в плоскокассетной камере и на дифрактометре ДРОН-1. Средние размеры кристаллитов вдоль направления молекулярных цепей и в перпендикулярном цепям направлении определяли в соответствии с методикой [7]. Малоугловое рентгенографическое исследование образцов выполняли на установке КРМ-1 с щелевой коллимацией первичного пучка рентгеновых лучей, при этом для понижения диффузного рассеяния пористые образцы пропитывали дибутилфталатом [8].

Изучение поверхностной неоднородности и микроструктуры пленок проводили прямым методом на электронном сканирующем микроскопе JSM-2 при увеличениях от 300 до 10 000. На полученные в жидком азоте сколы образцов для придания элек-

Таблица 1

Характеристики исходных пленок ПЭ и ПП

Полимер	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	$T_{пл}^{\circ}$	Степень кристалличности, %
ПЭ-1	30	134	68
ПЭ-2	55	132	66
ПЭ «Marlex 5005» (ПЭ-3)	14	126	63
ПЭ «Hostalen GD-6250» (ПЭ-4)	11	125	58
ПП-1	20	161	58
ПП «Moplen» (ПП-2)	35	160	59
ПП «ICI» (ПП-3)	13	165	60

тропроводности и контрастирования напыляли слой серебра толщиной до 1000 Å. Операцию напыления выполняли на вакуумном распылителе ВУП-1.

Для характеристики пористой структуры полученных пленок использовали также методы ртутной порометрии и низкотемпературной сорбции азота при постоянном давлении. По первому методу пористый образец помещали в ртуть, повышали давление и измеряли объем вдавливаемой в поры ртути, строили кривую зависимости этого объема от приложенного давления и по ней определяли дифференциальный объем пор. Информацию о размерах пор получали дифференцированием интегральных программ [9]. Измерение удельной поверхности проводили при охлаждении ампулы с образцом жидким азотом. Свободный объем установки измеряли гелием, допуская, что он практически не адсорбируется в данных условиях. Площадь, занимаемую одним кубическим сантиметром азота, принимали равной 4,4 м².

Теплофизические свойства пленок изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 при исключении эффекта рекристаллизации и перегрева благодаря применению набора скоростей нагревания от 0,4 до 50 град/мин [10]. Значения экспериментальной температуры плавления были использованы для определения степени кристалличности. Температуру плавления полностью кристаллического образца ПЭ принимали равной 292,6 Дж/г [11], а ПП 146,3 Дж/г [12]. Значение \bar{M}_v определяли по предельному числу вязкости $[\eta]$ при 135° в декалине.

Деформационно-прочностные характеристики пористых пленок исследовали на приборе типа «Поляни», оборудованном тензометрическим датчиком усилия, при скорости движения нижнего зажима 4 мм/мин и комнатной температуре.

Предлагаемый в работе метод создания пористой структуры состоял в том, что монолитные неориентированные пленки полимера приводили в течение определенного времени при повышенных температурах в контакт с органической жидкостью, обладающей высокой температурой кипения и вызывающей набухание полимера, в качестве которой использовали транс-декалин или о-ксилол. Затем набухшую и ставшую прозрачной пленку переносили в среду с нерастворителем (ацетоном) при 20°, где происходила фиксация образующейся пористой структуры и удаление агента, вызывающего набухание. При этом на пленку не оказывали каких-либо деформационных воздействий. После фиксации пленки ее дополнительно обрабатывали в парах ацетона с целью удаления следов растворителя и сушили в токе воздуха до постоянного веса.

Исследования, выполненные на большом числе образцов при широком варьировании толщины пленок и условий проведения процесса порообразования, позволили определить оптимальные с точки зрения получения однородной пористой структуры пленок условия их обработки, представленные ниже.

Пленка	ПП	ПЭ
Толщина исходных монолитных пленок, мм	0,5–2,0	0,5–2,0
Растворитель	транс-декалин, о-ксилол	транс-декалин
Нерастворитель	ацетон 125–155	ацетон 100–125
Температура обработки пленки растворителем, °С	2–25	2–35
Время обработки пленки растворителем, мин	5–15	5–30
Время выдержки пленки в нерастворителе, мин	20–80	20–80
Температура сушки, °С		

Время набухания естественным образом зависит как от температуры

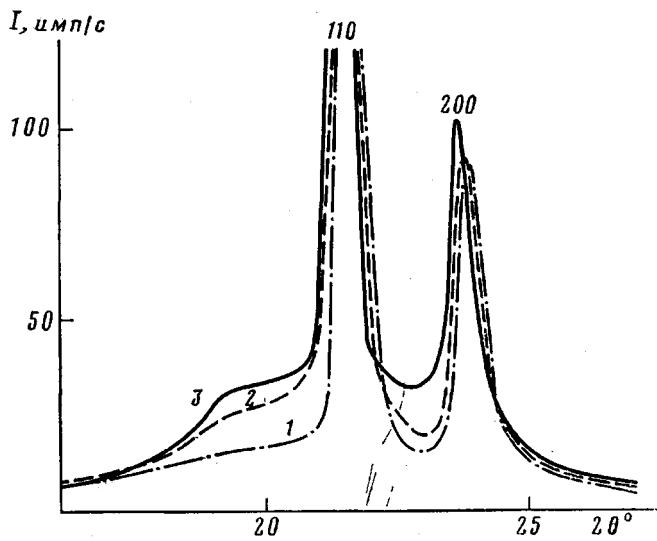


Рис. 1. Дифрактометрические кривые рассеяния рентгеновых лучей пористой (1) и исходными пленками ПЭ-2 (2, 3). 2 — медленно охлажденная пленка, 3 — закаленная

порообразования, толщины исходной монолитной пленки, так и от ММ исследуемых полимеров. Повышение температуры позволяет уменьшить время выдержки пленки в растворителе. Следует отметить, что увеличение ММ образцов, с одной стороны, влечет за собой существенный рост времени набухания, а с другой — приводит к снижению потерь пленок в весе при порообразовании. Например, если у пористых образцов ПП-3 убыль веса (по сравнению с исходными) достигает 6–7%, то у аналогичных образцов ПП-2 она составляет 3–4%.

Чтобы определить какая часть полимера переходит в раствор, были измерены ММ растворившегося полимера. Оказалось, что эти фракции имеют практически ту же ММ, что и исходный полимер. Это свидетельствует о том, что набухание полимеров не сопровождается переходом в раствор более низкомолекулярных продуктов, а происходит преимущественное растворение поверхностных слоев полимерной пленки.

В связи с решаемой в данной работе задачей особый интерес представляло изучение особенностей строения полученных пористых систем. Результаты такого всестороннего исследования приведены в табл. 2.

Рентгенографическое изучение показало, что пористые пленки ПЭ и ПП изотропны и содержат те же кристаллографические модификации, что и исходные полимеры. Размеры кристаллитов в направлении цепных молекул составляют 120–150 Å, в перпендикулярном цепям направлении — ~300 Å. Наблюдается существенное снижение интенсивности аморфного

Таблица 2
Характеристика пористых пленок ПЭ и ПП

Система полимер — растворитель	Условия обработки пленки растворителем		Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Степень кристалличности, %	T _{пл} , °	Разрывная прочность, МП
	°С	время, мин					
ПП-2 — декалин	145	7	6,4	0,96	69	163	1,89
ПП-2 — ксиол	140	8	2,4	0,62	65	165	2,86
ПП-3 — декалин	144	6	6,0	0,89	66	167	2,40
ПП-3 — ксиол	140	3	4,7	0,69	67	166	1,82
ПП-1 — декалин	147	9	6,2	0,77	61	162	2,67
ПЭ-3 — декалин	130	3	10,0	1,94	66	127	1,89
ПЭ-1 — декалин	125	19	9,7	1,50	70	131	1,94

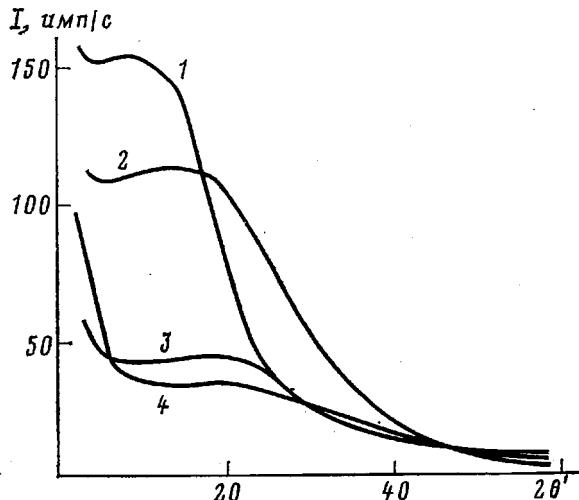


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для монолитных (1, 2) и пористых пленок ПЭ-3 (3, 4). 1 — медленно охлажденная пленка, 2 — закаленная, 3 — пористая система получена из медленно охлажденной пленки, 4 — из закаленной

гало по сравнению с исходными пленками (как медленно охлажденными, так и закаленными) (рис. 1). Это, по-видимому, отражает хорошо известный факт — при кристаллизации из раствора образуются ламели с более регулярными складками, содержащие меньшее по сравнению с блочным материалом число проходных цепей и перегулярных петель. Поэтому уменьшается количество аморфных областей и, следовательно, интенсивность аморфного гало. Степень кристалличности пористых систем выше, чем соответствующих исходных образцов.

Величина большого периода в пористых образцах составляет 150–180 Å и не зависит от значений большого периода исходных пленок (рис. 2). Этот факт свидетельствует об образовании в пористых системах новых кристаллитов с большим периодом, определяемым условиями кристаллизации. По кривым малоуглового рассеяния можно также судить о том, что пористые образцы хорошо пропитываются жидкостями, даже такими вязкими, как дибутилфталат. Диффузное рассеяние пористых пленок в этом случае невелико, в то время как на непропитанных пористых пленках малоугловые максимумы «забиты» диффузным фоном.

Данные, полученные методами ртутной порометрии и низкотемпературной сорбции азота показывают, что у пористых образцов дифференциальная кривая распределения объема пор по размерам обычно имеет 2–3 максимума (рис. 3). Это свидетельствует о наличии нескольких преобладающих размеров пор ($0\text{--}0,15$; $0,015\text{--}0,035$ и >1 мкм) и связано, вероятно, с существованием определенных промежутков между различными элементами структуры: кристаллитами, ламелями и сферолитами. Влияние ММ полимера на характер получающейся пористой структуры оказывается таким образом, что использование полимеров с большим значением \bar{M}_w влечет за собой увеличение удельного объема пор с меньшим радиусом. Величины удельной поверхности пористых образцов и удельного объема пор (табл. 2), достаточно хорошо согласующиеся между собой, позволяют сделать вывод об образовании более развитой пористой структуры у образцов ПЭ по сравнению с ПП. На это указывают и результаты электронно-микроскопического исследования (рис. 4). В случае ПЭ сферолиты состоят из отдельных многочисленных лепестков-пластин, неплотно прилегающих друг к другу и иногда переходящих из одного сферолита в другой. В пленках ПП сферолиты более компактны, на сколах их внутренняя структура не видна. Связь между ними обычно осуществляется тяжами. Возможно, что именно вследствие этого разрывные прочности

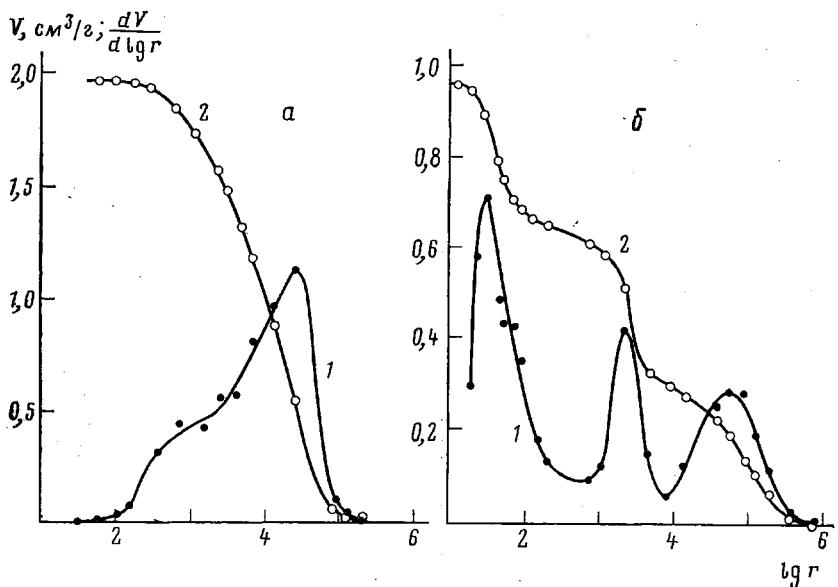


Рис. 3. Дифференциальная (1) и интегральная (2) кривые распределения объема пор по радиусам для образцов пористого ПЭ-3 (а) и ПП-2 (б), полученных при обработке монолитных пленок в декалине

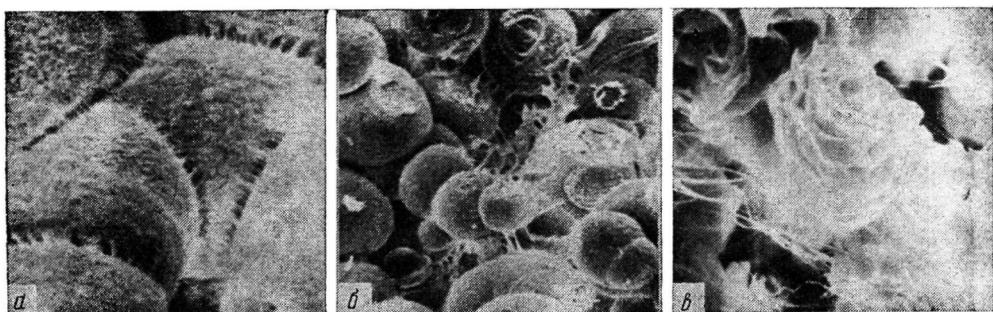


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии пористых пленок, полученных при обработке монолитных пленок в декалине: а – ПП-3 ($\times 2250$), б – ПП-1 ($\times 750$), в – ПЭ-4 ($\times 2250$)

пористых пленок ПП в большинстве случаев превышают значения прочности для образцов ПЭ (табл. 2).

Итак, результаты структурных исследований показывают, что пористый материал получается путем коренной перестройки структуры исходных монолитных пленок, причем изменяется как размер структурных элементов, так и аморфно-кристаллическая структура материала. Кристаллические структуры в пористых пленках растут, очевидно, при переносе в осадитель высококонцентрированного раствора, которым в сущности является набухшая пленка. Этот раствор, однако, не успевает стать гомогенным, так как он содержит, по всей вероятности, физические узлы в виде остатков нерастворившихся кристаллитов. При охлаждении они становятся зародышами, на которых с высокой скоростью развивается новая структура материала.

Можно провести некоторую аналогию между данным способом получения пористой пленки и формированием пористых систем методом лиофильной сушки.

При растворении полимера в органическом растворителе происходит образование однофазной гомогенной системы, вследствие чего макромолекулы в среднем однородно распределяются по объему раствора. Это означает, что объем между макромолекулами занят растворителем, а система

в целом оказывается высокодиспергированной (если, конечно, не принимать во внимание возможность образования или сохранения ассоциатов макромолекул). При последующем замораживании и быстром удалении растворителя происходит фиксация этой высокодиспергированной структуры и формирование пористой системы с высокоразвитой поверхностью.

В нашем случае эта идеализированная картина не достигается в силу (как уже говорилось) кинетических причин, поскольку выдержка полимерной пленки в растворителе продолжается сравнительно короткое время, недостаточное для образования гомогенного раствора. Однако система становится все же высокодиспергированной. При достаточно резкой замене растворителя осадителем происходит фиксация структуры, успевшей образоваться к этому моменту. При этом осадитель, приводя к частичной коалесценции, резко ограничивает подвижность макромолекул и структурных элементов и, таким образом, фиксирует структуру материала.

Следовательно, путем обработки пленок линейного ПЭ и изотактического ПП растворителем при высокой температуре и их быстрого охлаждения в среде осадителя без деформационных воздействий получены пористые материалы с высокоразвитой внутренней поверхностью. Разработанный подход к формированию пористой структуры кристаллических полиолефинов, очевидно, может быть перенесен и на ряд гидрофильных полимерных материалов, например на полiamиды, что особенно важно для обеспечения комплекса гигиенических свойств (производство искусственных кож, разработка вживляемых в организм каркасных систем и т. д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Основы химии и технологии газонаполненных полимеров. М.: Химия, 1980.
2. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи / Под ред. Андриановой Г. П. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981.
3. Пат. 3801692 (США), 1974.
4. Пат. 4138459 (США), 1979.
5. Пат. 3839516 (США), 1974.
6. Селихова В. И., Андриanova Г. П., Бакеев Н. Ф., Пахомов С. И., Фелин М. Г., Зубов Ю. А. А. с. 973559 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 42.
7. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. Б., 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
8. Селихова В. И., Озерин А. Н., Белов Г. П. Высокомолек. соед. Б., 1974, т. 16, № 4, с. 301.
9. Киселев А. В., Древинг В. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: МГУ, 1973.
10. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 759.
11. Fischer E. W., Hinrichsen G. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1966, B. 213, № 1–2, S. 93.
12. Слонимский Г. Л., Годовский Ю. К. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 4, с. 621.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
20.II.1983

FORMATION OF POROUS SYSTEMS FROM CRYSTALLIZING POLYOLEFINES

*Selikhova V. I., Pakhomov S. I., Felin M. G., Bakeev N. F.,
Zubov Yu. A., Andrianova G. P.*

Summary

The formation of porous systems from linear PE and isotactic PP by treatment of initial monolithic films with a solvent at elevated temperature without strain action is described. The obtained non-oriented porous films are shown to be characterized by rather developed internal surface. The results of the study of their structural features are presented.