

УДК 541.64:539.2

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПОСРЕДСТВОМ ВАРИАЦИИ КОНТРАСТА

Липатов Ю. С., Пахомов С. И., Шилов В. В., Гомза Ю. П.,  
Оранская Е. И., Фелин М. Г., Андрианова Г. П.

Методами рассеяния рентгеновых лучей под широкими и малыми углами в системах пористый полиэтилен – низкомолекулярная жидкость исследованы особенности надмолекулярной организации матрицы пористого полиэтилена, установлен характер микропор. Особенность микропористых образцов, заключающаяся в наличии тонких прослоек, пластин полимерного материала между порами, заполненных низкомолекулярной жидкостью, приводит к проникновению ее молекул в аморфные участки структуры даже в случае сравнительно инертных по отношению к полиэтилену жидкостей, таких как пиперидин, диметилформамид, дигидрофталат.

Все более широкое использование кристаллизующихся полимеров в процессах формирования пористых структур обуславливает необходимость установления характера формирующихся гетерогенностей на микроуровне и тех изменений, которые сопровождают явления порообразования в соответствующих полимерах. В первую очередь представляют интерес распределение микро- и макропор по числу и размерам, соотношение открытых и закрытых пор, изменение степени кристалличности и надмолекулярной организации полимерной матрицы в результате высокотемпературной обработки растворителями. В настоящем исследовании посредством анализа кривых рассеяния рентгеновых лучей под широкими и малыми углами в системах пористый ПЭ – низкомолекулярная жидкость, решаются некоторые из перечисленных вопросов. В частности, устанавливается характер микропор и особенности надмолекулярной организации полимерной матрицы пористого ПЭ.

В качестве исходного полимера для создания микропористого материала использовали ПЭ с  $M_w = 3 \cdot 10^6$  малой степени разветвленности ( $>0,5$  групп  $\text{CH}_3$  на 1000 атомов углерода). Формирование пористой структуры осуществляли описанным ранее методом [1, 2], обрабатывая монолитные пленки полимера толщиной 1 мм транс-декалином при  $138^\circ$  в течение 15 мин и погружая набухшую пленку в среду ацетона при  $25^\circ$ .

Широкоугловые исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2,0. При этом использовали излучение медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке, съемку «на просвет» [3]. Съемка производилась в режиме шагового сканирования детектора, в качестве которого использовали сцинтилляционный счетчик. Степень кристалличности оценивали на основе кривых широкоуглового рассеяния по методу Германса – Вейдингера [4].

Малоугловые исследования выполняли на дифрактометре типа Кратки, снабженном монохроматором полного внутреннего отражения [5]. Дополнительную монохроматизацию излучения медного анода осуществляли с помощью никелевого фильтра. При съемке применяли режим автоматического шагового сканирования сцинтилляционного детектора. Для определения абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния использовали стандартный образец Люполена [6]. Обработку кривых малоуглового рассеяния производили по программе Фонка [7].

Исследуемые пористые образцы для съемки в равновесии с жидкостями помещали в разборные герметичные капилляры [3]. Съемку пропитанных жидкостями образцов начинали после установления равновесия в системе полимер – низкомолекулярная жидкость. Достижение равновесия контролировали посредством изменения интенсивности рассеяния при фиксированном угле. Равновесие считалось установленвшимся, если временные изменения интенсивности рассеяния выходили на насыщение. Содержание полимера в этих системах составляло 64,5 об. %.

Съемку чистых жидкостей, используемых для вариации контраста, производили в капиллярах из линдемановского стекла. Аддитивные кривые рассеяния жидкостями и полимером рассчитывали с учетом ослабления рентгеновского пучка в соответствующих образцах и с учетом нормировки к единому рассеивающему объему [3].

Хорошо известным является факт резкого повышения интенсивности малоуглового рассеяния за счет микропористой структуры объекта [8, 9]. Известно также, что используя пропитку соответствующих образцов веществами с определенной величиной электронной плотности, можно варьировать контраст, обусловленный микропористой структурой [10]. В настоящей работе данный эффект используется в двух целях: для установления характера микропор (открытые или закрытые) и для выделения рассеяния собственно полимерной матрицей на фоне исключительно высокой интенсивности малоуглового рассеяния, обусловленного микропорами. Последнее позволяет оценить характер надмолекулярной организации полимерной матрицы.

Для вариации рентгеновского контраста микропористой структуры полиэтиленовых материалов были использованы жидкости, практически не растворяющие этот полимер: дубутилфталат (ДБФ), ДМФА и пиперидин. В таблице приведены плотности (в обычных единицах и в электронных) аморфных и кристаллических участков ПЭ, а также усредненные значения плотности ПЭ матрицы, рассчитанные с учетом экспериментальных величин степени кристалличности (65 %) на основе аддитивных вкладов аморфных и кристаллических областей полимера. Последние значения взяты из работы [11]. В таблице приведены также величины плотностей используемых низкомолекулярных жидкостей.

На рис. 1 представлено схематическое распределение электронной плотности чередующихся аморфных и кристаллических участков ПЭ матрицы и микропор (пустых или заполненных пропитывающими жидкостями). Усредненное значение электронной плотности на этом рисунке показано штриховой линией.

Из сопоставления данных таблицы и рис. 1 следует, что минимальный контраст микропористой структуры ПЭ достигается при пропитке этого материала ДБФ, электронная плотность которого незначительно выше усредненного значения, но ниже плотности кристаллических участков. Минимальные искажения контраста, свойственного ПЭ-матрице, могут быть предположительно достигнуты при пропитке пиперидином, электронная плотность которого равна плотности аморфных микрообластей полимера. Указанные эффекты в неискаженном виде будут наблюдаться при строгом соблюдении двух условий: во-первых, все микропоры должны быть открытыми, во-вторых, используемые для пропитки низкомолекулярные жидкости не должны проникать в микрообласти ПЭ-матрицы.

На рис. 2 показаны кривые малоуглового рассеяния исследуемыми системами. Эти кривые приведены к абсолютным единицам и к точечной коллимации (3). Для исходной монолитной пленки характерен хорошо выраженный максимум, отражающий периодичность в чередовании кристаллических ламелей и аморфных прослоек между ними. После формирования микропористой структуры по описанной выше методике интенсивность малоуглового рассеяния возрастает почти на порядок. В результате этого на фоне интенсивного диффузного рассеяния микропорами малоугловой максимум, наблюдаемый в случае монолитного образца, совершенно не проявляется.

#### Плотность образцов ПЭ и низкомолекулярных жидкостей

Образец	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	$\rho_e, e \cdot \text{моль}/\text{см}^3$	Образец	$\rho, \text{ г}/\text{см}^3$	$\rho_e, e \cdot \text{моль}/\text{см}^3$
ПЭ – кристаллическая фаза	1,014	0,580	ДБФ	1,047	0,565
ПЭ – аморфная фаза	0,855	0,487	ДМФА	0,945	0,518
ПЭ – пористый образец	0,958	0,548	Пиперидин	0,862	0,486

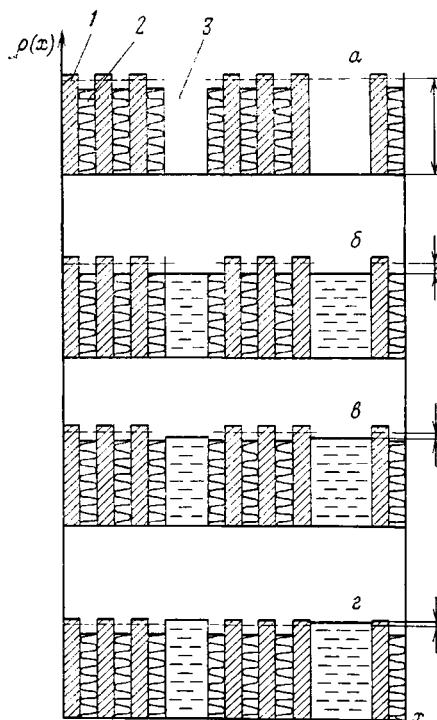


Рис. 1

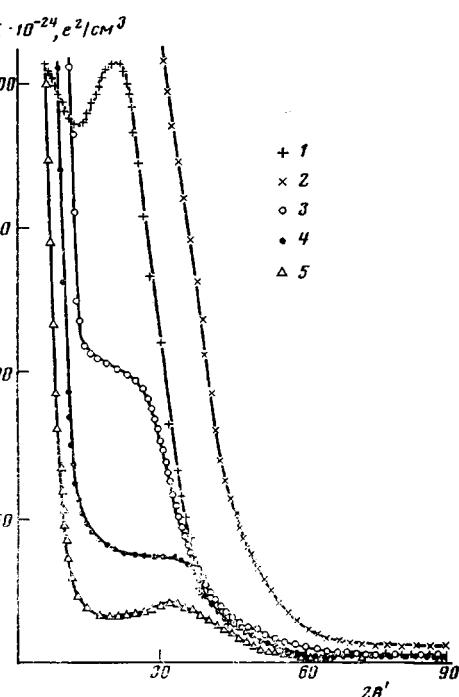


Рис. 2

Рис. 1. Распределение электронной плотности в модельной структуре микропористого частично кристаллического ПЭ без пропитки (а) и при пропитке пиперидином (б), ДМФА (в) и ДБФ (г). 1 – кристаллические области, 2 – аморфные области, 3 – поры

Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей исходной монолитной пленкой ПЭ (1), пористой пленкой без пропитки (2) и пропитанной пиперидином (3), ДМФА (4) и ДБФ (5)

Пропитка пористого образца пиперидином приводит к проявлению дискретного малоуглового рассеяния, поскольку рассеяние микропорами практически полностью подавляется. Однако по сравнению с монолитным образцом максимум малоугловой интерференции менее выражен и имеет вдвое меньшую интенсивность. Еще меньшая интенсивность характерна для малоуглового рассеяния микропористым образцом, находящимся в равновесии с ДМФА, хотя интерференционный максимум становится более отчетливым, чем в предыдущем случае. В результате пропитки ДБФ на кривой малоуглового рассеяния проявляется отчетливый максимум. Однако интенсивность данного максимума является минимальной в ряду пропитанных используемыми жидкостями образцов.

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 2, свидетельствуют об уменьшении практически до нулевого уровня контрастности гетерогенной структуры, обусловленной наличием микропор. Последнее является однозначным свидетельством того, что растворитель, находящийся в равновесии с пористым образцом, имеет доступ во все микропоры, включая поры минимальных размеров, т. е. при используемой методике формирования пористой структуры в ПЭ образуется система открытых микропор.

Из кривых малоуглового рассеяния следует, что в результате высокотемпературной обработки растворителем и последующего охлаждения в среде осадителя происходит изменение периодичности в расположении ламелей: возрастание углового положения максимума свидетельствует об уменьшении величины большого периода. Соответствующие количественные характеристики получены из одномерных кривых корреляции, приведенных на рис. 3. Видно, что в результате перехода от монолитного

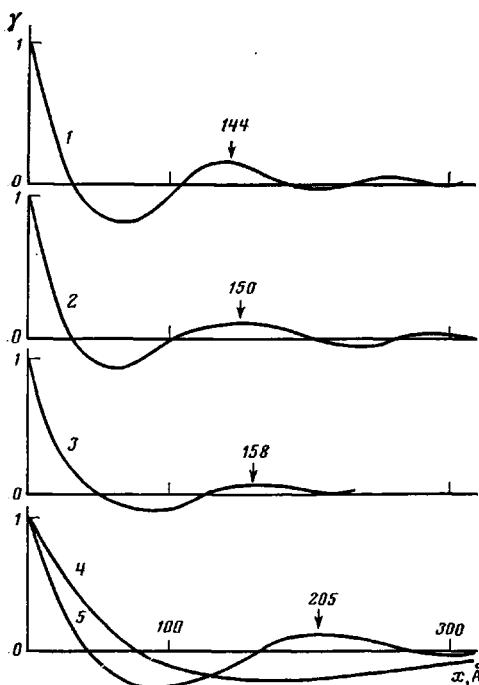


Рис. 3

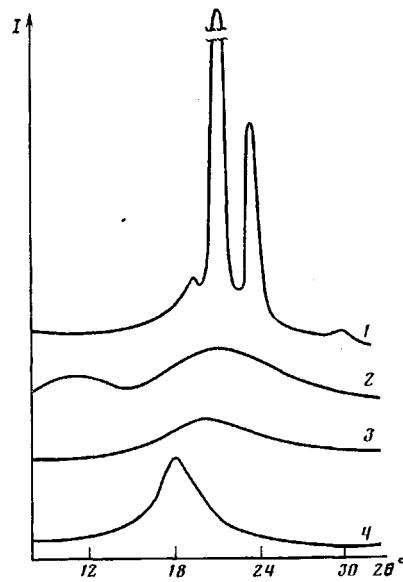


Рис. 4

Рис. 3. Функции корреляции для пористых образцов ПЭ, пропитанных ДБФ (1), ДМФА (2), пиперидином (3), без пропитки (4) и исходного монолитного образца (5)

Рис. 4. Широкоугловые дифрактограммы пористого ПЭ (1), ДБФ (2), ДМФА (3) и пиперидина (4)

образца к микропористому характерный для первого максимум функции корреляции, отвечающий большому периоду, исчезает. Однако этот максимум хорошо проявляется на пропитанных образцах. В максимальной степени он выражен для полимера, находящегося в равновесии с ДБФ, а в минимальной для системы ПЭ — пиперидин. Этот эффект находится в соответствии с тем обстоятельством, что кривая рассеяния последней системы имеет наиболее размытый интерференционный максимум. На рис. 3 приведены величины рассеяний, соответствующих положению первого максимума кривых корреляции, т. е. большому периоду надмолекулярной организации ПЭ. Можно отметить, что в микропористом образце величина большого периода на  $\sim 1/4$  меньше, чем в исходной монолитной пленке. При этом разброс соответствующих величин, оцененных на основе кривых корреляции для образцов, пропитанных различными растворителями, сравнительно невелик. Минимальная величина большого периода получена для образца, находящегося в равновесии с ДБФ, а максимальная — для образца, пропитанного пиперидином. Отмеченные различия в величинах большого периода в пропитанных образцах, вероятнее всего, обусловлены эффектами частичного проникновения растворителя в аморфные межламеллярные прослойки ПЭ. Очевидно, что в тех случаях, когда подобный эффект имеет место, должно происходить раздвигание ламелей и сопутствующее этому возрастание большого периода. С точки зрения наиболее активным из используемых растворителей является пиперидин.

Для дальнейшего рассмотрения вопроса о воздействии жидкостей на структурное состояние пористого ПЭ проанализируем результаты изучения тонкой структуры соответствующих систем.

На рис. 4 представлены кривые широкогоуглового рассеяния для пористого ПЭ и каждого из используемых растворителей. Первая из этих кривых является характерной для ПЭ. Положения дифракционных максимумов не изменяются при переходе от монолитного образца к пористо-

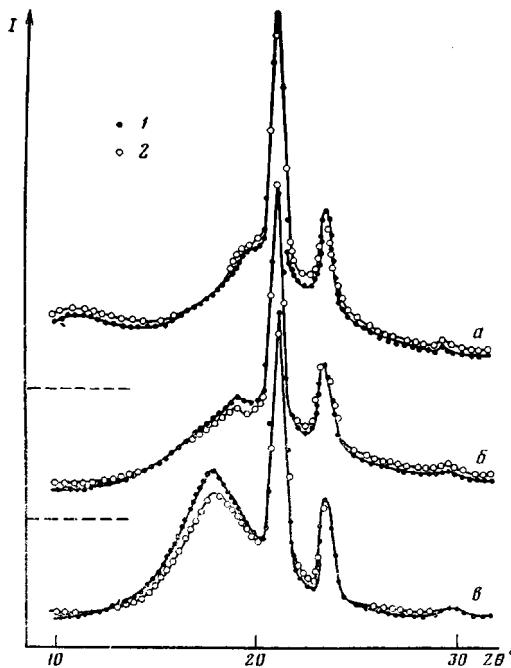


Рис. 5. Широкоугловые дифрактограммы пористых образцов ПЭ, пропитанных ДБФ (а), ДМФА (б) и пиперидином (в). 1 – получен экспериментально, 2 – соответствующие аддитивные значения

му и соответствует значениям наблюдаемым для стандартной модификации ПЭ [12]. Положение максимума аморфного гало является близким к  $19^\circ$ . Соотношение кристаллического и диффузного рассеяния позволяет оценить степень кристалличности по методу Германса — Вейдингера величиной 65 %. Эта характеристика также незначительно изменяется в сравнении с монолитным образцом.

Кривые широкоуглового рассеяния чистых жидкостей, используемых для пропитки пористого ПЭ, являются обычными для низкомолекулярных жидкостей [13]. Для ДМФА и пиперидина наблюдается по одному хорошо выраженному максимуму интенсивности, лежащих в области углов  $19,5$  и  $18^\circ$  соответственно. В случае ДБФ таких максимумов два. Значения углов, соответствующих положению широкоугловых максимумов в данном случае составляют  $12$  и  $21^\circ$ .

На рис. 5 приведены кривые широкоуглового рассеяния для пористого ПЭ, находящегося в равновесии в ДБФ, ДМФА и пиперидином. Можно отметить, что на этих кривых находят отражение наиболее характерные детали функций рассеяния индивидуальными компонентами. Здесь же показаны широкоугловые кривые рассеяния для каждой системы, рассчитанные в предположении аддитивности. Последние кривые соответствуют модельным системам, в которых отсутствует проникновение молекул низкомолекулярных жидкостей в объем кристаллических и аморфных областей полимера.

Из анализа рис. 5 следует, что гипотеза аддитивности в строгом виде не работает ни для одной из исследуемых систем. При этом наименьшие отклонения наблюдаются в случае использования в качестве пропитывающей жидкости ДБФ, а наибольшее — при использовании для этих целей пиперидина. Поскольку указанные отклонения наблюдаются в области аморфного рассеяния, следует заключить, что кристаллические микрообласти практически не подвержены влиянию используемых жидкостей. Очевидно, проникновение жидкостей в объем полимерного материала происходит посредством миграции его молекул в микрообласти аморфной составляющей. Оно возрастает в ряду жидкостей ДБФ, ДМФА, пипери-

дин. Данный эффект следует рассматривать в качестве главного фактора уменьшения интенсивности малоуглового рассеяния пропитанными системами по сравнению с монолитным образцом. При этом анализ (рис. 1) позволяет предположить, что в случае пропитки ДБФ разность плотностей аморфных и кристаллических микрообластей должна понижаться и, следовательно, уровень интенсивности малоуглового рассеяния должен падать. Это находит непосредственное подтверждение в ходе кривых рис. 2. Возрастание степени искажения малоугловых дифрактограмм при переходе от ДБФ к ДМФА и далее к пиперидину в данном случае соответствует тому обстоятельству, что доля низкомолекулярных жидкостей в аморфных областях ПЭ возрастает. Это также находится в полном соответствии с результатами широкоугловых экспериментов.

Особенно показательным является тот факт, что в случае пропитки пиперидином (несмотря на наибольшую активность этой жидкости по отношению к ПЭ) понижение интенсивности малоуглового рассеяния по сравнению с монолитным образцом является минимальным. Из рис. 1 следует, что действительно проникновение пиперидина в аморфные участки ПЭ незначительно изменяет контраст собственной гетерогенности полукристаллической структуры этого полимера. Указанный эффект будет повышаться в ряду пиперидин, ДМФА, ДБФ. Именно в этом ряду понижение контраста собственной гетерогенности ПЭ (соответственно, понижение интенсивности малоуглового рассеяния) будет наибольшим. Таким образом, изменения структурного состояния пропитанных образцов ПЭ, оцениваемые из широкоугловых и малоугловых данных, обнаруживают полную согласованность.

Резюмируя изложенное, можно заключить, что вследствие формирования системы открытых микропор при создании пористой структуры ПЭ высокотемпературной обработкой в органических растворителях, использованием различных жидкостей можно осуществлять вариацию рентгеновского контраста для этих систем в широких пределах. В частности, может быть достигнут контраст, близкий к имеющемуся в монолитном образце. Используемая методика вариации контраста позволяет обнаружить существенное уменьшение периодичности надмолекулярной структуры пористого ПЭ в сравнении с монолитным образцом (на ~25%). При этом особенность микропористых образцов, заключающаяся в наличии тонких прослоек, пластин полимерного материала между порами, заполненными низкомолекулярной жидкостью, приводит к проникновению ее молекул в аморфные участки структуры даже в случае сравнительно инертных по отношению к ПЭ жидкостей, таких как ДБФ, ДМФА, пиперидин. В последнем случае это проникновение является максимальным и приводит к снижению периодичности надмолекулярной структуры полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

- Пахомов С. И., Селихова В. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Андрианова Г. П. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для их переработки в изделия». М.: МИХМ, 1982, ч. 2, с. 29.
- Селихова В. И., Пахомов С. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Андрианова Г. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1647.
- Липатов Ю. С., Шилов В. В., Кругляк Н. Е., Гомза Ю. П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.
- Hermans P. H., Weidinger A. Macromolec. Chem., 1961, v. 44/46, № 3, p. 24.
- Damashun G., Kley G., Müller J. J. Acta phys. austriaca, 1963, B. 28, № 2, S. 233.
- Kratky O., Pilz I., Schmitz P. J. J. Colloid Interface Sci., 1966, v. 21, № 1, p. 24.
- Vonk C. G. FFSAXS Program for the Processing of Small-angle X-ray Scattering Data. Geleen: DSM, 1975. 83 p.
- Heikens D., Hermans P. H., Weidinger A. J. Polymer Sci., 1959, v. 35, № 1, p. 145.
- Statton W. O. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 1, p. 205.
- Селихова В. И., Озерин А. Н., Белов Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 4, с. 301.
- Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1974, 532 с.

12. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. М.: Химия, 1968, 552 с.  
13. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей (рентгенография, нейтронно-электронография). М.: Высп. школа, 1971, 256 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
24.V.1985

Московский технологический институт  
легкой промышленности

**STUDY OF THE STRUCTURE OF POROUS POLYETHYLENE  
BY VARIATION OF THE CONTRAST**

**Lipatov Yu. S., Pakhomov S. I., Shilov V. V., Gomza Yu. P.,  
Oranskaya Ye. I., Felin M. G., Andrianova G. P.**

**S u m m a r y**

The features of supermolecular organization of the porous PE matrix have been studied and the character of micropores has been established by wide- and small-angle X-ray scattering in the porous PE – low-molecular liquid systems. The presence of thin layers and lamellas of the polymer between pores filled with the low-molecular liquid is shown to result in permeation of its molecules into the amorphous parts of the structure even for such inert to PE liquids as piperidine, DMFA, dibutyl phthalate.