

видимому, в том, что кватернизованный полимер может содержать до шести гексильных групп на элементарное звено и обладать поэтому свойствами разветвленного полимера. Это и является, по-видимому, причиной низкой приведенной вязкости его растворов.

Таким образом, методом электронной микроскопии подтверждено высказанное нами ранее предположение о коллоидном характере растворов полигексазоцикланов в МП и предложен метод предотвращения образования агрегатов в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Силинг С. А., Пономарев И. И., Васильев В. Г., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 162.
2. Titova E. F., Belavtseva E. M., Shwenke K. D. // Narung. 1985. В. 29. № 10. С. 1021.
3. Vinogradova S. V., Korshak V. V., Siling S. A., Solovyev V. N. // J. Polymer Sci. 1984. V. 22. № 5. S. 1043.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
4.VI.1987

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ

Андрianова Г. П., Шилов В. В., Пахомов С. И.,
Пустовойт М. В., Гомза Ю. П., Фелин М. Г.

Обработка кристаллизующихся полимеров органическими растворителями при повышенных температурах — универсальный способ получения пористых полимерных материалов [1–3]. Суть данного метода заключается в набухании полимера в растворителе и последующем переносе однородного высококонцентрированного полимерного геля в осадительную ванну. Проведенные ранее исследования пористых полиолефиновых пленок позволили установить, что структурно-морфологические особенности формируемых таким методом материалов определяются двумя одновременно проходящими процессами. Один из них — разделение типа жидкость — жидкость приводит к образованию микрообластей, обогащенных полимером в матрице с повышенным содержанием растворителя. Другой приводит к формированию кристаллической структуры полимера. Пористость таких систем отражает тот факт, что процессы фазового разделения жидкость — жидкость (по крайней мере, на первых стадиях их протекания) опережают кристаллизационные процессы. Представляется целесообразным получение данных о влиянии фазового разделения жидкость — жидкость на характер гетерогенности и свойства пористого материала. В настоящей работе для этого использована обработка в осадительной ванне, температура которой превышала температуру кристаллизации полимера с фиксацией образующихся в различные моменты времени структур резким снижением температуры полимера.

В качестве исходного кристаллизующегося полимера был выбран ПЭВП ($M=3 \cdot 10^6$). Пленки толщиной 1,0 мм получали прессованием порошка при 175° и давлении $1,4 \cdot 10^7$ Па в течение 25 мин с последующим охлаждением расплава со скоростью 5 град./мин. Монолитные пленки обрабатывали при 138° в м-ксилоле в течение 15 мин, после чего их переносили в ДМФА при 138° . Время экспозиции пленки в ДМФА изменяли с 1 до 15 мин. Фиксацию пленки осуществляли в ДМФА, находясь

дящемся при 25°. Затем образцы обрабатывали в парах ацетона в аппарате Сокслета с целью удаления следов растворителей и сушили при 25° до постоянного веса.

Рентгенографические исследования в широких и малых углах проводили в соответствии с методиками, подробно описанными ранее [4]. Из данных широкогоугловой рентгенографии по усовершенствованному методу Германса – Вейдингера [4, 5] определяли абсолютные значения степени кристалличности x . Из малоугловых данных рассчитывали экспериментальные величины среднего квадрата флюктуации электронной плотности $\Delta\rho^2$, экспериментальные величины среднего квадрата электронной плотности, из которых вычтены значения, характерные для исходного монолитного образца $\Delta\rho_{\text{пор}}^2$; средневзвешенные значения диаметров микропор $d_{\text{ср}}$, объемная доля микропор φ_m , вычисленная из данных малоуглового рассеяния микропор. Объемную долю пор φ рассчитывали из данных ртутно-порометрических измерений [6]. Электронно-микроскопические данные были получены на электронном микроскопе JEOL-S. Динамометрические испытания осуществлялись на динамометре FPZ-10 со скоростью 4 мм/мин.

Результаты широкогоугловых рентгенографических экспериментов свидетельствуют о том, что описанный выше цикл обработки полимерных пленок не приводит к заметному изменению положения кристаллических рефлексов, соответствующих отражениям 110 и 200 орторомбической модификации ПЭ [7]. Однако при этом наблюдается существенное понижение их интенсивности. В таблице приведены величины x микропористых материалов, рассчитанные из данных широкогоуглового рассеяния. Как видно, x значительно снижается при увеличении экспозиции образцов в ДМФА, выходя на постоянный уровень после 15 мин обработки. Этот эффект необычен для полиолефинов, поскольку кристалличность такого быстро кристаллизующегося полимера как ПЭ подвержена лишь незначительным изменениям при использовании различных режимов приготовления образцов [4].

На рис. 1 представлены кривые малоуглового рассеяния монолитным и пористыми образцами ПЭ, нормированные к одним условиям эксперимента. Видно, что кривые рассеяния всех образцов имеют диффузный характер с резким увеличением интенсивности при приближении к нулевому углу. Интенсивность малоуглового рассеяния существенно зависит от времени обработки в осадителе. Наибольший уровень рассеяния характерен для образца, выдержанного в ДМФА в течение 1 мин. Повышение длительности обработки приводит к соответствующему понижению интенсивности рассеяния, при этом кривые, соответствующие 6 и 15 мин обработки, по уровню и характеру углового распределения интенсивности близки к профилю рассеяния исходным образцом. Как видим, величины φ и φ_m значительно снижаются с увеличением продолжительности обработки в ДМФА от 1 до 6 мин при повышении среднего размера микропор более чем в 2 раза. Вместе с тем общая пористость снижается всего лишь

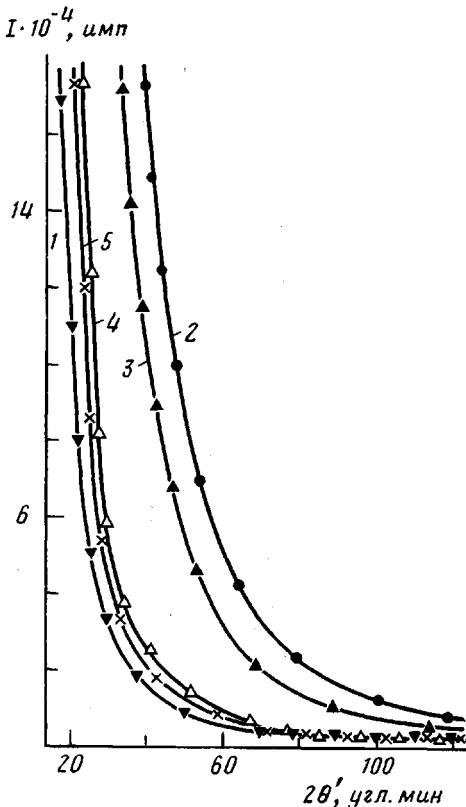


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходной монолитной пленкой ПЭ (1) и пористыми образцами, подготовленными обработкой в ДМФА при 138° в течение 1 (2), 2 (3), 6 (4) и 15 мин (5)

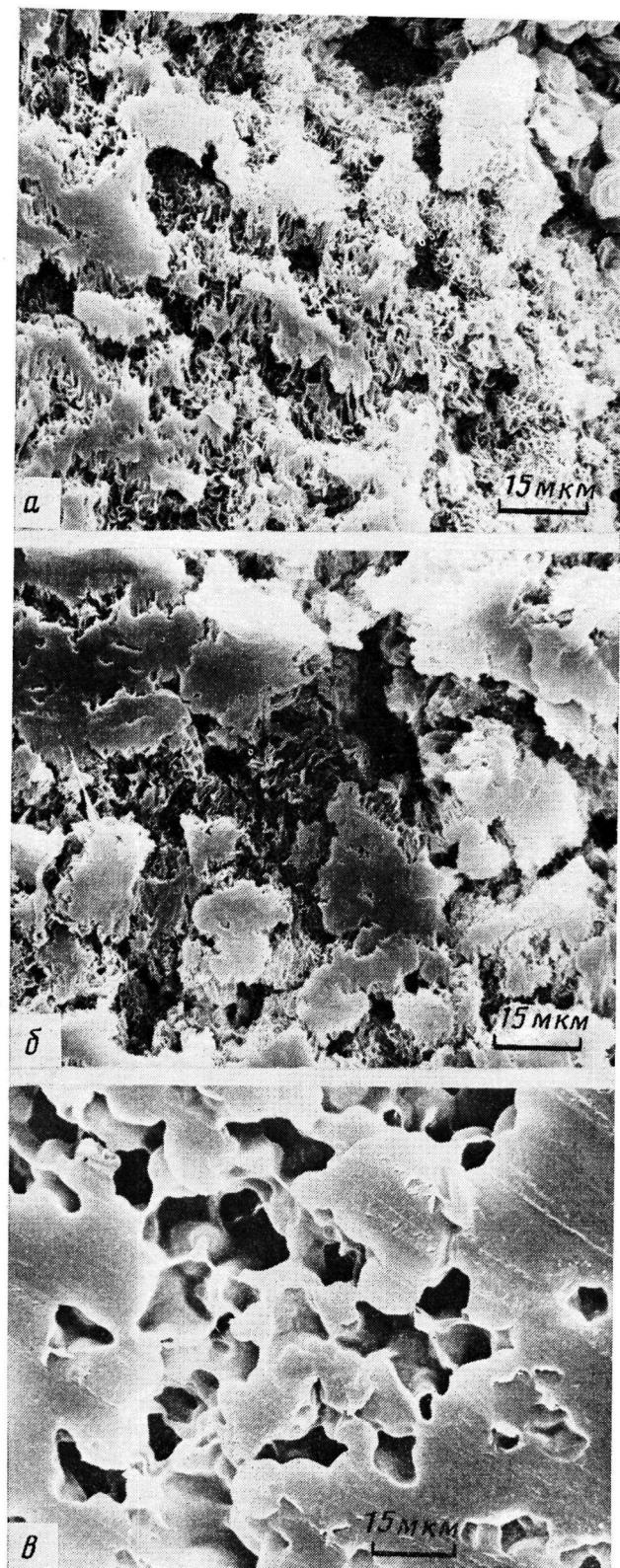


Рис. 2. Электронные микрофотографии пленок ПЭ, приготовленных обработкой в ДМФА при 138° в течение 1 (а), 2 (б) и 6 мин (в)

на 30%. Относительная доля микропор в общей пористости уменьшается на ~ 1 порядок (таблица).

Результаты малоугловых исследований хорошо иллюстрируются электронно-микроскопическими снимками (рис. 2), из которых следует, что при выдержке 1 мин в ДМФА формируется пористый каркас с сильно развитой системой находящихся внутри него микропор. В то же время на снимке образца, подвергшегося шестиминутной обработке, последние

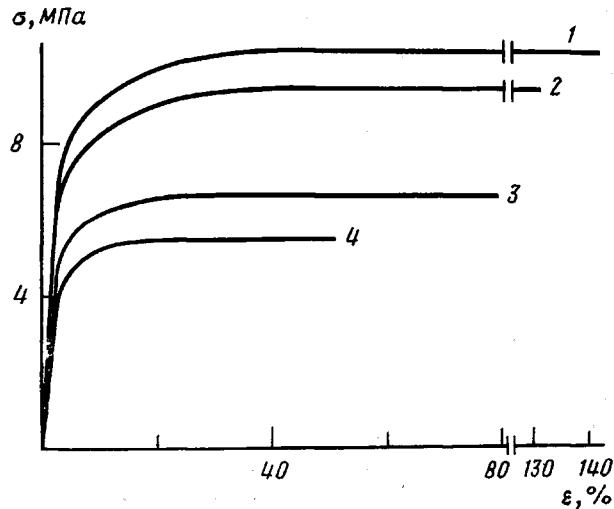


Рис. 3. Деформационные кривые пористых образцов ПЭ, приготовленных обработкой в ДМФА при 138° в течение 15 (1), 6 (2), 2 (3) и 1 мин (4)

практически исчезают, а дальнейшее повышение времени обработки до 15 мин сопровождается возрастанием размеров макропор.

Приведенные результаты фактически воспроизводят различные этапы поведения концентрированного геля ПЭ при помещении его в осадитель с фиксацией структуры резким понижением температуры. Помещение в ДМФА соответствует повышению параметра взаимодействия сетка – рас-

Характеристика пористых образцов ПЭ

Экспозиция, мин	x	$\Delta\bar{\rho}^2 \cdot 10^8$, эл·моль $^2/\text{см}^6$	$\Delta\bar{\rho}_{\text{пор}}^2 \cdot 10^8$, эл·моль $^2/\text{см}^6$	Φ_M	$d_{\text{ср}}$, нм	Φ	Φ_M/Φ
		данные рентгеноструктурного анализа			результаты ртутной порометрии		
1	43	13,93	13,12	0,025	4,6	0,53	0,050
2	37	5,95	5,19	0,0096	8,0	0,52	0,016
6	31	1,36	0,656	0,0012	10,0	0,39	0,002
15	30	1,24	0,553	0,0010	11,8	0,35	0,002

творитель, что, как известно [8], сопровождается спинодальным распадом геля. При этом образуются микрообласти, обогащенные и обедненные низкомолекулярной жидкостью. После фиксации такой структуры и удаления жидкости на месте последних образуются поры и микропоры. В настоящем случае наибольший интерес, очевидно, представляет то обстоятельство, что увеличение времени выдержки в осадителе при 138° всего до 6 мин приводит к резкому изменению характера пористой структуры (сильному понижению доли микропор, исчезновению характерной ажурности порового

пространства) и эксплуатационных характеристик получаемых пористых систем, в частности показателей деформационно-прочностных свойств.

Как видно из данных, представленных на рис. 3, увеличение экспозиции в ДМФА при данных условиях сказывается как на приросте начального модуля упругости E , предела текучести σ , так и разрывного удлинения ε . При анализе полученных кривых растяжения пористых систем обращает на себя внимание тот факт, что наиболее значимые изменения отмеченных показателей наблюдаются в интервале изменения выдержки в ДМФА при 138° 1–6 мин, что позволяет варьировать показатели эксплуатационных характеристик полученных систем в достаточно узком временном интервале с целью расширения областей возможного практического использования полученных пористых систем.

Характерные для гелей величины коэффициентов взаимодиффузии близки к величинам порядка 10^{-7} см²/с [5]. Это означает, что в течение 1 мин перераспределение компонентов в результате распада может произойти на масштабах до 20 мкм и ниже. Из электронно-микроскопических снимков следует, что характерные черты пористой структуры при минутной выдержке имеют максимальные размеры 20–30 мкм. Очевидно, что в условиях эксперимента именно этот масштаб является предельным для разрастания областей, обогащенных смесью растворитель – осадитель. Дальнейшее повышение выдержки в ДМФА до >6 мин приводит только к коалесценции мелких микрообластей без существенной перестройки более крупных областей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов С. И., Селихова В. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Андрианова Г. П. // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. «Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для их переработки в изделия». Т. 2. М., 1982. С. 29.
2. 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.
3. Липатов Ю. С., Пахомов С. И., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Оранская Е. И., Фелин М. Г., Андрианова Г. П. // Докл. АН УССР. Б. 1985. № 2. С. 48.
4. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. С. 296.
5. Tanaka T., Hocker L. O., Benedek G. B. // J. Chem. Phys. V. 59. № 9. Р. 5151.
6. Киселев А. В.; Древинг В. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М., 1973. С. 198.
7. Джайл Ф. Х. Полимерные моноокристаллы. М., 1968. С. 552.
8. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 368.
9. Hermans P. H., Weidinger A. // Makromolek. Chem. 1961. В. 44/46. № 3. С. 24.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
12.VI.1987

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

УДК 541(14+64)

ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОИНДОЛИНОНАФТОКСАЗИНА В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Арсенов В. Д., Гнатко Н. Н., Манджиков В. Ф.

Спироиндолинооксазины (СПО) относятся к новому классу фотохромных соединений, характеризующемуся высокой светостойкостью [1]. Процесс фотохромных превращений СПО заключается в разрыве связи С—О исходной формы А при воздействии УФ-излучения, образовании окрашен-