

УДК 541.64:539.2

В. Г. Андреев, А. Ш. Гойхман, Г. А. Будницкий

ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Исследовано влияние термообработки на структуру и свойства полых волокон из ПП. Изменение большого периода связано с ростом поперечного размера кристаллита и уменьшением толщины аморфного слоя при одновременном снижении его плотности. Это сопровождается повышением ориентации системы в целом и изменением газоразделительных свойств новых волокон. Исходные полые волокна обладают фибрillлярной структурой, которая при отжиге трансформируется в слоевую, ламелярную. Этот переход осуществляется при температурах, превышающих 140°.

В качестве исходного материала для получения газоразделительных мембран применяют аморфно-кристаллические полимеры, надмолекулярная структура которых характеризуется наличием больших периодов. Такие полимеры используют и для получения пористых волокон и пленок.

Ранее было показано [1], что в стенках полых волокон при растяжении образуется система сообщающихся пор субмикроскопических размеров, которые исчезают после снятия нагрузки. Термообработка в растянутом состоянии позволяет сохранить пористость после снятия нагрузки. Такие пористые волокна обладают высокой газопроницаемостью и могут быть использованы в качестве газоразделительных мембран в различных областях техники и в медицине.

Структура пористых волокон из ПП описывается обычно на основе модели, предложенной в работах [2, 3]. Согласно этим представлениям, надмолекулярная организация волокон состоит из высокоориентированных складчатых ламелярных кристаллов, разделенных аморфными прослойками, представленными главным образом областями складывания цепей. Способность волокон к большим обратимым деформациям объясняется обратимым изгибом ламелей, который оказывается возможным за счет упругости формы тонких кристаллических пластин. Такие волокна получили название жесткоэластичных (hard elastic).

Однако предложенное объяснение структурных особенностей и свойств полых волокон недостаточно детализировано. В частности, в работах, посвященных изучению структуры и свойств жесткоэластичных материалов, как правило, оценивается суммарный размер повторяющегося фрагмента («большого периода»), включающего длины кристаллического и аморфного участков. Однако для понимания сущности процессов, происходящих при формировании, деформировании и отжиге полых волокон ПП, целесообразно оценить размеры как самого большого периода, так и составляющих его аморфного и кристаллического фрагментов, а также плотность аморфной фазы. Знание перечисленных выше параметров необходимо для отыскания корреляций между структурными характеристиками материала и его газопроницаемостью.

В работах [4, 5] был предложен метод расчета кривых малоугловой дифракции с дискретным максимумом, позволяющий получить из углового положения и полуширину максимума длину аморфного и кристаллического фрагментов в периоде. В основу метода положен расчет дифракции на изолированной прямой фибрилле с равновероятным распределением длин кристаллитов внутри некоторого заданного интервала. Несмотря

на довольно жесткие ограничения, принятые при разработке этой расчетной методики (обязательная перпендикулярность фибриллы первичному пучку и равновероятное распределение длин кристаллитов), она с успехом использовалась при оценке фрагментов большепериодной структуры ориентированных полимеров. При этом было продемонстрировано неплохое совпадение длин кристаллитов, измеренных этим методом, и рассчитанных по уширению меридиональных рефлексов в больших углах рассеяния [6–8]. В последующем были предприняты попытки развить данный метод для более общего случая, в частности для объектов, имеющих несовершенную осевую ориентацию. В работе [9] было рассмотрено влияние наклона изолированной прямой фибриллы на распределение интенсивности дифрагированного излучения в обратном пространстве. Было показано, что для углов разориентации фибрилл $\tau \leq 30^\circ$ можно использовать расчетную методику Цванкина [4, 5], не внося поправок. При этом для каждого из измеренных параметров величина отклонения от случая строгой перпендикулярности фибриллы пучку не превышает 2–4%.

Следует обратить внимание на некоторые особенности морфологии кристаллизующихся полимеров, вытекающие из анализа малоуглового рефлекса указанным методом. В работе [10] было показано, что большая группа полимеров обнаруживает практически постоянное отношение длины кристаллита к периоду (так называемая линейная степень кристалличности $K = \alpha_k/C$), близкое к $2/3$ («правило двух третей») [11]. Это отношение характерно для так называемых фибрillлярных больших периодов. Для модели большепериодной структуры, представленной наложенными друг на друга ламеллярными кристаллитами, данное соотношение нарушается [12].

Измерение плотности аморфных прослоек в больших периодах принципиально возможно с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием техники измерения интенсивности прямого пучка и рассеянного излучения в абсолютной шкале. Вторую возможность определения плотности аморфных прослоек создает рентгенодифракционное изучение интенсивности малоуглового рассеяния при упругом нагружении [13]. Более надежным является метод, использующий измерения абсолютных интенсивностей. Согласно теории рассеяния на неоднородностях произвольной формы, развитой в работах [14, 15], средний квадрат флуктуации электронной плотности $\langle \Delta \eta^2 \rangle$ в двухфазной системе определяется выражением

$$\langle \Delta \eta^2 \rangle = \frac{2\pi m^2 c^4 a^2}{EV e^4 \lambda^3 N_A^2} \int_0^\infty I(\phi) \phi d\phi, \quad (1)$$

где e , m — заряд и масса электрона; c — скорость света в вакууме; N_A — число Авогадро; V — облучаемый объем; λ — длина волны излучения; $I(\phi)$ — интенсивность рассеяния, зарегистрированная под углом ϕ к первичному пучку; a — расстояние образец — плоскость регистрации; E — энергия, приходящаяся на 1 см длины пучка в плоскости регистрации для щелевой коллимации.

Для двухфазной системы с электронными плотностями отдельных фаз η_a и η_k и объемной степенью кристалличности x_k имеет место следующая связь между x_k и средним квадратом флуктуации электронной плотности:

$$\langle \Delta \eta^2 \rangle = \langle \eta_k^2 \rangle - \langle \eta_a^2 \rangle = (\eta_k - \eta_a)^2 x_k (1 - x_k),$$

где η_k — электронная плотность кристалла; η_a — электронная плотность аморфной фазы; x_k — степень кристалличности. В рассматриваемых пределах изменения x_k функция $x_k(1-x_k)$ обладает известным консерватизмом: при изменении x_k от 0,3 до 0,7, т. е. в пределах, характерных для ПП, $x_k(1-x_k)=0,2-0,25$. После нахождения среднего квадрата флуктуаций электронной плотности и величины x_k легко рассчитать η_a , поскольку η_k определяется из теоретической плотности кристалла ПП. Известно, что $\rho_k=0,936 \text{ г}/\text{см}^3$, что соответствует $\eta_k=0,1735 \text{ е}/\text{A}^3$. При известном η_a плотность аморфной прослойки вычисляют из соотношения $\rho_a=5,4 \eta_a (\text{е}/\text{A}^3)$.

При расчете $\langle \Delta\eta^2 \rangle$ необходимо учитывать эффективную толщину препарата d . В случае круглого, неполного волокна радиусом r эффективное сечение отдельного филамента может быть представлено в форме равновеликого прямоугольника, а толщина этого элемента $n_{\text{эф}}$ определяется из соотношения $n_{\text{эф}} = \pi r / 2$. Полое волокно, наружный радиус которого R , а внутренний r , также можно представить в виде прямоугольника. Площадь его будет равна площади круга радиусом R за вычетом площади круга радиусом r . При условии, что одна сторона этого прямоугольника будет равна $2R$, толщина препарата d (т. е. его другая сторона) может быть определена из формулы

$$d = \frac{\pi(R^2 - r^2)}{2R} \quad (2)$$

Определив оптимальную толщину для ПП образца, по известным соотношениям [16] с учетом формулы (2) можно легко рассчитать количество слоев при намотке волокна на рамку перед постановкой препарата в малоугловую камеру.

Кривые рассеяния рентгеновских лучей регистрировали на малоугловой щелевой камере с коллимацией первичного пучка по Кратки. Расстояние образец – приемная щель $a = 290,7$ см. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматизированное Ni -фильтром; регистрацию рассеянного излучения проводили сцинтилляционным счетчиком с амплитудной дискриминацией.

Уравнения для расчета P_s , \bar{Q} и $\langle \Delta\eta^2 \rangle$ предполагают, что используемая малоугловая установка удовлетворяет требованиям «бесконечно длинной щели». Геометрическим критерием этого условия являются неравенства

$$A < 0,05a$$

(A и a – уже известные из предыдущих формул обозначения) и

$$0,25 > l/a > 0,10$$

(l – длина гомогенной части пучка в плоскости регистрации, в нашем случае $l = 38$ мм). Таким образом, в используемой камере выполняются оба геометрических критерия: $l/a = 0,136$; $A = 11,15$ мм; $0,05a = 13,9$ мм, т. е. $A < 0,05a$.

Объектом исследования служили полые волокна ПП, сформованные при 200° с учетом закономерностей, выявленных в работе [1], и отожженные в течение 1 ч в свободном состоянии на воздухе. Газоразделительные свойства исходных и растянутых полых волокон при комнатной температуре оценивали объемным методом в специальной ячейке [17].

Параметры ориентации системы рассчитывали по общепринятым методикам, определяя угол разориентации кристаллитов δ по азимутальной полуширине рефлексов на большеглавых рентгенограммах. Ориентацию аморфной фазы характеризовали косвенно по относительному разрывному удлинению ε_p . Показатель общей ориентации получали, измеряя ДЛП полых волокон компенсационным методом [18].

Дифракционные кривые серии образцов, отожженных при различных температурах (рис. 1), характеризуются наличием большепериодного максимума и высоким уровнем рассеяния. Расчеты показали, что увеличение большого периода L при отжиге полых волокон происходит вследствие роста продольного размера кристаллита L_k и уменьшения толщины аморфного слоя L_a , в результате чего линейная степень кристалличности K возрастает с 0,6 до 0,9 (рис. 2). Наиболее резкие изменения всех параметров большепериодной структуры наблюдаются при температурах отжига, превышающих 140° .

Термообработка образцов в этих условиях приводит также и к существенному падению плотности аморфной фазы полимера, и к увеличению их газопроницаемости в деформированном состоянии (рис. 3), а также к радикальному изменению транспортных характеристик нерастянутых волокон (таблица). Например, образец, отожженный при 160° , становится не селективным для кислорода и азота, а этот показатель для водорода и азота снижается до 2,8, что свидетельствует о преобладании фазового механизма проницаемости, связанного с появлением в стенках волокон сквозных пор. При этом, по визуальной оценке, образец сохраняет прозрачность, следовательно, количество таких пор незначительно, что позволяет

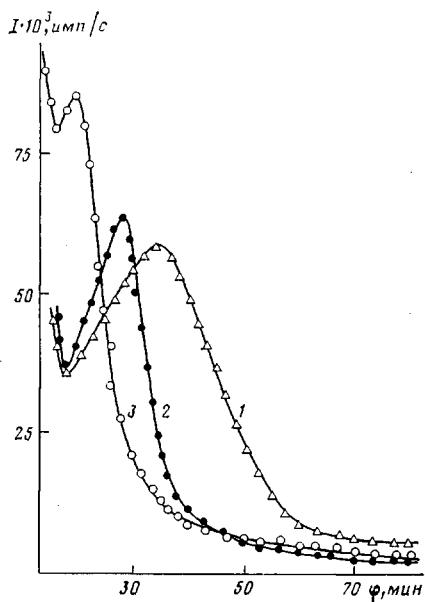


Рис. 1

Рис. 1. Дифракционные кривые неотожженных образцов (1) и волокон, отожженных в течение 1 ч при 140° (2) и 160° (3).

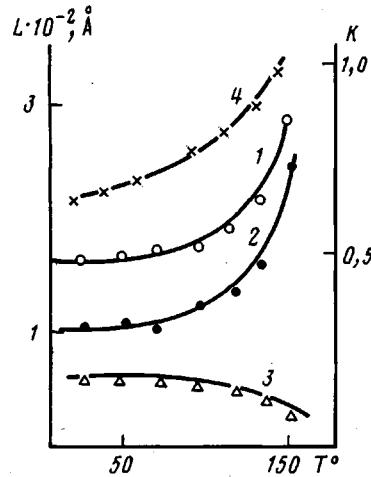


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость характеристик надмолекулярной структуры L (1), L_K (2), L_a (3), K (4) полых волокон из ПП от температуры отжига.

расценивать их как дефекты флюктуационного характера. При отжиге возрастает ориентация структуры полых волокон, о чем свидетельствует увеличение ДЛП, а также уменьшение δ и ϵ_0 (рис. 4).

Из приведенных данных следует, что полые волокна ПП, не подвергавшиеся отжигу, обладают признаками, характерными для фибриллярной структуры, так как их линейная кристалличность составляет $\sim 0,60$, а мериодикальный малоугловый рефлекс имеет форму штриха, вытянутого вдоль слоевой линии. Напротив, в образце, подвергнутом термообработке при 160°, основным элементом кристаллической структуры являются складчатые ламели. Приведенные данные позволяют утверждать, что неотожженные полые волокна ПП обладают фибриллярной структурой, которая в процессе отжига трансформируется в слоевую ламелярную. Динамика такого перехода хорошо прослеживается по графикам, представленным на рис. 2–4. При температурах отжига $< 140^\circ$ изменения величин большого периода и его фрагментов, а также линейной кристалличности и плотности аморфной фазы невелики. Изгибы и изломы при 140° на приведенных графиках можно объяснить изменением механизма перестройки структуры. Вначале характер изменений связан с релаксацией системы и устранением дефектности кристаллитов в микрофибриллах, по-видимому, из-за втягивания участков цепей макромолекул из аморфной фазы. При этом в несколько раз возрастает проницаемость и резко падает селектив-

Характеристика полых волокон из ПП отожженных при различных температурах

Температура отжига, °С	Газопроницаемость $P \cdot 10^{13}$ (см³/см·с·Па)			Селективность	
	O₂	N₂	H₂	P_{O_2}/P_{N_2}	P_{H_2}/P_{N_2}
25	0,75	0,24	4,40	3,1	18,3
80	2,04	1,53	7,57	1,3	4,9
100	3,60	2,95	10,7	1,2	3,6
120	1,45	0,90	6,30	1,6	7,0
140	1,0	0,45	5,60	2,2	12,4
160	5,9	5,7	16,0	1,0	2,8

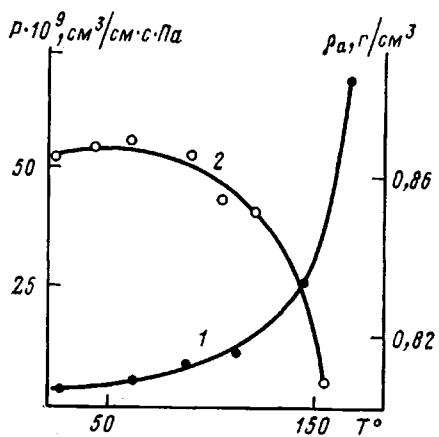


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость показателей P (1) и ρ_a (2) полых волокон из ПП от температуры отжига

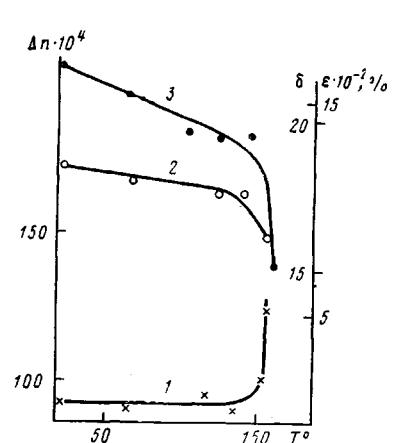


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость ДЛП Δn (1), угла разориентации кристаллитов δ (2) и относительного разрывного удлинения ϵ_p (3) от температуры отжига

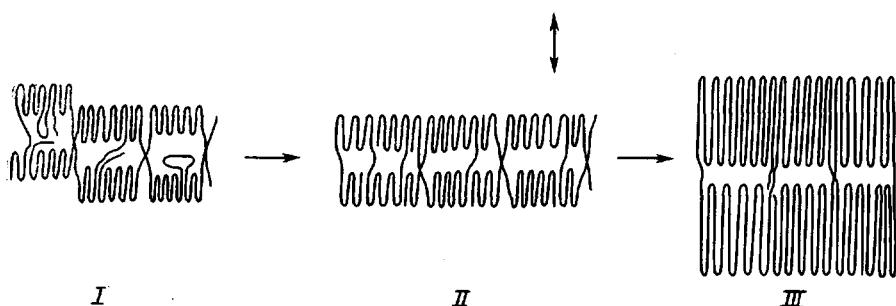


Рис. 5. Схема образования ламелей при укрупнении кристаллических фрагментов микрофибрил при отжиге ПП полых волокон. Структура неотожженных (I) и отожженных волокон при 140 (II) и 160° (III). Стрелка указывает направление оси волокна

ность, что свидетельствует о появлении в полимерной матрице сообщающихся участков с пониженной плотностью.

При отжиге вблизи температуры плавления полимера, а также выше 140°, увеличивается протяженность кристаллитов в поперечном относительно оси волокна направлении вследствие срастания близлежащих микрофибрил по боковым граням кристаллитов (рис. 5). Одновременно резко возрастает большой период и величина его кристаллической составляющей, что сопровождается уменьшением плотности и толщины аморфных прослоек. Соотношение размеров фрагментов большого периода характеризуется линейной кристалличностью. На графике изменения ее величины от температуры отжига (рис. 2) также наблюдается перегиб при 140°. Возможность роста толщины складчатых кристаллов определяется прежде всего резким возрастанием молекулярной подвижности, благодаря чему реорганизация структуры затрагивает их высокоупорядоченные сердцевинные части. Наличие в аморфных слоях системы ненапряженных участков цепей макромолекул, которые переходят в кристалл, приводит к уменьшению плотности аморфной фазы полимера. При этом увеличивается общая ориентация структуры, но наиболее существенные изменения происходят в незакристаллизованных областях. Физическое состояние последних определяет газоразделительные свойства полых волокон. Происходящие при отжиге преобразования аморфной фазы приводят к увеличению газопроницаемости и снижению селективности этих волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матросович М. Н., Андреев В. Г., Костров Ю. А., Будницкий Г. А. // Хим. волокна. 1983. № 4. С. 12.
2. Noether H. D. // Intern. J. Polymer Mater. 1979. V. 7. P. 57.
3. Ishikawa H., Numa H., Nagura M. // Polymer. 1979. V. 20. № 4. P. 516.
4. Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 2078.
5. Цванкин Д. Я. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 555.
6. Зубов Ю. А., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 12. С. 2131.
7. Зубов Ю. А., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 11. С. 1848.
8. Гинзбург Б. М., Туйчев Ш., Повещенко А. Г., Френкель С. Я., Сорокин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 1191.
9. Гойхман А. Ш., Мацбора Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 47.
10. Гойхман А. Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 9. С. 706.
11. Гойхман А. Ш. // Дис. ... докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1984.
12. Гойхман А. Ш., Соломко В. П., Кочетов Д. П., Мацбора Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2288.
13. Куксенко В. С., Слуцкер А. И. // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 3. С. 838.
14. Deby P., Bueche A. M. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. № 6. P. 518.
15. Porod G. // Kolloid Z. 1951. B. 124. № 1. S. 83; 1952. B. 125. № 1. S. 51; № 2. S. 108.
16. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
17. Андреев В. Г., Матросович М. Н., Костров Ю. А. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Ч. II. Владимир, 1981. С. 12.
18. Андреева С. А., Чернов Е. Н., Костров Ю. А., Андреев В. Г. // Тез. докл. XI Всесоюз. науч. конф. по текстильному материаловедению. Совершенствование методов и приборов, улучшающих оценку качества текстильных материалов. М., 1984. С. 35.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию:
3.02.88:

V. G. Andreev, A. Sh. Goikhman, G. A. Budnitskii

FEATURES OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND GAS PERMEABILITY OF HOLLOW POLYPROPYLENE FIBERS

Summary

Effect of thermal treatment on the structure and properties of hollow PP fibers has been studied. The change of the large period is related with increase of the cross-wise size of a crystallite and decrease of the thickness of the amorphous layer with simultaneous decrease of its density. These processes are accompanied with increase of the orientation of the system as a whole and with the change of gas separating properties of hollow fibers. Initial hollow fibers have the fibrillar structure being transformed into the lamellar one under annealing. This transition proceeds above 140°.