

УДК 541.64 : 539(2+3)

Г. П. Андрианова, В. П. Привалко, В. М. Пенчук,
М. В. Пустовойт, С. И. Пахомов

СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРИСТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Методом деформационной калориметрии изучены структура и термоэластические свойства пористых систем, полученных обработкой линейного ПЭ м-ксилолом при 411 К с последующей фиксацией образующейся пористой структуры в среде ДМФА при 298 и 411 К. Термоэластические характеристики зависят от пористости системы; коэффициент термического расширения линейно зависит от пористости. Структура и свойства образцов определяются температурно-временным режимом их экспозиции в ДМФА.

Ранее в работах [1, 2] было показано, что обработка кристаллизующихся полимеров, в частности полиолефинов, органическими растворителями при повышенных температурах с последующей фиксацией образующейся пористой структуры в среде нерастворителя приводит к формированию пористых систем и может рассматриваться как простой и универсальный способ получения полимерных пористых материалов. При этом, как установлено в работе [3], обработка набухшей пленки в осадительной ванне, температура которой превышает температуру кристаллизации полимера, с последующей фиксацией образующихся в различные моменты времени структур резким снижением температуры полимера, позволяет в узком временном интервале варьировать показатели эксплуатационных характеристик, в частности физико-механических свойств, получаемых пористых систем. Целесообразно получить данные о влиянии условий получения пористых систем на изменение структурной организации полимерной матрицы в процессе порообразования, осуществляемого данным способом. В настоящей работе эта задача решается с привлечением метода деформационной калориметрии.

В качестве полимера использовали ПЭВП с $\bar{M}_v = 3 \cdot 10^6$. Исходные неориентированные пленки толщиной 1,0 мм получали прессованием порошка при 448 К и давлении $1,4 \cdot 10^7$ Па в течение 25 мин с последующим охлаждением расплава со скоростью 5 град/мин. Обработку монолитных пленок производили при 411 К в м-ксилоле в течение 15 мин, после чего переносили в ДМФА при 298 или 411 К. В последнем случае экспозицию пленки в ДМФА изменяли от 1 до 30 мин. Затем образцы обрабатывали дополнительно в парах ацетона в аппарате Сокслета с целью удаления следов растворителя и сушили в изотермических условиях (при 298 К) до постоянного веса.

Удельные (в расчете на единицу веса образца m) значения механической работы W/m и сопутствующего теплового эффекта Q/m измеряли с относительной погрешностью 1,5 и 2% соответственно при 298 К с помощью деформационного калориметра [4, 5]. Образцы в виде полосок с рабочей длиной 25 мм фиксировали в зажимах, выдерживали в течение нескольких часов до прекращения дрейфа базовой линии самописца и растягивали с постоянной скоростью $0,1 \text{ мин}^{-1}$ до определенного значения деформации ϵ , затем растяжение прекращали и после полного окончания процессов механической и тепловой релаксации проводили сокращение с той же скоростью до $\epsilon=0$. Количество таких циклов растяжение – сокращение в среднем составляло 8–10 в области $\epsilon \leq 3\%$.

Для всех образцов в ограниченном интервале деформаций $0 < \epsilon \leq \epsilon_1$ наблюдали характерную для упругих твердых тел параболическую зави-

симость W/m от ϵ , которая описывается формулой

$$W/m = E\epsilon^2/2\rho, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга, ρ — плотность.

Для всех пористых образцов в формулу (1) подставляли значения ρ , скорректированные с учетом кристалличности (таблица). Найденное согласно уравнению (1) значение $E=640$ МПа для исходного образца ($\rho=0,940$ г/см³) типично для линейного ПЭ [4, 6].

Для всех пористых образцов интервал обратимых упругих деформаций (т. е. значение ϵ_1) растет, однако одновременно наблюдается резкое падение E . Примечательно, что минимальное значение E приходится на образец с максимальной кристалличностью. Это означает, что экспериментальные значения E для исследуемых систем определяются в большей мере не относительным содержанием более высокомодульной кристаллической фазы, а значением пористости Π и тонкой структурой аморфных прослоек между микрокристаллитами.

В полном согласии с теорией термоупругости твердых тел [4] наблюдается линейная зависимость Q/m от ϵ для всех образцов в тех же интервалах ϵ , в которых выполняется соотношение (1).

$$Q/m = TE\beta\epsilon/\rho, \quad (2)$$

где T — температура, β — коэффициент линейного термического расширения.

Эндотермический ($Q/m > 0$) характер растяжения всех систем и экзотермический ($Q/m < 0$) характер сокращения свидетельствует о положительном значении β , причем весьма близкие по абсолютной величине значения Q/m в циклах растяжение — сокращение подтверждают представление о том, что в области $\epsilon \leq \epsilon_1$ изменения исходной структуры образцов не происходит.

При анализе данных, приведенных на рис. 1 и 2 и в таблице, будем исходить из представления о том, что аморфная фаза блочного ПЭ состоит из проходных цепей и рыхлых молекулярных петель, которые в зависимости от своей длины могут входить или же не входить в состав межмолекулярных «зацеплений». Согласно современному варианту кинетической теории кристаллизации гибкоцепных полимеров [7], при глубоких переохлаждениях $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$ скорость образования зародышей кристаллизации настолько превышает скорость их последующего роста, что возникает мелкокристаллическая структура с большим количеством проходных цепей и максимально возможным количеством зацеплений, которые в ходе кристаллизации оказались вытесненными в межкристаллитные прослойки. Переход к более мягким условиям кристаллизации (понижение ΔT) резко замедляет процессы образования зародышей кристаллизации и их роста, что создает предпосылки для увеличения высоты зародышей и уменьшения доли проходных цепей и зацеплений в аморфных прослойках. С этих позиций следует анализировать численные значения степени кристалличности x и параметров Π и $T_{\text{пл}}$, приведенные в таблице и на рис. 1 и 2.

В силу эмпирического соотношения ($cM_e = \text{const}$) [8] (c — концентрация полимера в растворе, M_e — средняя ММ фрагментов макромолекулы

Характеристики образцов ПЭ

Условия обработки пленок ДМФА при получении пористых образцов		$T_{\text{пл}}$, К	ϵ , %	Π , %	x , %
T , К	время, мин				
298		408	2,3	57,5	74,6
411	1	408	1,8	49,5	69,7
411	2	408	1,6	43,6	63,4
411	6	406	1,9	32,5	52,4
411	15	403	2,2	30,0	50,6
Монолитная пленка		403	0,7	—	53,4

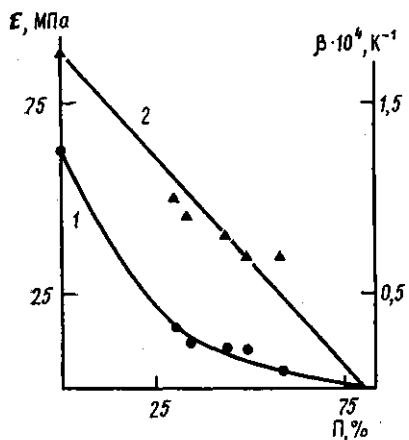


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость модуля Юнга E (1) и коэффициента линейного термического расширения β (2) от пористости образцов

Рис. 2. Зависимость степени кристалличности x пористых образцов от времени выдержки t пленок в ДМФА при 411 К

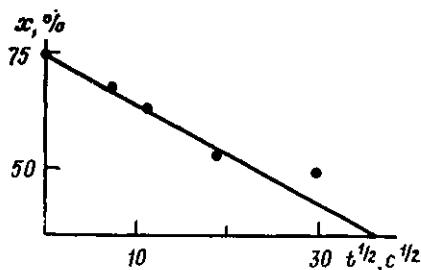


Рис. 2

между узлами сетки зацеплений) равновесное набухание расплава ПЭ в M -ксилоле при 411 К должно привести к уменьшению плотности сетки зацеплений $\nu \sim 1/M_e$. Погружение такого набухшего расплава в осадитель (ДМФА) должно сопровождаться протеканием двух конкурирующих процессов: с одной стороны, жидкофазного разделения (т. е. расслоения расплава на блочную конденсированную фазу и пустоты, заполненные осадителем), и с другой — разделение полимера на кристаллическую и аморфную фазы в результате кристаллизации переохлажденного расплава. Очевидно, первый процесс является ответственным за образование результирующей пористой структуры, а второй — за ее фиксацию, причем в случае, когда скорость протекания каждого из этих процессов превышает скорость восстановления исходной сетки зацеплений в расплаве, аморфные прослойки в пористом образце должны содержать пониженное (по сравнению с исходным монолитным полимером) количество проходных цепей и зацеплений.

Исходя из изложенных представлений, можно предположить, что мгновенная «закалка» набухшего расплава ПЭ в ДМФА при 298 К соответствует условиям, в которых облегчено не только образование зародышей кристаллизации по термодинамическим причинам (как известно [7], высота барьера зародышеобразования экспоненциально понижается по мере роста переохлаждения ΔT), но также имеются благоприятные кинетические предпосылки для их последующего роста (процессы самодиффузии макромолекул облегчены в присутствии растворителя). В результате быстрого протекания процесса кристаллизации будет фиксироваться микропористая структура, отличающаяся максимальной пористостью Π в сочетании с минимальным содержанием зацеплений в межкристаллитных прослойках. Принимая во внимание, что зацепления являются дефектами молекулярной упаковки, можно ожидать, что минимальному содержанию зацеплений в аморфных прослойках должна отвечать максимальная степень кристалличности x и максимальная высота ламелярных кристаллов L . С этих позиций резкое повышение x и $T_{\text{пп}}$ при переходе от исходного монолитного ПЭ к пористому образцу становится вполне объяснимым (как известно, значения $T_{\text{пп}}$ растут симбатно L [7]). Значения x для монолитной пленки составляют 53 %. Как и следовало ожидать, наличие развитой пористой структуры привело к резкому падению модуля упругости E .

Когда набухший расплав перед погружением в ДМФА при 298 К предварительно выдерживали в ДМФА при 411 К (т. е. в условиях, когда

возможность кристаллизации исключена), наряду с процессом жидкофазного разделения и образования «заготовки» пористой структуры возможно также восстановление исходной сетки зацеплений в расплаве. Именно этим обстоятельством можно объяснить закономерное понижение Π , x и $T_{\text{пл}}$ пористых образцов по мере увеличения продолжительности t предварительной выдержки набухшего расплава в ДМФА при 411 К (таблица и рисунки). Если предположить, что восстановление исходной сетки зацеплений в расплаве в результате описанного выше процесса жидкофазного разделения протекает по механизму самодиффузии макромолекул, то следует ожидать выполнения приведенных ниже условий.

Глубина кристаллизации полимера в пористых образцах x должна уменьшаться пропорционально $t^{\frac{1}{2}}$.

Оптимальное значение t должно быть по крайней мере сопоставимым с характеристическим временем «обновления» виртуальной трубы в расплаве $\tau = \langle h_0^2 \rangle / D_0 = 300$ с, за которое центр тяжести макромолекулы перемещается на расстояние, равное ее размеру $\langle h_0^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ [9]. (При численных оценках были использованы известные данные о коэффициенте самодиффузии макромолекулы ПЭ с $M=3 \cdot 10^6$ в изотропном расплаве $D_0 \approx 1 \cdot 10^{-16}$ м²/с [10] и табличное значение $\langle h_0^2 \rangle / M \approx 1 \cdot 10^{-20}$ м² [11].)

Как видно из рис. 2, в области $t \leq 400$ с зависимость между x и $t^{\frac{1}{2}}$ действительно линейна, что подтверждает высказанные выше предположения.

В заключение обсудим влияние Π на термоэластические характеристики исследованных образцов. Наблюданное синхронное понижение E и β с ростом Π в целом не согласуется с гиперболической зависимостью $E\beta$ от объема осцилляторов V , справедливой для гомогенных твердых тел [8]. По нашему мнению, этот результат можно считать естественным следствием структурной гетерогенности пористых образцов, которые состоят из непрерывной фазы (полимера) и мелкодисперсных включений (пор). Размеры локальных разрывов сплошности (пор) заведомо превышают масштаб взаимодействия между единичными ангармоническими осцилляторами (по нашим оценкам, для монолитного ПЭ объем осциллятора $V = -0,15 - 0,20$ нм³), что радикально нарушает «твердотельный» механизм передачи тепловой энергии, и поэтому эффективные значения термоэластических параметров E и β для вспененных образцов будут определяться стандартными формулами смешения для гетерогенных систем [12].

Как видно из рис. 2, значения коэффициента линейного термического расширения β по мере роста Π понижаются практически линейно до нуля при критической пористости $\Pi_{\text{кр}} = 80\%$. Нелинейный характер понижения модуля Юнга E с увеличением Π до нуля при $\Pi_{\text{кр}} = 80\%$ качественно согласуется с предсказаниями модели Кернера для пенопластов [12]. Судя по полученным данным, параметр $\Pi_{\text{кр}}$ имеет физический смысл критической пористости, при которой индивидуальные микропоры сливаются в магистральный макродефект и тело теряет механическую устойчивость (сплошность). Примечательно, что найденное эмпирически значение $\Pi_{\text{кр}} = -80\%$ существенно превышает значения $\Pi_1 = 74$ и $\Pi_2 = 63\%$, которые отвечают коэффициентам плотнейшей упаковки равновеликих сфер при их упорядоченном и неупорядоченном расположении соответственно [13], однако практически совпадает со значением коэффициента плотнейшей упаковки бинарной смеси сферических включений, резко (примерно на порядок) различающихся по размерам [14]. Этот результат качественно согласуется с бимодальным характером экспериментальной кривой распределения пор по размерам в пористых полимерных пленках, полученных использованным здесь методом [2].

Таким образом, формирование пористой структуры ПЭ протекает в две стадии, на первой из которых в результате погружения в осадитель (ДМФА) набухшего в *m*-ксилоле при 411 К расплава происходит его жидкофазное разделение на блочную фазу и микропустоты, заполненные осадителем, а на второй — фиксация образовавшейся микрогетерогенной пористой заготовки благодаря кристаллизации переохлажденного расплава. Варьируя продолжительность предварительной выдержки набухшего рас-

пластика в горячем осадителе, можно целенаправленно регулировать как микропористую структуру полученных пленок, так и тонкую структуру кристаллических и аморфных областей ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов С. И., Селихова В. И., Фелин М. Г., Бакеев Н. Ф., Андрианова Г. П. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-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. Андрианова Г. П., Шилов В. В., Пахомов С. И., Пустовойт М. В., Гомза Ю. П., Фелин М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 5. С. 360.
4. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М. 1977. 216 с.
5. Миронцов Л. И. Автореф. дис.... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1987. 24 с.
6. Привалко В. П. Свойства полимеров в блочном состоянии: Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 331 с.
7. Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I. // Treatise on Solid State Chemistry/Ed. by Hannay N. B. N. Y., 1976. V. 3. P. 497.
8. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 237 с.
9. Де Жен П. Идеи скелетного в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
10. Tirrell M. // Rubber Chem. and Technol. 1984. V. 57. № 3. P. 523.
11. Несторов А. Е. Свойства растворов и смесей полимеров: Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев, 1984. 347 с.
12. Нельсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. 213 с.
13. Goton K. // Nature Phys. Sci. 1971. V. 234. № 12. P. 138.
14. Messing G. L., Onoda G. Y. // J. Amer. Ceram. Soc. 1978. V. 61. № 7/8. P. 363.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
22.02.88

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

G. P. Andrianova, V. P. Privalko, V. M. Penchuk,
M. V. Pustovoit, S. I. Pakhomov

STRUCTURE AND THERMOELASTIC PROPERTIES OF HIGH-DISPersed POROUS POLYETHYLENE

Summary

Structure and thermoelastic properties of porous systems obtained by treatment of linear PE with *m*-xylene at 411 K and subsequent fixation of formed porous structure in DMFA medium at 298 and 411 K have been studied by strain calorimetry method. The dependence of thermoelastic characteristics and linear dependence of the coefficient of thermal expansion on porosity are shown. Structure and properties of samples depend on the temperature-time regime of their exposition in DMFA.