

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. В. Шилов, Г. П. Андрианова, С. И. Пахомов,  
М. В. Пустовойт, Ю. П. Гомза, М. Г. Фелин

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА ХАРАКТЕР ФОРМИРУЕМОЙ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами изучен характер микропористой структуры систем на основе линейного полиэтилена, полученных последовательной высокотемпературной обработкой в среде *m*-ксилола и ДМФА с последующей кристаллизацией системы при комнатной температуре. Показано, что вариацией времени пребывания геля в ДМФА при 138° можно целенаправленно изменять характер формируемой высокодисперсной микропористой структуры, соотношение открытых и закрытых пор, а также распределение последних по размерам.

Известно, что обработка кристаллизующихся полимеров, в частности ПЭВП, органическими растворителями при повышенных температурах является универсальным способом получения высокодисперсных пористых систем [1, 2]. При этом, используя обработку набухшего в органическом растворителе (*m*-ксилол, декалин) линейного полиэтилена в среде высококипящего осадителя при температурах, исключающих возможность кристаллизации полимера, удается в узком временном интервале варьировать структуру и свойства получаемых материалов в достаточно широком диапазоне. Как показано в работах [3, 4], 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 способствует 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. В настоящей работе представлены новые данные о характере пористой структуры систем на основе ПЭ, приготовленных последовательной высокотемпературной обработкой в среде растворителя и осадителя с последующей кристаллизацией в среде последнего при 25°.

В качестве исходного полимера выбрали ПЭВП с  $M=3 \cdot 10^6$ . Пленки толщиной 1,0 мм получали прессованием порошка при 175° и давлении 14 МПа в течение 25 мин с последующим охлаждением расплава со скоростью ~5 К/мин. Монолитные пленки обрабатывали при 138° в *m*-ксилоле в течение 15 мин, после чего помещали в ДМФА при температуре 25°. Полученные пленки обрабатывали в парах ацетона в аппарате Сокслета и сушили при комнатной температуре до постоянного веса.

Рентгенографические исследования в широких и малых углах проводили в соответствии с методиками, подробно описанными ранее [5, 6]. Из данных широкоугловой рентгенографии с использованием модифицированного метода Германса — Бейдингера [7] определяли абсолютные значения степени кристалличности  $X_c$ . Обработку данных малоуглового рассеяния производили по программе Фонка [8]. В результате соответствующих расчетов определяли экспериментальные значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности  $\Delta\rho^2$ , наиболее вероятные значения диаметров микропор  $D_{\text{н.ср}}$  и объемные доли микропор  $\Phi$ .

На основании данных по ослаблению рентгеновского излучения пористыми и блочными образцами рассчитывали полную объемную долю пор  $\Pi$ .

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рассеяния исследуемыми образцами, нормированные к одним условиям эксперимента. Видно, что

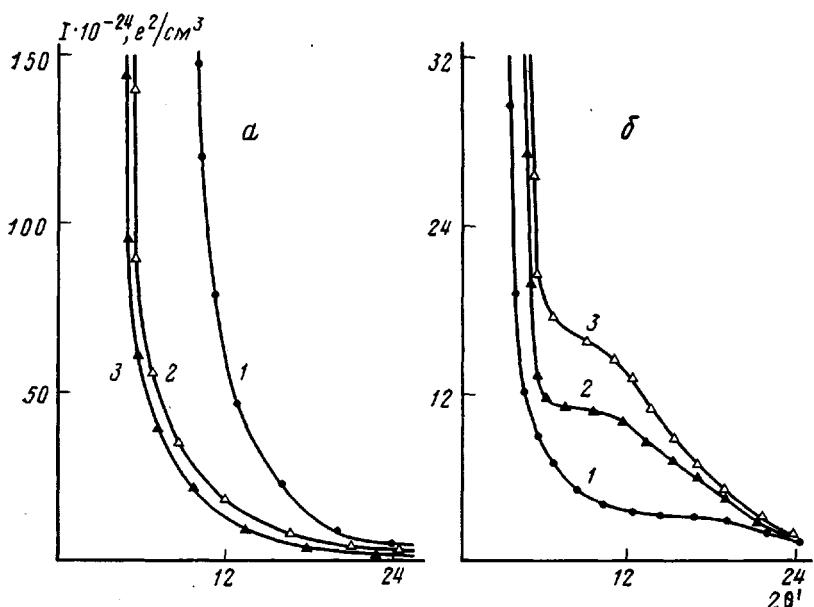


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей пористыми образцами ПЭ до (а) и после пропитки ДБФ (б). Здесь и на рис. 2, 4 и 5 образцы приготовлены обработкой в ДМФА при 138° в течение 2 (1), 6 (2) и 15 мин (3)

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 ДМФА при 138°: наибольший уровень рассеяния наблюдается в случае образца, обработанного в течение 2 мин. Анализируя результаты обработки кривых малоуглового рассеяния (таблица), можно отметить, что средний квадрат флуктуации электронной плотности при переходе от минимального к максимальному времени выдержки в горячем осадителе понижается в ~4 раза, достигая значения, характерного для монолитного образца. При этом общая пористость понижается почти на 30%, тогда как доля микропор — почти в 4 раза. Последняя значительно меньше общей доли пор и при достижении своей максимальной величины не превосходит 1%. Средний размер пор достигает десятков ангстрем и при вариации времени выдержки в горячем ДМФА от 2 до 15 мин повышается от 35 до 80 Å, т. е. более чем в 2 раза.

Кривые малоуглового рассеяния для микропористых образцов, «пропущенных» в спектре рентгеновского излучения посредством заполнения пор дибутилфталатом (ДБФ) приведены на рис. 1. Естественно, что в дан-

**Параметры микрогетерогенной структуры образцов ПЭ  
(Температура обработки пленок в ДМФА 138°)**

Образец	Время обработки пленок в ДМФА, мин	$X_0$	$\Pi, \%$	$\Delta\rho \cdot 10^3, \text{эл. моль}^2/\text{см}^4$	$D_{\Pi, \text{ср}}, \text{Å}$	$\Phi, \%$
Монолитный	—	34,1	—	0,680	—	—
Пористый, исходный	2	36,6	43,5	4,42	36	1,60
Пористый, пропитанный ДБФ		27,5	—	0,46	—	0,16
Разностная кривая	—	—	—	3,95	36	1,44
Пористый, исходный	6	30,6	32,5	1,22	55	0,46
Пористый, пропитанный ДБФ		28,1	—	0,69	—	0,26
Разностная кривая	—	—	—	0,53	30	0,20
Пористый, исходный	15	29,9	30,0	0,96	80	0,36
Пористый, пропитанный ДБФ		27,3	—	0,54	—	0,20
Разностная кривая	—	—	—	0,42	30	0,16

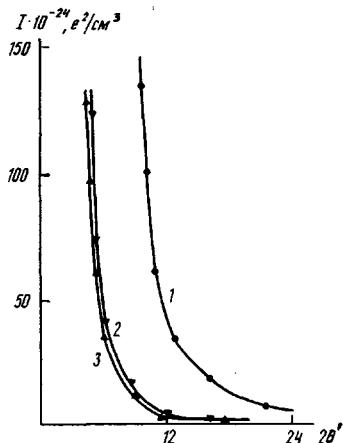


Рис. 2

Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, построенные на основе разностных значений для образцов ПЭ

Рис. 3. Функции корреляции для пористых образцов до (а) и после пропитки ДБФ (б), приготовленных обработкой в ДМФА при  $138^\circ$  в течение 2 (1), 6 (2) и 15 мин (3); 4 – исходная монолитная пленка

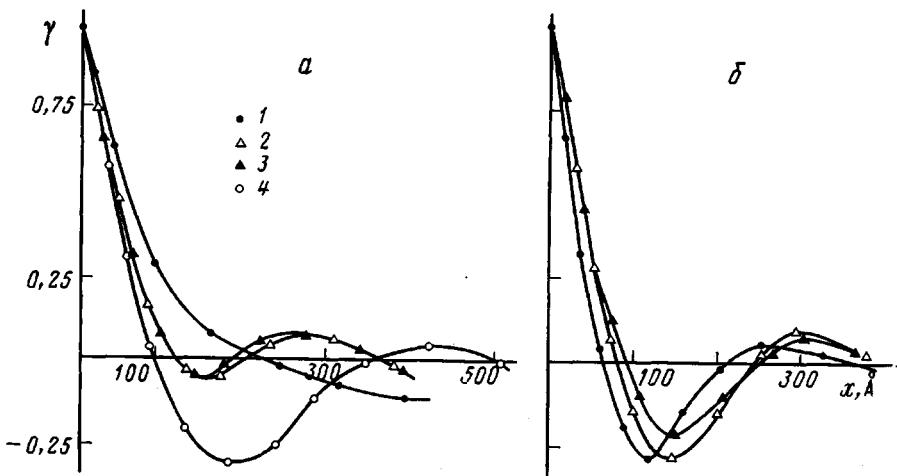


Рис. 3

ном случае заполняются и становятся невидимыми только открытые поры. Таким образом, на кривых рис. 1, б находит отражение гетерогенность, обусловленная наличием кристаллических и аморфных микрообластей в пористом полиэтилене, и гетерогенность, вызванная локальным изменением электронной плотности при переходе от полиэтиленовой матрицы к закрытой микропоре. Видно, что выдержка в горячем ДМФА в течение 6 и 15 мин приводит к проявлению на кривых рассеяния дискретного максимума, характерного для монолитной пленки. Максимум, однако, смещается в сторону больших углов рассеяния. Отметим, что этот результат находится в качественном согласии с данными, полученными при изучении структурных аспектов пропитки пористого полиэтилена различными изоэлектронными жидкостями, в том числе ДБФ [6].

На рис. 2 приведены так называемые разностные кривые малоуглового рассеяния, представляющие результат вычитания из кривых рассеяния исходными пористыми материалами соответствующих данных, полученных при заполнении пор ДБФ. Разностные кривые являются результатом рассеяния на гипотетических системах, аналогичных исходным пористым при наличии только открытых пор и полной гомогенности материала матрицы. Эти кривые, как и следовало ожидать, имеют совершенно диффузный характер, что свидетельствует о стохастическом расположении микропор.

Одномерные функции корреляции для исходных микропористых материалов, материалов, пропитанных ДБФ, а также кривые корреляции, со-

ответствующие рассмотренным выше разностным кривым, представлены на рис. 3 и 4. Видно, что на кривой монолитной пленки проявляется максимум, соответствующий периодичности 460 Å. Максимум, но расположенный при 260 Å, имеет место на функциях корреляции микропористых материалов, полученных при выдержке гелей в горячем осадителе в течение 6 и 15 мин. Функция корреляции для пористого материала, сформированного при минимальном времени экспозиции в ДМФА при 138°, не содержит максимума одномерной периодичности. Заполнение открытых пор изоэлектронной жидкостью позволяет проявиться максимуму одномерной периодичности также и на кривой корреляции этого материала. Его положение соответствует 260 Å. Аналогичные максимумы на кривых корреляции для образцов, выдержанных в осадителе 6 и 15 мин, сдвигаются к 300 Å. Разностные кривые корреляции, полученные преобразованием Фурье – Бесселя соответствующих кривых рис. 2, не имеют максимумов, хотя и имеют различия в виде существенно разных наклонов в области расстояний от 100 до 400 Å.

На основании результатов, приведенных в таблице, можно сопоставить характеристики гетерогенной структуры до и после насыщения материалов изоэлектронной жидкостью. В частности, при минимальном времени выдержки в горячем осадителе пропитка ДБФ почти на порядок понижает величину среднего квадрата флуктуации электронной плотности. При этом она оказывается значительно меньшей, чем для монолитного образца. Указанные эффекты в меньшей степени выражены для образцов, выдержанных в ДМФА в течение 6 и 15 мин. Если ввести поправку на объем, занимаемый макропорами (не участвующий в рассеянии), то величина  $\Delta\rho^2$  для пропитанных образцов приближается к соответствующей характеристике для монолитной пленки. Это свидетельствует о том, что доля закрытых микропор в объеме пористого образца незначительна. Тем не менее, в таком аспекте представляется интересным сопоставление средних диаметров микропор для материалов с различной предысторией. В частности, при минимальном времени выдержки в горячем ДМФА средний диаметр всех микропор соответствует средней величине диаметров открытых микропор. Время выдержки в ДМФА, равное 6 мин, приводит к двукратному снижению величины среднего диаметра для открытых пор по сравнению с соответствующей величиной, усредненной по всему массиву микропор. При увеличении времени выдержки в горячем осадителе до 15 мин различия в указанных диаметрах становятся еще большими.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в микропористом ПЭ все же имеется некоторое количество закрытых микропор, размеры которых повышаются с ростом времени фазового разделения жидкость – жидкость при выдержке геля в ДМФА при 138°. При этом средние размеры в системе открытых микропор практически не зависят от предыстории материала. Увеличение времени обработки в горячем осадителе от 2 до 6 мин приводит к резкому уменьшению доли открытых микропор (почти в 8 раз). В то же время дальнейшее возрастание времени фазового разделения до 15 мин почти не влияет на объемную долю открытых микропор.

На рис. 5 приведены функции распределения по диаметрам микропор, рассчитанные из кривых рассеяния для всех трех образцов ПЭ. Можно отметить, что функции распределения по размерам при минимальном времени фазового разделения практически совпадают для всего массива микропор и для систем только открытых микропор. При переходе к остальным образцам для системы открытых микропор функция распределения (не приведена на рисунке) практически не изменяется. Функция распределения открытых микропор при времени фазового разделения, равном 6 и 15 мин, сдвинуты в сторону меньших размеров.

Как уже отмечено, наибольший уровень малоуглового рассеяния в пористых системах соответствует максимальной микропористости материала. С этой точки зрения несомненный интерес представляет образец, сформированный при минимальной выдержке геля в горячем осадителе. Естественно, что при этом начинают развиваться процессы разделения только

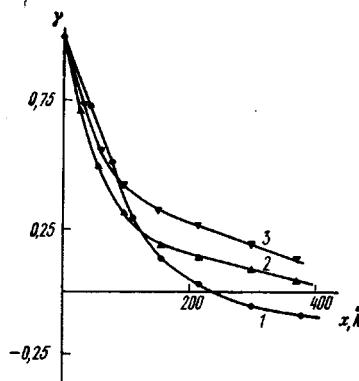


Рис. 4

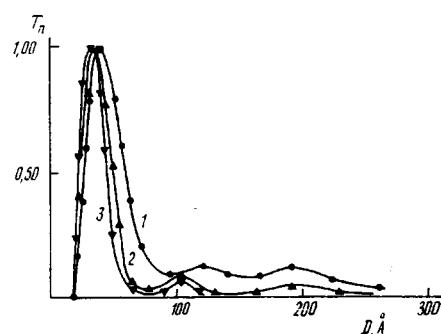


Рис. 5

Рис. 4. Функция корреляции для разностных кривых пористых образцов ПЭ  
Рис. 5. Среднечисленные функции распределения микропор по диаметрам, рассчитанные по разностным кривым для пористых образцов ПЭ

типа жидкость — жидкость. Вероятно, в течение 2 мин указанные процессы заходят гораздо дальше начальных стадий спинодального распада, поскольку успевают вырасти поры преимущественно макроскопических размеров. В таком случае понижение уровня малоуглового рассеяния и соответственно доли микропористости при переходе к большим временем выдержки в осадителе следует трактовать как результат общего возрастания размеров пор [3]. Однако вместе с этим происходит уменьшение общей пористости. Возможно, последнее связано с отделением низкомолекулярной жидкости из геля на более поздних этапах разделения фаз, приближающихся к разделению на микрофазы полимера и жидкости (сжатие геля).

И, наконец, последний момент настоящего исследования, связанный с соотношением открытых и закрытых пор.

Поскольку порообразование происходит при удалении растворителя, каждая из образовавшихся пор должна сообщаться с объемом жидкости, окружающей микронеоднородный гель. Однако вследствие сжатия геля часть пор может становиться закрытой, а часть захлопываться вообще. Уменьшение общей пористости при возрастании времени выдержки в осадителе подтверждает последнее предположение. Наличие определенного количества закрытых пор вытекает из анализа зависимости величины  $\phi$  от времени выдержки в осадителе: при переходе от двух- к шестиминутной выдержке величина  $\phi$  резко возрастает, а при дальнейшем увеличении времени пребывания в осадителе до 15 мин происходит понижение  $\phi$ . Последнее можно трактовать следующим образом: при двухминутной выдержке большинство пор являются открытыми, затем некоторые из них закрываются, а в дальнейшем «захлопываются».

Таким образом, анализ микропористой структуры образцов ПЭ, сформированных при фазовом разделении полиэтиленовых гелей свидетельствует о том, что изменением качества растворителя (его ухудшением) и вариацией времени пребывания геля в осадителе с последующей фиксацией фазового состояния (за счет кристаллизации) можно в больших пределах регулировать общую пористость системы, соотношение открытых и закрытых пор, а также распределение пор по размерам.

#### 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. Андрианова Г. П., Привалко В. П., Пенчук В. М., Пустовойт М. В., Пахомов С. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1841.
5. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
6. Липатов Ю. С., Пахомов С. И., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Оранская Е. И., Фелин М. Г., Андрианова Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 18.
7. Hermans P. H., Weidinger A. // Makromolek. Chem. 1961. В. 44/46. № 3. С. 24.
8. Vonk C. G. FFSAXS Program for the Processing of Small-angle X-ray Scattering Data. Geleen, 1975. 83 р.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
28.03.89

Московский технологический институт  
легкой промышленности

V. V. Shilov, G. P. Andrianova, S. I. Pakhomov, M. V. Pustovoit,  
Yu. P. Gomza, M. G. Felin

**EFFECT OF CONDITIONS OF TREATMENT OF LINEAR  
POLYETHYLENE ON THE CHARACTER OF FORMED  
MICROPOROUS STRUCTURE**

**S u m m a r y**

The character of the microporous structure of systems on the basis of linear PE obtained by successive high-temperature treatment in *m*-xylene and DMFA medium with subsequent crystallization of the system at room temperature has been studied by the small-angle X-ray scattering method. The variation of the time of the stay of gel in DMFA at 138° is shown to permit to change in the certain direction the character of the formed high-dispersed microporous structure, the ratio of open and closed pores and their size distribution.