

3. Берлин П. А., Левина М. А., Тигер Р. П., Энгелс С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 519.
4. Соловьев А. А., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 1063.
5. Денеш И. // Титрование в неводных средах. М., 1971. С. 150.
6. Кочкин Д. А., Азебаев И. Н. // Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры. Алма-Ата, 1968. С. 83.
7. Беллами Л. // Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 241.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
22.01.90

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. Г. П. Андрианова, С. И. Пахомов, А. В. Жиряков

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Показана возможность получения высокодисперсного волокнисто-пористого материала путем кратковременного набухания высокомолекулярного ПЭ в *o*-ксилоле, последующей его вытяжки в среде ДМФА при температуре, исключающей возможность кристаллизации полимера и дальнейшего охлаждения системы. Рассмотрены особенности структуры и свойств полученных материалов в зависимости от условий их приготовления.

В последние годы достигнуты значительные успехи в реализации процессов формования высокомолекулярного ПЭ с целью создания на его основе волокнистых композиционных материалов [1]. Однако известные в настоящее время способы формования такого рода материалов предусматривают использование предварительно приготовленных 1–8%-ных растворов ПЭ для приготовления мононитей с последующим формированием на их основе готового материала [2–4].

Нами было обнаружено, что после кратковременного набухания высокомолекулярного ПЭ в растворителях, последующей его вытяжки в среде осадителя при температуре, исключающей возможность кристаллизации полимера и дальнейшего охлаждения системы, удается получить высокодисперсный волокнисто-пористый материал, отличающийся однородной структурой.

Исходные монолитные пленки линейного ПЭ с $\bar{M}_v = 1,5 \cdot 10^6$, полученные кристаллизацией расплава, обрабатывали высококипящими растворителями (*o*-ксилолом, декалином и др.) при 100–150°. Время выдержки пленок в растворителе составляло 5–20 мин в зависимости от температуры и растворяющей способности жидкости. Набухшую по всей толщине пленку переносили в осадитель (ДМФА), в среде которого при температурах выше 100° осуществляли вытяжку образцов. Далее полученный материал в свободном состоянии обрабатывали низкокипящим осадителем (ацетоном, этиловым спиртом).

Изучение поверхности неоднородности и микроструктуры образцов проводили на электронном микроскопе JEOL-S при увеличениях от 100 до 10 000. Пористость изучали методом низкотемпературной сорбции азота на быстродействующем анализаторе удельной поверхности (модель 2200. США), методом ртутной порометрии, позволяющими получить информацию соответственно об удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ и удельном объеме пор V_0^{Hg} , а также судить о размерах пор [5]. Динамометрические испытания осуществляли на динамометре FPZ-10 со скоростью 4 мм/мин.

Полученные образцы линейного ПЭ обладают высокоразвитой волокнистой структурой, состоящей из ансамблей фибриллярных агрегатов,

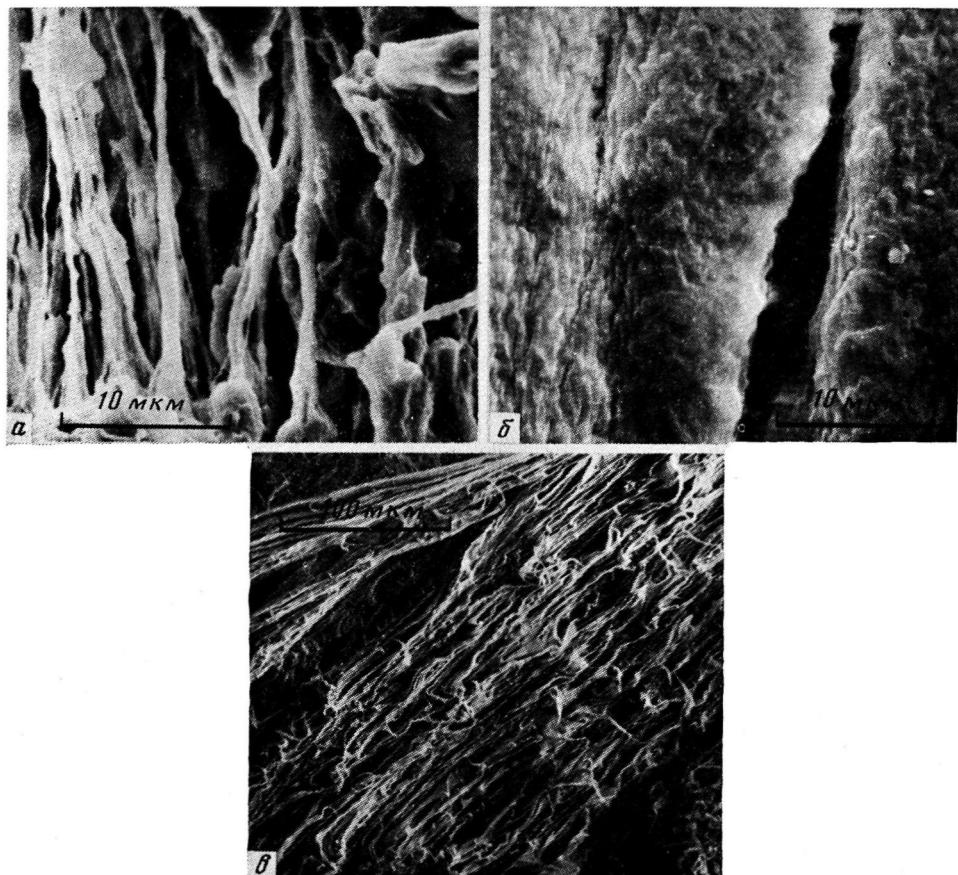


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов ПЭ, обработанных при 138° в *o*-ксилоле в течение 10 мин и ориентированных в течение 1 мин в среде ДМФА: *a* и *б* – поверхность образцов; *в* – скол вдоль оси вытяжки. $\lambda=15$ (*a*, *в*) и 6 (*б*)

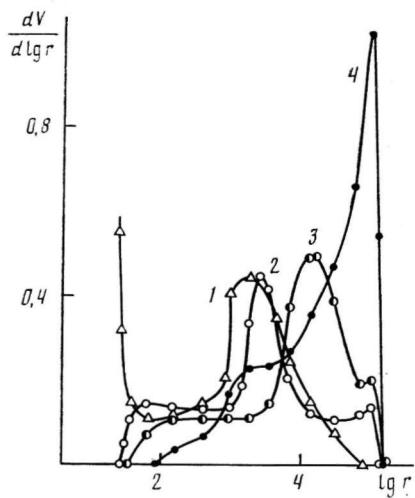


Рис. 2

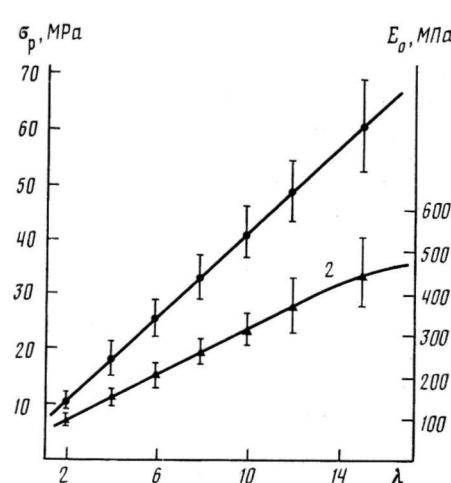


Рис. 3

Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для неориентированного (1) и ориентированных образцов ПЭ (2–4), обработанных при 138° в течение 10 мин в *o*-ксилоле и в течение 1 мин в ДМФА. $\lambda=3$ (2), 6 (3) и 15 (4)

Рис. 3. Зависимость σ_p (1) и E_0 (2) от λ для образцов ПЭ, обработанных при 138° в течение 10 мин в *o*-ксилоле и 1 мин в ДМФА

**Характеристики пористых образцов ПЭ, обработанных при 138°
в течение 10 мин в о-ксилоле и 1 мин в ДМФА**

Степень вытяжки λ	V_0^{Hg} , см ³ /г		$S_{\text{уд}}$, м ² /г	Усадка, %
	общий	$r < 0,3$ мкм		
-	0,729	0,321	16,1	21,7
3	0,730	0,209	10,3	5,0
6	0,822	0,122	5,2	4,2
10	0,837	0,088	4,7	3,1
15	0,899	0,026	4,5	2,4

характерные особенности которой отражены на рис. 1. Для образцов, полученных при вытяжке в среде осадителя с $\lambda \leq 6$, характерно наличие достаточно плотных поверхностных слоев, в которых имеются разрывы, расположенные вдоль оси вытяжки, при наличии развитой внутренней поверхности, о чем свидетельствует значение $S_{\text{уд}}$ (таблица). При увеличении степени вытяжки до $\lambda \geq 10$ наблюдается пептизация структурных элементов на поверхности образцов. Вместе с тем отмечается снижение удельной поверхности материала до 3,0 м²/г, что, очевидно, связано с коагуляцией фибрill в толще образца вследствие избытка поверхностной энергии и с повышенной подвижностью, которую приобретают отдельные структурные элементы в образцах, деформированных до высоких удлинений [6]. Это обстоятельство проявляется в значительном уменьшении доли микропор с эффективным радиусом менее 0,3 мкм при увеличении λ (рис. 2). Вместе с тем в данном случае анализ дифференциальных кривых распределения объема пор позволяет определить тенденцию в смещении максимума на кривой в сторону больших размеров, что в целом и предопределяет характер зависимости удельного объема пор от степени вытяжки.

Полученные волокнисто-пористые образцы обладают физико-механическими характеристиками, значительно превышающими таковые для подобных неориентированных образцов, приготовленных последовательной обработкой ксилолом (декалином) и ДМФА при идентичных температурно-временных режимах [7]. Так, для пленок, предварительно обработанных о-ксилолом при 138° 10 мин и ориентированных в течение 1 мин в ДМФА при данной температуре ($\lambda=10$), значения E_0 при 20° и удлинении не более 0,5% составляют 0,35 ГПа, а $\sigma_p=48$ МПа (рис. 3). Во всем интервале λ наблюдается линейная зависимость σ_p от степени вытяжки. Из данных механических испытаний можно заключить, что увеличение λ до 15 приводит к возрастанию разрывного напряжения и модуля образцов более чем на порядок.

Полученные образцы отличаются стабильностью, усадка во время сушки их в свободном состоянии не превышает 3–5%. Изменением условий обработки в ДМФА удается обеспечить извитость фибриллярных ансамблей в полученном пористом материале, что, несомненно, может представлять интерес при рассмотрении возможности их использования в различных практических приложениях. Анализ совокупности полученных результатов показывает возможность формирования достаточно стабильной высокодисперсной волокнисто-пористой структуры путем кратковременного набухания кристаллизующихся полимеров в органических растворителях, последующей их вытяжки в среде осадителя при условиях, исключающих возможность кристаллизации полимера и дальнейшего охлаждения системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митченко Ю. И., Кузуб В. И., Дьячков А. Н., Руднева Л. Д., Циперман Р. Ф., Чеголля А. С. // Получение сверхвысокопрочных высокомодульных полиэтиленовых волокон методом гель-технологии. М., 1988. 35 с.
2. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичева В. П., Фролова И. Л. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
3. Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ценке Д., Хирте М., Вайгель П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 210.
4. Савицкий А. В., Андреева Г. Н., Горшкова И. А., Позднякова В. М., Фролова И. Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1865.
5. Киселев А. В., Древинг В. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М., 1973. 193 с.
6. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
7. 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.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
08.02.90

УДК 541(15+64):539.199

© 1990 г. В. В. Малаев, В. Ф. Степанов

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

Обнаружена нелинейная зависимость скорости процессов релаксации деформации разгруженных полимеров от интенсивности электронного излучения. Выяснено, что облучение (электронное и ультрафиолетовое) эффективнее ускоряет релаксационные процессы межмолекулярной перестройки с высокими потенциальными барьерами межмолекулярного взаимодействия, чем с низкими.

Полимерные материалы имеют широкий спектр времен релаксации [1] вследствие большого разнообразия надмолекулярных структур с различной укладкой макромолекулярных цепей. Спектр времен релаксации приводит к тому, что практически полимер всегда находится в неравновесном состоянии. В работах [2–4] показано, что под действием электронного и УФ-облучения происходит сдвиг неравновесного состояния разгруженных полимеров в сторону большей степени равновесности, т. е. повышение скорости самопроизвольного сокращения разгруженных образцов полимерных материалов под облучением вследствие усиления интенсивности взаимного перемещения надмолекулярных структур.

В настоящей работе изучены релаксационные процессы восстановления первоначальной формы разгруженных полимерных материалов под действием облучения. Эксперимент начинали с предварительного нагружения полимерного образца до определенной постоянной нагрузки, что создавало в нагруженной системе определенный запас релаксирующих элементов. Последующая разгрузка полимерного образца до нагрузок, меньших на два порядка величины, приводила к релаксационному процессу возврата полимера к исходному первоначальному состоянию. При этом с увеличением времени процесса релаксации $t_{\text{рел}}$ полимерной системы происходит уменьшение количества релаксирующих элементов, что приводит в конечном итоге к той или иной степени равновесия. Так как установлено [2–5], что облучение (электронное и УФ) ускоряет релаксационные процессы восстановления первоначальной формы разгруженных полимеров, то, следовательно, облучение, включавшееся через определенное время процесса