

© 1991 г. Г. П. Андрианова, В. В. Шилов, С. И. Пахомов,  
А. В. Жиряков, Ю. П. Гомза, М. Г. Фелин

## ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Методами рентгеноструктурного анализа под широкими и малыми углами изучена структура волокнисто-пористых материалов, получаемых вытяжкой геля ПЭ – ксилол, при температурах, исключающих кристаллизацию полимера и дальнейшее охлаждение системы, в среде низкокипящего осадителя. Структура такого рода материалов определяется в основном условиями и кратностью вытяжки.

Ранее [1] была показана принципиальная возможность формирования высокодисперсных волокнисто-пористых систем на основе кристаллизующихся полимеров в едином технологическом цикле по принципу гель-технологии. Было установлено, что ориентация в среде осадителя (ДМФА) предварительно набухшего высокомолекулярного ПЭ позволяет получать материалы, имеющие структуру, состоящую из фибрillлярных агрегатов, ориентированных вдоль оси вытяжки, и микропустот (пор), расположенных между ними. Характерные особенности строения получаемых материалов отображены на рис. 1. При этом их структура определяется в основном условиями и кратностью вытяжки в среде осадителя. В настоящей работе с привлечением методов рентгеноструктурного анализа под широкими и малыми углами изучена структура материалов, получаемых по разработанному способу.

В качестве кристаллизующегося полимера был выбран ПЭВП с  $\bar{M}_n = 3 \cdot 10^6$ . Монолитные неориентированные пленки толщиной 1,0 мм получали прессованием порошка при  $175^\circ$  и 14 МПа в течение 15 мин, с последующим охлаждением расплава со скоростью 25 град/мин. Исходные пленки помещали при  $138^\circ$  в  $\alpha$ -ксилоле, после чего их переносили в среду ДМФА при  $130^\circ$  и подвергали одноосенному растяжению со скоростью 1,8 м/

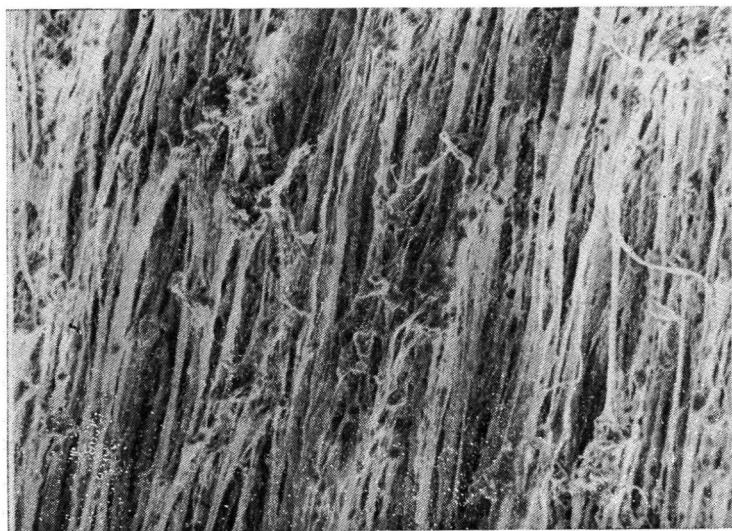


Рис. 1. Электронная микрофотография образцов ПЭ, обработанных при  $138^\circ$  в  $\alpha$ -ксилоле в течение 10 мин и ориентированных в среде ДМФА при  $130^\circ$ .  $\lambda=11,0$

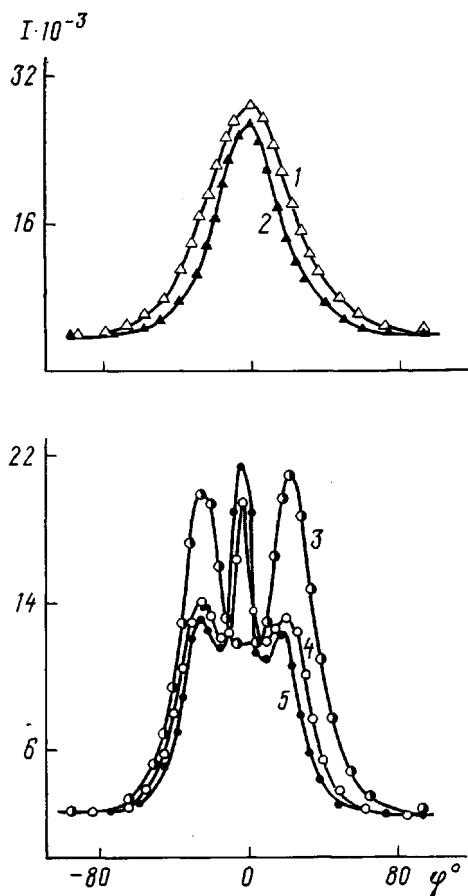


Рис. 2. Профиль азимутального распределения интенсивности при постоянном угле сканирования  $2\theta=21,6^\circ$  образцов ПЭ, обработанных в о-ксилоле при  $138^\circ$  в течение 10 мин и ориентированных в течение 1 мин в парах ксиола (1, 2), а также в течение 1 мин в ДМФА при  $130^\circ$  (3–5).  $\lambda=6,4$  (1); 11,0 (2); 6,7 (3); 11,4 (4) и 16,0 (5)

/мин. Вытянутые зафиксированные образцы обрабатывали сначала в ДМФА при  $130^\circ$ , а затем охлаждали в среде ацетона при  $25^\circ$ . В ряде случаев одноосное растяжение осуществляли в парах растворителя. Полученные пленки обрабатывали в свободном состоянии в парах ацетона в аппарате Сокслета и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Рентгеноструктурные исследования в широких и малых углах проводили в соответствии с методиками [2]. Съемку дифрактограмм проводили в режиме автоматического шагового сканирования детектора. Из широкоугловых данных по усовершенствованной методике Германса – Вейдингера определяли абсолютные значения степени кристалличности. Обработку данных малоуглового рассеяния проводили по программе Фонка [3]. В результате соответствующих расчетов определяли экспериментальные значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности  $\Delta\rho_{ep}^2$ , наиболее вероятные значения диаметров микропор  $D$  и объемные доли микропор  $\phi$ . Общую пористость образцов оценивали по разности истинной и кажущейся плотности.

Сопоставляя профили широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходной монолитной пленкой и полученными из нее пористыми системами, можно сделать вывод о том, что цикл обработки пленок, приводящий к формированию высокодисперсной волокнисто-пористой структуры, не

**Характеристики образцов ПЭ**

Условия вытяжки	Кратность вытяжки, $\lambda$	Степень кристалличности, %	$\Delta \rho^2$ , моль·электрон./см <sup>6</sup>	Объемная доля микропор, %	Общая пористость, %	$D, \text{ \AA}$
ДМФА 130°, 1 мин	6,7	33	0,28618·10 <sup>-2</sup>	0,430	42,7	30
	11,4	35	0,37716·10 <sup>-2</sup>	0,600	36,7	40
	16,0	38	0,38254·10 <sup>-2</sup>	0,592	38,96	49
	0	42	1,1749·10 <sup>-1</sup>	2,145	48,31	30
В парах ксиола	6,7	50	1,7394·10 <sup>-1</sup>	3,233	58,72	30
	11,0	50	3,0919·10 <sup>-1</sup>	6,076	60,20	30
Исходный монолитный образец	—	32	0,067262·10 <sup>-3</sup>	—	—	—

вызывает изменения углового положения кристаллических рефлексов. В рассматриваемом интервале углов наблюдаются два кристаллических максимума при углах рассеяния 21,6 и 24,0°, что соответствует отражениям 110 и 200 орторомбической модификации ПЭ [4].

На рис. 2 приведены значения азимутального распределения интенсивности ориентированных образцов (сканирование при угле рассеяния 20=21,6°). Как видно, кристаллизация ПЭ после вытяжки в среде ДМФА при 130° происходит с возникновением текстуры сложного характера. При небольшой кратности вытяжки ( $\lambda \sim 6,7$ ), в отличие от вытяжки в парах ксиола, отражения 110 и 200 имеют максимумы азимутального распределения интенсивности при угле 25°. Дальнейшее возрастание кратности вытяжки приводит к перераспределению интенсивности в сторону экватора. Это соответствует традиционной для высокоориентированного ПЭ С-структуре [5].

Для дальнейших исследований проводили рандомизацию образцов, измельчая их до размеров порядка 0,5 мм, и помещали в кюветы с лавсановыми окнами.

Как видно из таблицы, степень кристалличности приготовленных образцов зависит как от кратности, так и от условий вытяжки набухшей пленки. При проведении процесса ориентации в среде ДМФА при 130° степень кристалличности значительно ниже, чем для образцов, ориентированных при данной температуре в парах ксиола. Неоднозначно также влияние кратности вытяжки: с увеличением значения  $\lambda$  кристалличность уменьшается, достигая минимального значения при  $\lambda=6,7$ , а затем возрастает. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что в случае проведения ориентации в ДМФА при 130° при достижении кратности вытяжки  $\lambda=6,7$  и выше происходит перестройка тонкой кристаллической структуры полимера. Очевидно, в выбранных условиях при достижении кратностей вытяжки  $\lambda > 6,7$  дальнейшая кристаллизация полимера происходит с сохранением ориентации макромолекул ПЭ вдоль оси вытяжки и возникновением традиционной для ориентированного ПЭ С-текстуры.

На рис. 3 приведены кривые малоуглового рассеяния исходной монолитной пленки и полученных из нее пористых систем, нормированных к одним условиям эксперимента. Видно, что интенсивность малоуглового рассеяния зависит также от условий получения и степени вытяжки набухшей системы. Для образцов, вытянутых в парах ксиола, кривые имеют диффузный характер с резким увеличением интенсивности при приближении к нулевому углу. Для систем, ориентированных в среде ДМФА, так же как и для исходной монолитной пленки, наблюдается максимум малоугловой периодичности. При этом интенсивность малоуглового рассеяния для волокнисто-пористых материалов значительно превышает уро-

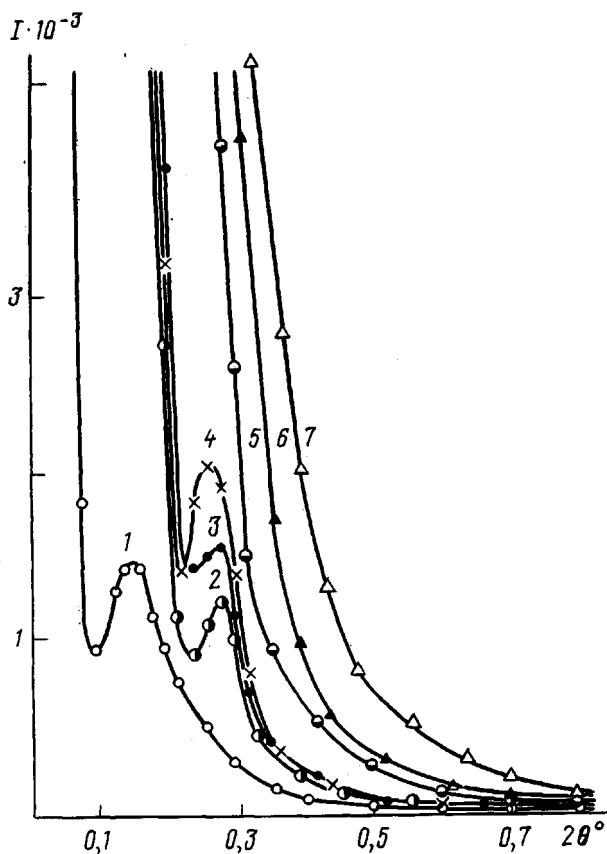


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходной монолитной пленкой ПЭ (1) и пористыми образцами, полученными обработкой в о-ксилоле при  $138^\circ$  в течение 10 мин и ориентированных в течение 1 мин в ДМФА при  $130^\circ$  (2–5), а также в течение 1 мин в парах ксилола (6, 7).  $\lambda=6,7$  (2); 11,4 (3); 16,0 (4); 0 (5); 6,4 (6) и 11,0 (7)

вень рассеяния исходной монолитной пленкой. Анализируя результаты обработки кривых малоуглового рассеяния (таблица), можно отметить, что средний квадрат флуктуаций электронной плотности, а также вычисленные из него значения объемной доли микропор для систем, ориентированных в ДМФА при  $130^\circ$ , уменьшаются почти на порядок по сравнению с материалами, растянутыми в парах ксилола.

Поскольку пористые материалы представляют собой трехфазные системы, состоящие из двухфазной полимерной матрицы и пор, то на кривых рассеяния присутствует вклад, обусловленный рассеянием полимерной матрицы и вклад рассеяния от микропор. Как видно из таблицы, объемная доля микропор для систем, вытянутых в среде «горячего» ДМФА, не превышает 0,6%; очевидно, поэтому на кривых малоуглового рассеяния наблюдаются интерференционные максимумы. Интерференционные эффекты, наблюдаемые на кривых малоуглового рассеяния исследуемых полимеров в виде дискретных максимумов, свидетельствуют об одномерном упорядочении в расположении кристаллических и аморфных областей. Это находит подтверждение в наличии максимумов на одномерных функциях корреляции (рис. 4). Эффекты микропористости и одномерной упорядоченности, характерные для образцов, вытянутых в ДМФА, приводят к значительному размыванию соответствующих максимумов на функциях корреляции. На кривых  $\gamma(x)$  высокоориентированных материалов,

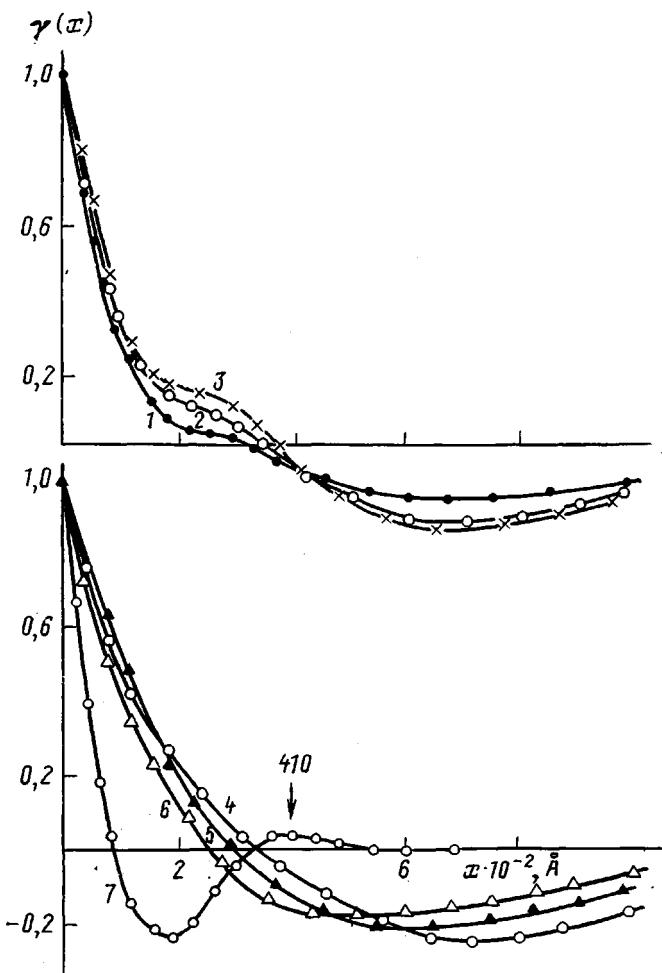


Рис. 4. Одномерные функции корреляции для пористых образцов ПЭ, полученных обработкой в о-ксилоле при  $138^\circ$  в течение 10 мин и ориентированных в течение 1 мин в ДМФА при  $130^\circ$  (1–4), а также в течение 1 мин в парах ксилола (5, 6).  $\lambda = 6,7$  (1); 11,4 (2); 16,0 (3); 0 (4); 6,4 (5) и 11,0 (6). (7) – исходная монолитная пленка ПЭ

вытянутых в ксилоле, эффект одномерной упорядоченности полностью маскируется значительной их гетерогенностью. Аналогичную ситуацию наблюдали ранее при изучении эффектов вариации контраста в микропористом ПЭ [6].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что цикл обработки, приводящий к формированию волокнисто-пористой структуры при проведении процесса ориентации образцов в среде «горячего» ДМФА, существенным образом изменяет надмолекулярную структуру полимера в отличие от вытяжки в парах ксилола, что указывает на различный механизм этих процессов. Очевидно, что погружение геля ПЭ – ксилол в среду ДМФА при  $130^\circ$  вызывает фазовое разделение типа жидкость – жидкость. Вытяжка (ориентация) увеличивает скорость данного процесса, что приводит к образованию сравнительно больших микрообластей, обогащенных растворителем, и получению впоследствии пор крупного размера [7]. В то же время часть растворителя удаляется из системы, в результате чего снижается общая пористость (таблица). При вытяжке набухшей системы в парах ксилола фазовое разделение начинается одновременно с кристал-

лизацией при погружении геля в среду низкокипящего осадителя, в результате чего образуется большое количество микропор, хорошо регистрирующихся рентгенографическим методом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андранинова Г. П., Пахомов С. И., Жиряков А. В.* // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Повышение технического уровня производства и качества искусственных кож и пленочных материалов для одежды и обуви». М., 1989.
2. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
3. *Vonk C. G.* FFSAXS Program for the Processing of Small-angle X-Ray Scattering Data Geleen, 1975. 83 р.
4. *Zugenmüller P., Cantow H.* // Kolloid.-Z. und Z. für Polymer. 1968. B. 230. № 1. S. 229.
5. *Андранинова Г. П.* Физикохимия полиолефинов. М., 1976. С. 98.
6. *Шилов В. В., Андранинова Г. П., Пахомов С. И., Пустовойт М. В., Гомза Ю. П., Фелин М. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1238.
7. *Андранинова Г. П., Пахомов С. И., Жиряков А. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 820.

Московский технологический  
институт легкой промышленности  
Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
27.05.91