

© 1992 г. В. П. Привалко, Г. П. Андрианова, А. В. Жиряков,  
А. А. Усенко, С. И. Пахомов

## ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Методами деформационной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены термоэластические свойства волокнисто-пористых систем, полученных обработкой ПЭ в ксиоле при 411 К с последующей ориентацией в осадителе (ДМФА) при температуре, исключающей кристаллизацию полимера. Структура и свойства образцов определяются степенью вытяжки и температурными режимами обработки в осадителе.

Ранее было показано [1], что обработка высокомолекулярного ПЭ в ксиоле при повышенной температуре с последующей ориентацией в осадителе (ДМФА) при определенных условиях обеспечивает формирование высокодисперсной волокнисто-пористой структуры, параметры которой, как и эксплуатационные характеристики (в частности, физико-механические свойства) получаемого материала, определяются условиями проведения процесса порообразования. Представляло интерес получить данные о влиянии степени вытяжки образцов высокомолекулярного ПЭ и температурных режимов обработки растворителем и осадителем на структуру и свойства формируемых дисперсных систем. В рамках настоящей работы эта задача решается с привлечением методов деформационной и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Исходные монолитные пленки линейного ПЭ, полученные кристаллизацией расплава, обрабатывали высококипящим растворителем (*o*-ксиолом) при 411 К в течение 10 мин. Набухшую по всей толщине пленку переносили в осадитель, в среде которого при температуре выше температуры плавления полимера осуществляли вытяжку образцов со скоростью 1,8 м/мин. Исследования проводили на образцах, полученных в идентичных условиях обработки растворителем и осадителем при варьировании степени вытяжки (образцы серии 1), и на образцах с одинаковой степенью вытяжки  $\lambda=11$ , однако обработанные в ДМФА при разных температурах (образцы серии 2). После охлаждения системы в среде низкокипящего осадителя (ацетона) полученный материал, находящийся в свободном состоянии, обрабатывали в его парах с целью удаления *o*-ксиола и ДМФА.

Механическую работу  $W/m$  и сопутствующие тепловые эффекты  $Q/m$  измеряли в режиме простого одноосного растяжения — сокращения со скоростью  $0,1 \text{ мин}^{-1}$  (относительная погрешность измерений порядка 2%) с помощью деформационного калориметра [2]. Для всех исследованных образцов после растяжения до заданной деформации наблюдается релаксация растягивающего усилия на 30–50%, так что в ходе последующего сокращения значения работы и теплоты оказывались в 2–3 раза меньшими, чем при растяжении. По этой причине в дальнейших расчетах использовали только значения  $W/m$  и  $Q/m$ , полученные при растяжении.

Глубину кристаллизации образцов находили путем сопоставления экспериментальных теплот плавления кристаллической фазы  $\Delta H_{\text{пл}}$ , определенных с помощью дифференциального калориметра на диаметрическойabolочке [3] (погрешность не более 5 кДж/кг), с теплотой плавления идеального кристалла  $\Delta H_{\text{пл}}=290 \text{ кДж/кг}$  [4].

В таблице приведены значения продольного модуля упругости (модуля Юнга)  $E$  и коэффициента линейного термического расширения, кото-

### Характеристики образцов ПЭ

Обработка пленок в ДМФА при получении волокнисто-пористых образцов			$E$ , МПа	$\beta \cdot 10^4$	$\chi$ , %	$P$ , %
$T$	время, мин	$\lambda$				
411	1	0	269,84	1,475	51,0	51,0
411	1	7,0	305,15	2,884	33,05	44,2
411	1	11	680,86	1,851	37,5	40,0
411	1	17,3	689,33	2,053	51,2	41,9
398	1	11	463,55	2,255	42,75	46,5
421	1	11	929,21	1,095	32,2	32,1
Исходный монолитный			1207,81	1,034	30,2	-

рые были рассчитаны путем обработки экспериментальных данных для области обратимых (гуковских) деформаций с помощью следующих соотношений:

$$(W/m) = E\varepsilon^2/2\rho \quad (1a)$$

$$(Q/m) = E\varepsilon T\beta/\rho, \quad (1b)$$

где  $\rho$  — плотность,  $T$  — абсолютная температура.

Как видно из рис. 1, для образцов серии 1 вытяжка до  $\lambda=7,0$  сопровождается понижением кристалличности  $\chi$  и пористости  $P$ , а также резким повышением коэффициента линейного термического расширения  $\beta$ , тогда как изменение модуля Юнга  $E$  не превышает 12%. Переход к более высоким значениям  $\lambda$  сопровождается скачкообразным ростом  $E$  и падением  $\beta$ , в то же время как  $\chi$  монотонно растет, а пористость стабилизируется на уровне  $P=40\%$ . Судя по полученным данным, формирование пористой структуры в результате фазового разделения типа жидкость — жидкость после погружения предварительно ориентированных образцов в ДМФА протекают по-разному в зависимости от степени вытяжки  $\lambda$ : в области  $\lambda > 7,0$  создаются благоприятные условия для сохранения напряженного (предварительно ориентированного) состояния проходными макромолекулами между кристаллитами (это видно из повышенных значений  $\chi$ ,  $E$  и пониженных значений  $\beta$ ), а в области  $\lambda \leq 7,0$ , напротив, предварительная ориентация образцов не сохраняется, и проходные макромолекулы находятся в ненапряженном состоянии (в пользу этого предположения свидетельствует максимальное значение  $\beta$  при пониженном  $E$ ).

Для образцов серии 2 повышение температуры обработки предварительно ориентированных образцов в ДМФА приводит к падению  $\chi$ ,  $P$  и  $\beta$  при одновременном повышении  $E$  (рис. 2). По нашему мнению, такой необычный характер изменения физических параметров пористой структуры в зависимости от температуры (например, рост  $E$  и понижение  $\beta$  несмотря на уменьшение относительного содержания высокомодульной кристаллической фазы) можно объяснить в рамках следующих представлений. Поскольку обработку предварительно ориентированного расплава в ДМФА проводили при температурах, заведомо превышающих температуры плавления кристаллической фазы (и тем более температуры кристаллизации расплава) [4], свойства сформированной в таких условиях пористой структуры будут определяться соотношением между скоростями процессов жидкофазного разделения в ДМФА, с одной стороны, и разделения типа жидкость — твердое тело (т. е. кристаллизацией полимера) после погружения расплава в осадитель [5], с другой.

Судя по минимальной пористости образца, полученного при максимальной температуре ДМФА, в этих условиях жидкофазное разделение протекает с минимальной скоростью, предположительно в силу нивели-

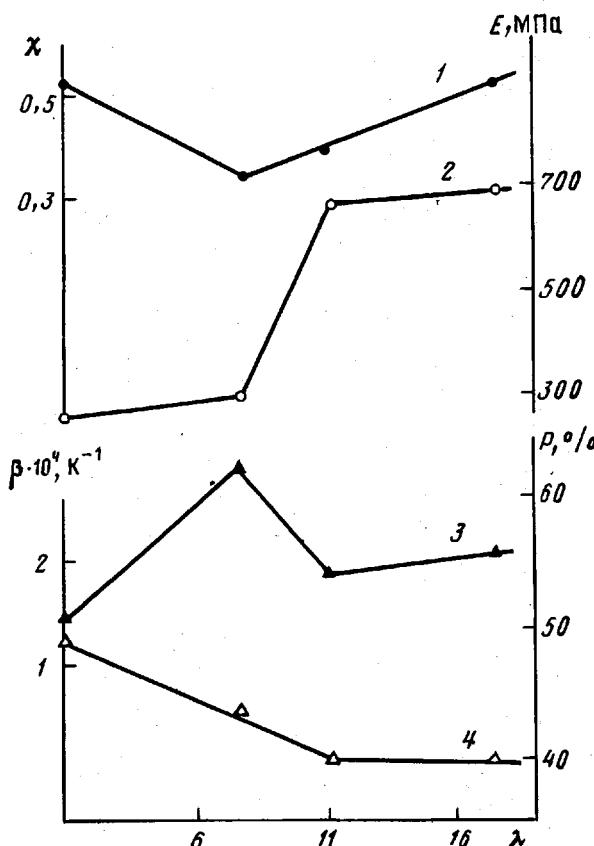


Рис. 1

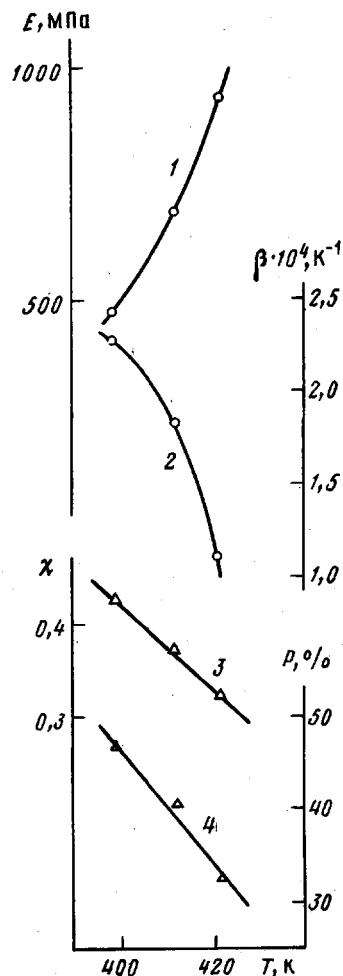


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени кристалличности (1), модуля упругости (2), коэффициента линейного термического расширения (3) и пористости (4) от степени вытяжки ПЭ в среде ДМФА при 411 К

Рис. 2. Зависимость модуля упругости (1), коэффициента линейного термического расширения (2), степени кристалличности (3) и пористости (4) от температуры ДМФА при фиксированной степени вытяжки  $\lambda=11$

рования различий в термодинамическом качестве растворителя (ксилол) и осадителя (ДМФА). В то же время резкое охлаждение (закалка) путем погружения в ацетон происходит при максимальном переохлаждении  $\Delta T = T_{\text{ДМФА}} - T_{\text{ацетон}}$ , при котором в расплаве возникает максимально высокая концентрация зародышей кристаллизации, на которых с максимальной скоростью растут кристаллиты [4]. В этих условиях скорость кристаллизации намного превышает скорость жидкофазного разделения, поэтому в межкристаллитных прослойках фиксируется максимальное количество межмолекулярных зацеплений, которые являются ответственными как за минимальную глубину кристаллизации  $\chi$ , так и за максимальную величину модуля Юнга  $E$ , тогда как минимальное значение  $\beta$  можно считать естественным следствием напряженности проходных макромолекул, которые находятся под действием растягивающих условий, возникающих

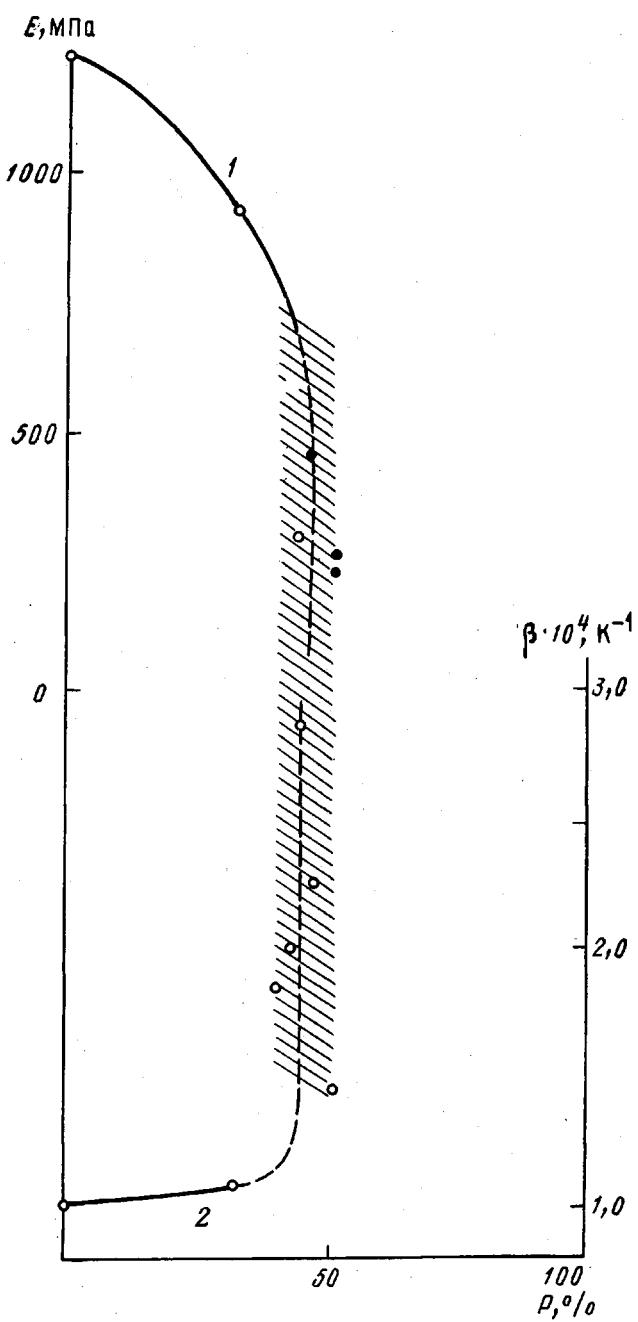


Рис. 3. Зависимость модуля упругости (1) и коэффициента линейного термического расширения (2) от пористости образцов

из-за стремления системы перейти в термодинамически более выгодное состояние с повышенной  $\chi$  [4]. Понижение  $T_{\text{дмфл}}$  приводит, с одной стороны, к ускорению жидкофазного разделения и соответственно к повышению пористости  $P$ , с другой стороны, из-за уменьшения переохлаждения  $T$  сокращается количество зародышей кристаллизации в расплаве, понижается скорость их роста и уменьшается плотность зацеплений в межкристаллитных прослойках, что проявляется в росте  $\chi$  и  $\beta$  в сочетании с падением  $E$ .

В заключение отметим, что переход от начального сравнительно слабого изменения параметров  $E$  и  $\beta$  в функции  $P$ , типичного для микрогетерогенных систем со структурой типа «изолированные включения в непрерывной среде», к узкой области стремительного изменения этих параметров при  $P=40-50\%$  (рис. 3) является характерным для морфологии типа «взаимонроникающих непрерывных структур». Очевидно, в области  $P<40\%$  в выбранных условиях обработки формируется структура, характеризующаяся наличием значительного числа пор в практическим непрерывной полимерной матрице, тогда как при переходе через своеобразный «переколяционный порог» при  $P=40-50\%$  образуется волокнистая структура.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет судить о влиянии степени предварительной вытяжки расплава и температурного режима обработки растворителями и осадителями на структуру и свойства волокнисто-пористых систем на основе ПЭ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Г. П., Пахомов С. И., Жиряков А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 11. С. 820.
2. Миронцов Л. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1987. 16 с.
3. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1986.
4. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: 1986.
5. Андрианова Г. П., Привалко В. П., Пенчук В. М., Пустовойт М. В., Пахомов С. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1841.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
27.05.91

Институт химии высокомолекулярных  
соединений Академии наук Украины,  
Киев

УДК 541.64 : 535.5 : 539.2

(C) 1992 г. В. В. Зуев, И. Г. Денисов, С. С. Скороходов

#### ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЫ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И ВАРИАЦИЕЙ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ГИБКОЙ РАЗВЯЗКЕ

Синтезированы полиэфиры с мезогенными группами в основной цепи, имеющие развязки с оптически активными фрагментами. Исходные диолы получены из природных  $\alpha$ -аминокислот. Исследованы жидкокристаллические и хироптические свойства полученных полиэфиров.

Оптически активные ЖК-полиэфиры можно потенциально рассматривать как материалы для различных оптических устройств, поляризаторов, фильтров, основанных на селективном отражении циркулярно поляризованного света (в том случае, если они образуют холестерическую фазу), или устройств, использующих сегнетоэлектрический эффект, возможный при наличии у подобных ЖК-полиэфиров  $S_c^*$ -фазы [1]. Основная часть исследований в этой области связана в настоящее время с полимерами, содержащими мезогенные группы в боковой цепи. Преимуществом ЖК-полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи в сравнении с по-