

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛОКОН ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ

© 1993 г. А. Ш. Гойхман*, Ю. П. Гомза*, С. И. Несин*, В. Г. Андреев**

*Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института полимерных волокон
253166 Киев, ул. Магнитогорская, 1^б

**Научно-производственное объединение "Химволокно"
141009 Мытищи, ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 16.09.92 г.

Методами дифракции рентгеновских лучей в широких и малых углах рассеяния исследованы фазовый состав и характеристики гетерогенной структуры волокон из смесей полиолефинов (ПЭ : ПП; ПЭ : поли-4-метилпентен-1; ПП : поли-4-метилпентен-1). Обнаружено возникновение дополнительной (по сравнению с аддитивной) гетерогенности, вызванной в одних случаях (ПЭ : поли-4-метилпентен-1; ПП : поли-4-метилпентен-1) дополнительным диспергированием добавляемого полимера, в других (ПЭ : ПП) – образованием микропустот с объемной концентрацией порядка 0.5%. Аморфизация, сопровождающая диспергирование, подтверждается снижением суммарной и парциальных кристаллическостей по данным рентгенофазового анализа.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к использованию полимерных смесей для получения мембранных материалов различного целевого назначения [1, 2]. Смесевые композиции призваны компенсировать недостатки одного полимера преимуществами другого, в частности, путем изменения гетерогенности структуры мембран, что в ряде случаев приводит к улучшению их транспортных характеристик.

Из работ, посвященных изучению массообменных свойств полимерных систем, известно, что изменение параметров гетерогенности (как фазовой, так и морфологической) может существенно влиять на механизм, динамику и селективность трансмембранных переноса веществ – пенетрантов [3 - 5]. Не исключено, что путем целенаправленного изменения гетерогенности полимерных композиций можно оказывать влияние и на процессы порообразования при получении некоторых типов мембран, в частности полых волокон.

Полые волокна с монолитной структурой стенок получают методом формования из расплавов полимерных смесей [6]. Такие мембранны характеризуются диффузионным механизмом проницаемости и предназначены в основном для газоразделения. Массоперенос через стенки непористых волокон в значительной степени определяется наличием микронеоднородностей структуры на надмолекулярном уровне. Гетерогенность снижает плотность материала и приводит к повышению проницаемости мембранны, не ухудшая ее селективных свойств [6].

Наряду с этим представляет определенный интерес применение полимерных композиций при производстве пористых мембран по технологии, основанной на микрорастрескивании исходного полимерного материала в процессе его растяжения. По известному способу [7] непористые полые нити формуют из расплава полимера и затем отжигают при температуре, близкой к температуре плавления исходного полимера. Структура отожженных волокон характеризуется чередованием кристаллитов и аморфных прослоек вдоль оси фильерной вытяжки. При последующем вытягивании в стенках таких нитей возникает система сообщающихся пор, образующихся в результате растрескивания аморфных прослоек при раздвижении кристаллитов. Фиксация достигнутой пористости происходит при термообработке напряженно-деформированной вытянутой полой нити. Микрогетерогенность структуры исходных полых волокон, создаваемая целенаправленно при формировании и отжиге, обеспечивает им повышенную способность к порообразованию при растяжении [7]. Наиболее вероятными областями применения мембран, полученных таким путем, является медицина, в частности гемооксигенация, мембранный дистилляция и т.п.

Следовательно, для указанных типов мембран характер структурной микронеоднородности определяет важнейшие эксплуатационные показатели. Поэтому обоснованный выбор компонентов полимерных смесей имеет решающее значение для улучшения свойств полых волокон. Однако до настоящего времени не выработано достаточно четких рекомендаций по использованию

полимерных смесей для направленного изменения гетерогенности мембран, получаемых по различным технологиям.

Исходя из этого представлялось целесообразным оценить методами широко- и малоугловой дифракции рентгеновских лучей изменения фазового состава (кристалличности) и морфологической гетерогенности бикомпонентных полых волокон. В качестве исходных компонентов были выбраны полимеры олефинового ряда – ПЭ, ПП, Поли-4-метилпентен-1 (ПМП), которые используют для получения мембран указанными методами. При этом ставили следующие задачи: во-первых, оценить взаимное влияние компонентов на процессы кристаллизации друг друга, т.е. на изменения количественных характеристик фазового состава (в частности, степени кристалличности) при переходе от чистых компонентов и, во-вторых, выяснить, каковы в таких смесях количественные характеристики гетерогенной структуры (протяженность областей корреляции, средний квадрат флуктуации электронной плотности, толщины переходных слоев и т.п.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили полые волокна, полученные из полиолефиновых гомополимеров и бинарных смесей на их основе. Исходные полимерные композиции готовили путем тщательного перемешивания расплава смеси полиолефинов в двушневом экструдере. Компонентный состав исходных смесей и некоторые параметры формования полых волокон приведены в табл. 1.

Любой рентгенодифракционный метод изменения кристалличности требует устранения текстуры, аналогичные требования предъявляются к малоугловым исследованиям. С этой целью во-

Таблица 1. Компонентный состав и условия получения полых волокон

Компонентный состав образца	Параметры формования образцов	
	температура, °C	скорость, м/мин
ПЭ	160	100
ПП	200	100
ПМП	290	100
ПЭ : ПП = 75 : 25	180	150
ПЭ : ПП = 50 : 50	190	150
ПЭ : ПП = 25 : 75	200	150
ПЭ : ПМП = 25 : 75	270	150
ПП : ПМП = 50 : 50	280	150
ПП : ПМП = 10 : 90	290	150

локна нарезали на отрезки длиной 0.2 - 0.3 мм. Полученный измельченный материал помещали в кювету калиброванной толщины (4 мм), которую закрепляли в держателе приставки ГП рентгенононметра ГУР-4. Съемку осуществляли "на просвет" с использованием дифрактометра ДРОН-2.

Для учета инструментального фона регистрировали рассеяние пустой кюветой с внесением поправки на ослабление пучка образцом. Разностную кривую подвергали нормированию путем приведения к одинаковой величине рассеивающего объема [8].

Изучение малоуглового рассеяния рентгеновских лучей волокнами из полиолефинов и их смесей проводили в камере с коллимацией первично-го пучка по Кратки, используя в качестве стандартного калибровочного образца ПЭ марки "Луполен". Методика регистрации кривых описана в работе [8].

Степень кристалличности для волокон из чистых компонентов рассчитывали с использованием пакета программ KRIST, разработанных на основе метода Фонка-Руланда [9 - 12]. Для оценки кристалличности в смесях определяли "суммарную" степень кристалличности X_c , аддитивную степень кристалличности X_c^{aa} , парциальные кристалличности компонентов X_i^* . Аддитивную кристалличность определяли из парциальных величин X_i^* . Первая из названных характеристик получается путем аддитивного смешения стандартных кривых аморфного рассеяния и встраивания этого смешанного профиля в экспериментальную кривую.

Величину суммарной кристалличности определяли по формуле

$$X_c = \frac{Q_{c1} + Q_{c2}}{(Q_{c1} + Q_{c2}) + (Q_{a1} + Q_{a2})}, \quad (1)$$

где индексы "1" и "2" относятся к различным компонентам; $(Q_{c1} + Q_{c2})$ – суммарная площадь всех кристаллических пиков; $(Q_{a1} + Q_{a2})$ – суммарная площадь аморфного гало.

Величина X_c^{aa} определяется из кристалличностей смешиваемых компонентов X_{c1} и X_{c2} при допущении, что смесь представляет собой сочетание исходных компонентов, в котором их структурные особенности полностью сохраняются, т.е.

$$X_c^{aa} = X_{c1}\Phi_1 + X_{c2}\Phi_2, \quad (2)$$

где Φ_1 и Φ_2 – объемные доли компонентов 1 и 2.

Для определения X_i^* (т.е. степени кристалличности i -го компонента в смеси) использовали следующий прием. После приведения всех кривых рассеяния к равной интегральной интенсивности (при этом для всех кривых выбирали один и тот же диапазон углов рассеяния) и встраивания аморфно-

го рассеяния, определяли интегральную интенсивность наиболее характерного рефлекса для каждого компонента: (200) для ПЭ, (110) для ПП и (200) для ПМП. При допущении подобной кристаллической части рассеяния данным компонентом во всех препаратах парциальные кристалличности могут быть рассчитаны следующим образом:

$$X_{ci}^* = X_{ci} \frac{I_i^*}{I_i}. \quad (3)$$

Здесь X_{ci}^* – кристалличность в чистом компоненте; I_i – интегральная интенсивность выбранного рефлекса для чистого компонента; I_i^* – то же для этого компонента в смеси, пересчитанная на его 100%-ное содержание.

Аддитивная степень кристалличности, рассчитанная по парциальным кристалличностям

$$X_c^* = X_{c1}^* \Phi_1 + X_{c2}^* \Phi_2, \quad (4)$$

должна при правильном выборе способа выделения рефлекса и соблюдении условий подобия совпадать с экспериментально определенной величиной X_c .

Для расчета параметров микрогетерогенной структуры использовали комплекс программ по обработке данных малоуглового рассеяния FFSAXS, разработанного Фонком [13]. При этом осуществляли процедуры устранения коллимационных искажений, обусловленных щелевой коллимацией излучения, и расчет функций корреляции $X(x)$. На основе абсолютных значений интенсивности малоуглового рассеяния рассчитывали средние квадраты флуктуаций электронной плотности исследуемых материалов $\overline{\Delta\rho^2}$ и толщину переходных слоев E (нм) [8].

Как в широкоугловых, так и в малоугловых исследованиях использовали излучение медного анода, монохроматизированное никелевым фильтром по методу полного внутреннего отражения. Регистрацию излучения осуществляли счетчиком с амплитудной дискриминацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ широкоугловых дифрактограмм показывает, что имеющийся в них набор рефлексов индицируется в осях известных ячеек чистых компонентов. Новых кристаллических фаз не образуется. Результаты расчета экспериментальных, аддитивных и парциальных кристалличностей приведены в табл. 2. Сравнение X_c с аддитивным значением показывает, что во всех случаях суммарная кристалличность смеси меньше аддитивной величины, т.е. структурное состояние компонента безусловно изменяется в сторону подавления процессов кристаллизации одного или же сразу обоих компонентов.

Таблица 2. Значение степеней кристалличности в смесевых композициях и чистых компонентах

Состав образца	X_c	X_{ad}	$\Delta = X_{ad} - X_c$	X_{PE}^*	X_{PP}^*	X_{PMP}^*
ПЭ	0.51	0.51	0.0	0.51	–	–
ПП	0.52	0.52	0.0	–	0.52	–
ПМП	0.38	0.38	0.0	–	–	0.38
ПЭ : ПМП = 25 : 75	0.42	0.41	-0.01	0.31	–	0.46
ПЭ : ПП = 25 : 75	0.47	0.52	+0.05	0.37	0.50	–
ПЭ : ПП = 50 : 50	0.48	0.51	+0.03	0.59	0.37	–
ПЭ : ПП = 75 : 25	0.48	0.51	+0.03	0.45	0.58	–
ПП : ПМП = 10 : 90	0.34	0.39	+0.05	–	0.43	0.33
ПП : ПМП = 50 : 50	0.41	0.45	+0.04	–	0.41	0.42

Отклонения от аддитивного значения невелики (на 3 - 5%), однако извлечение такого количества материала из кристаллической фазы небезразлично для диффузионно-транспортных процессов в мембранах [3, 5] и, по-видимому, не может не сказаться на способности полых волокон к порообразованию при растяжении.

Сравнивая изменения парциальных кристалличностей компонентов в исследованных смесях, следует иметь в виду, что кристаллизация изученных гомополимеров начинается при различных температурах. Наиболее низкая температура начала кристаллизации у ПЭ, который остается жидким в окружении кристаллитов ПП или ПМП. Если его содержание невелико, происходит резкое ухудшение условий зародышеобразования в процессе формования полых волокон и их кристалличность резко снижается (с 0.51 для волокон из гомополимера до 0.31 - 0.37 для препаратов с содержанием ПЭ 25%). Значительно меньше изменяется X^* компонента с более высокой температурой начала кристаллизации, так как она протекает в присутствии жидкой фазы (расплава) второго компонента. Так, в системе ПЭ : ПП = 75 : 25 величина X^* для ПП такая же или даже несколько выше, чем у исходного компонента. Выпадает из этого ряда лишь образец ПЭ : ПП = 50 : 50, для которого наблюдается инверсия величины X^* .

Для системы ПП : ПМП картина аналогична. ПП кристаллизуется уже в присутствии твердой фазы ПМП, температура начала кристаллизации которого почти на 80°C выше, чем у ПП. Поэтому X_{PP}^* в этих смесях ниже, чем у чистого ПП. Парциальная кристалличность ПМП в присутствии жидкой фазы второго компонента может

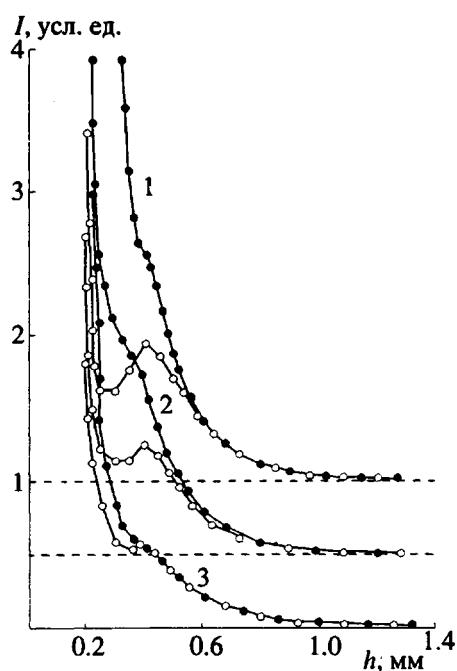


Рис. 1. Профили малоуглового рассеяния полимерными волокнами из бинарных смесей ПЭ : ПП = 75 : 25 (1), 50 : 50 (2) и 25 : 75 (3). I – интенсивность рассеяния, h – высота подъема счетчика.

возрастать (ПЭ : ПМП = 25 : 75; ПП : ПМП = 50 : 50).

Для целей повышения газопроницаемости весьма перспективной может быть система ПЭ : ПМП, где изменения парциальных кристалличностей обоих компонентов благоприятны для повышения коэффициентов проницаемости, так как у ПМП кристаллические области более проницаемы для газов-пенетрантов, чем аморфные [11]. Вместе с тем повышения способности к микрорастескиванию при растяжении полых волокон, сформованных из смесей полиолефинов, ожидать, по-видимому, не приходится, так как во всех изученных композициях величина X_c была ниже, чем у исходных гомополимеров.

На рис. 1, 2 представлены кривые малоуглового рассеяния бинарными смесями ПЭ : ПП; ПЭ : ПМП; ПП : ПМП (экспериментальные данные выражены в абсолютных единицах и приведены к точечной коллимации). На этих рисунках экспериментальные значения (темные точки) соединены линиями и сопоставлены с аддитивными профилями (светлые точки). Аддитивные профили рассчитывали по уравнению

$$I_{\text{ад}}(2\theta) = \phi_1 I_1(2\theta) + \phi_2 I_2(2\theta), \quad (5)$$

где $I_1(2\theta)$ и $I_2(2\theta)$ – интенсивности рассеяния волокнами из исходных компонентов; ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли соответствующих компонентов в данной смеси. Аддитивный профиль соответствует малоугловому рассеянию рентгеновских лучей

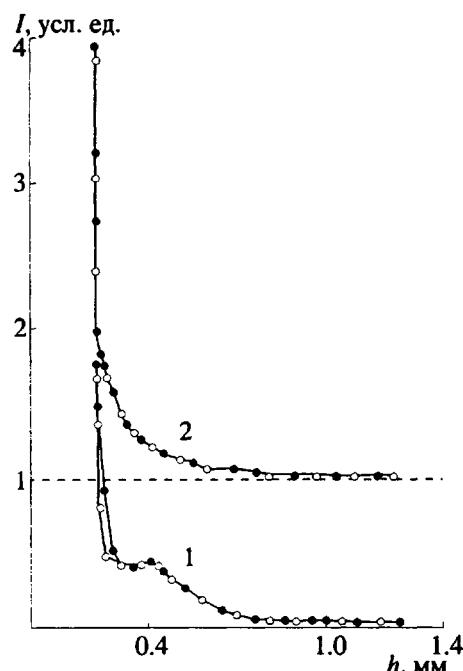


Рис. 2. Профили малоуглового рассеяния полимерными волокнами из бинарных смесей ПЭ : ПМП = 25 : 75 (1) и ПП : ПМП = 50 : 50 (2). I – интенсивность рассеяния, h – высота подъема счетчика.

гипотетическим смесевым образцом, полимерные компоненты которого полностью сохраняют свои структурные особенности. Поскольку характеристики используемой нами малоугловой камеры позволяют анализировать микрообласти гетерогенности, размеры которых находятся в диапазоне от 2 до 80 нм [8], аддитивный профиль отвечает случаю распределения компонентов на более крупном масштабном уровне. В таком случае наблюдаемое на рис. 1 заметное превышение экспериментальными значениями аддитивных в диапазоне углов рассеяния 0.04° - 0.7° можно связать с возникновением в смесевых композициях системы ПЭ – ПП дополнительной гетерогенности с размерами микрообластей в диапазоне от 12 до 80 нм. Практически полное совпадение экспериментальных и аддитивных профилей рассеяния бинарных смесей ПЭ и ПП с ПМП (рис. 2) свидетельствует о малых отклонениях реальной структуры этих смесей от аддитивной модели.

На рис. 3 приведены одновременные функции корреляции $\bar{X}(x)$ волокон из исходных полимеров, рассчитанные из экспериментальных кривых. Видно, что функция корреляции волокна из ПЭ характеризуется четко выраженным максимумом при 16 нм, который соответствует межламеллярной периодичности этого полимера. На функции корреляции ПП тоже заметен слабо выраженный максимум с вершиной при 13 нм. Это позволяет сделать предварительный вывод о реализации сильно дефектной ламеллярной струк-

туры в волокне из полипропилена. Функция корреляции ПМП слабо спадает в зависимости от расстояния, что указывает на наличие в этом полимере значительного количества микрообластей (кристаллитов) крупных (порядка нескольких десятков нанометров) размеров.

Из рис. 4, на котором представлены функции корреляции волокон из бинарных смесей, видно, что на кривых, отвечающих смесям ПЭ-ПП с большим содержанием ПЭ (50 и 75%), отмечается слабо выраженный максимум при 16 нм, соответствующий ламеллярной периодичности ПЭ, а на кривой, отвечающей волокнам из композиции с высоким содержанием ПП (75%), заметен размытый максимум с вершиной в области 13 нм.

Функции корреляции смесей ПЭ и ПП с ПМП отображают слабый спад, наблюдающийся на функциях корреляции волокон из исходных полимеров, свойственный ПМП, на фоне которого заметны максимумы, характерные для ПЭ и ПП соответственно.

Из исходных кривых для чистых компонентов рассчитывали значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности и значения толщины межфазного переходного слоя E (нм). Результаты расчетов приведены в табл. 3. Здесь же представлены аддитивные значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\Delta\rho_{\text{ad}}^2$, рассчитанные для смесевых волокон на основе данных, полученных для волокон из гомополимеров, а также значения больших периодов D (нм), которые найдены из приведенных к точечной коллимации кривых малоуглового рассеяния и расстояния между ламелями 1 (нм), определенные из положений максимумов на функциях корреляции.

Из табл. 3 видно, что во всех смесевых композициях значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности превышают соответствующие аддитивные значения. Максимальные значения превышения отмечаются для композиций на основе ПЭ и ПП – для смесевых волокон, содержащих 75% ПП и 25% ПП, различия достигают ~30%. Этот результат подтверждает предварительные выводы, сделанные на основе со-поставления экспериментальных профилей малоуглового рассеяния, о возникновении дополнительной гетерогенности с размерами микрообластей порядка десятков нанометров, что вероятно при смешении компонентов на уровне аморфных фаз. К такому же выводу приводят результаты изучения смесей максимально близких по химической природе полиолефинов – ПЭВП и ПЭНП [14, 15]. Интересно отметить, что табл. 3 свидетельствует о наличии заметной дополнительной гетерогенности и в бинарных смесях ПЭ и ПП с ПМП. В данном случае различия экспериментальных и аддитивных значений среднего

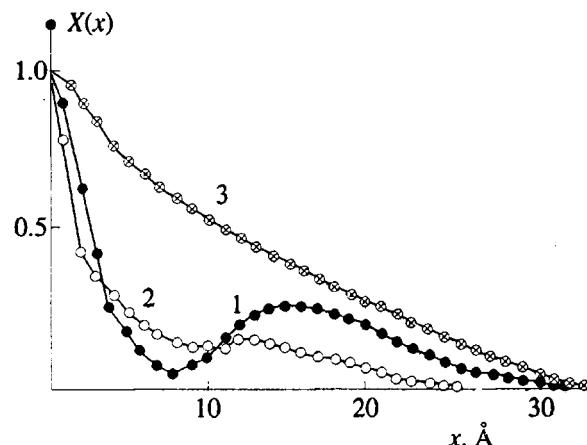


Рис. 3. Функции корреляции волокон из чистых компонентов ПЭ (1), ПП (2) и ПМП (3).

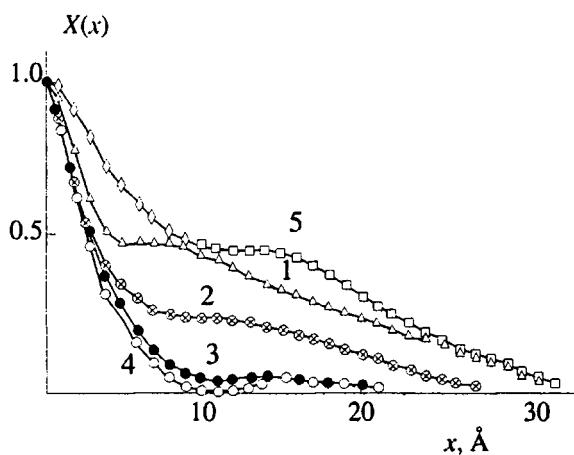


Рис. 4. Функции корреляции волокон из бинарных смесей полиолефинов ПП : ПМП = 50 : 50 (1), ПЭ : ПП = 25 : 75 (2), 75 : 25 (3), 50 : 50 (4) и ПЭ : ПМП = 25 : 75 (5).

квадрата флуктуаций электронной плотности несколько меньше и находятся в диапазоне 10–17%.

Для выяснения природы дополнительной гетерогенности исследуемых бинарных смесевых композиций рассмотрим особенности используемого процесса смешения. Исходные компоненты поступают в экструдер в виде гранулята с размерами частиц порядка нескольких миллиметров. Плавление и последующее дробление этих частиц происходит в основном в зоне пластикации, в которой расплав находится не более одной минуты. В таком случае при коэффициенте взаимодиффузии D компонентов расплава, составляющем 10^{-12} – 10^{-13} см²/с (величина, характерная для расплавов полимеров [16]), зона смешения на границе соприкосновения компонентов распространится на расстояние L , равное

$$L = (Dt)^{1/2} \approx 0.1 \text{ мкм}. \quad (6)$$

Таблица 3. Характеристики микрогетерогенной структуры исследуемых волокон

Состав образцов	$\overline{\Delta\rho^2} \times 10^4$	$\overline{\Delta\rho_{\text{ад}}^2} \times 10^4$	$\Delta, \%$	D	l	E	$\overline{\Delta\rho_{\text{изб}}^2} \times 10^4,$ (моль эл) 2 см $^{-6}$
	(моль эл) 2 см $^{-6}$			нм			
ПЭ	9.79	—	—	21.5	16.0	2.77	—
ПП	3.76	—	—	—	13.0	1.96	—
ПМП	3.21	—	—	—	—	3.72	—
ПЭ : ПМП = 25 : 75	5.40	4.86	10	21.5	14.0	2.88	5.53
ПЭ : ПП = 25 : 75	6.81	5.26	23	21.5	11.0	2.37	0.40
ПЭ : ПП = 50 : 50	8.19	6.78	17	21.5	15.0	2.29	0.50
ПЭ : ПП = 75 : 25	11.78	8.28	30	21.5	14.0	2.11	0.40
ПП : ПМП = 50 : 50	4.79	3.48	17	—	8.0	2.61	4.00

Примечание. $\Delta = (\overline{\Delta\rho^2} - \overline{\Delta\rho_{\text{ад}}^2})100/\overline{\Delta\rho^2}$; D – большой период; l – расстояние между ламелями; E – толщина переходного межфазного слоя.

Следовательно, полного смещения компонентов, даже при условии их полной термодинамической совместимости в этой температурной области, можно ожидать только в том случае, когда в результате пластикации происходит разбиение частичек на капли, не превышающие 0.1 мкм. В противном случае диффузная зона такой толщины будет окаймлять области чистых компонентов.

В нашем случае вид функций корреляции смесевых систем не дает возможности предполагать заметного встраивания молекулярных цепей одного из компонентов в ламели другого. В таком случае можно предположить, что компонент диспергируется на уровне микрочастиц с размерами порядка десятков нанометров, и рассчитать возникающий при этом дополнительный вклад в средний квадрат флюктуации электронной плотности с использованием известного соотношения

$$\overline{\Delta\rho_{\text{изб}}^2} = (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2)^2 \phi_1 \phi_2, \quad (7)$$

где $\bar{\rho}_1$ и $\bar{\rho}_2$ – средние значения электронных плотностей частично кристаллических компонентов смеси, ϕ_1 и ϕ_2 – их объемные доли. Соответствую-

щие значения $\overline{\Delta\rho^2}$ приведены в табл. 3. При их рассмотрении следует учитывать, что они соответствуют нереальной гипотетической ситуации, когда компонент с меньшим содержанием полностью диспергирован в матрице, состоящей из другого компонента. Несмотря на это они позволяют оценить возможность реализации такого типа структур в композициях. Из табл. 3 видно, что в случае смесей ПЭ и ПП с ПМП наблюдаемое превышение экспериментальными значениями аддитивных $\overline{\Delta\rho^2}$ величин почти на порядок меньше вклада, возможного при полном диспергировании компонента с меньшим содержанием.

Это значит, что наблюдаемое превышение может в принципе быть объяснено диспергированием части материала-добавки. Поскольку при таком диспергировании частицы дисперсной фазы ввиду их малых размеров будут аморфизованы [14], наблюдаемое из данных широкоуглового рассеяния снижение степени кристалличности смесевых композиций по сравнению с аддитивными значениями может считаться косвенным подтверждением данного предположения.

В отличие от смесевых композиций ПЭ и ПП с ПМП в смесях системы ПЭ : ПП наблюдаемое в эксперименте превышение аддитивных значений среднего квадрата флюктуации электронной плотности на порядок превышает дополнительный вклад, который мог бы возникнуть при полном диспергировании материала-добавки. Единственным возможным в данном случае объяснением является образование в волокнах из смесей ПЭ : ПП системы микропустот с размерами, не выходящими за пределы размера зоны информации. Использование приведенной выше формулы для расчета избыточного вклада в $\overline{\Delta\rho^2}$ показывает, что наблюдаемые экспериментально различия могут соответствовать наличию 0.1 - 0.5 об. % микропустот.

Таким образом, при формировании волокон из смесей полиолефинов образуются материалы, сохраняющие основные особенности структуры исходных компонентов как на уровне ближней упорядоченности, так и на более крупномасштабном надмолекулярном уровне. Наблюдающаяся избыточная гетерогенность в случае смесей ПЭ и ПП с ПМП обусловлена диспергированием части материала-добавки с образованием его мельчайших аморфизованных включений в матрице второго компонента, а в случае смесей ПЭ с ПП – образованием микропустот размерами порядка

десятков нанометров. Очевидно, что преобладание того или иного механизма определяется физико-химическими свойствами компонентов и технологическими режимами формования смесевых волокон. Это обеспечивает возможность направленной модификации некоторых характеристик мембран в форме полых волокон.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul D.R. // J. Membr. Sci. 1984. V.18. P.75.
2. Huang R.Y.M., Morera A., Notarfonzo R., Xu Y.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. N. 5. P. 1191.
3. Бекман И.Н., Романовский И.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 944.
4. Coikman A.Sh., Kirichenko V.I., Pirogov V.I. // Intern. Symp. on Membranes for the Gas and Vapour Separation. Preprints of presentations. Syzdal, 1989. P. 21.
5. Гойхман А.Ш., Кириченко В.И., Пирогов В.И. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 5. С. 1158.
6. Перепечкин Л.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 959.
7. Андреев В.Г., Гойхман А.Ш., Будницкий Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1662.
8. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982.
9. Ruland W. // Acta Crystallogr. 1961. V.14. N. 5. P. 1180.
10. Vonk C.G. // J. Appl. Cryst. 1973. V. 6. N. 2. P.148.
11. Гойхман А.Ш., Кириченко В.И., Будницкий Г.А., Шейман А.З., Ирклей В.М., Костров Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 334.
12. Гойхман А.Ш., Кириченко В.И., Будницкий Г.А., Короленко М.П., Мацбора Н.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 871.
13. Vonk C.G. // J. Appl.Cryst. 1976. V. 9. N. 3. P. 433.
14. Шеваленко Н.В., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Лебедев Е.В. // Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1990. Вып. 41. С. 22.
15. Secytr V., Hanssler L., Müller U. // Plaste und Kautschuk. 1983. В. 30. N. 6. S. 310.
16. Nishi T., Wang T.T., Hwei T.H. // Macromolecules. 1975. V. 8. N. 2. P. 227.

Supermolecular Structure of Polyolefin Blends

A. Sh. Goikhman*, Yu. P. Gomza*, S. I. Nesin,* and V. G. Andreev**

* Institute of Polymer Fibers, Ul. Magnitogorskaya 1b, Kiev, 253166 Ukraine

** Khimvolokno Industrial and Research Association,

Ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow Region, 141009 Russia

Abstract – Phase composition and structural heterogeneity of fibers made of polyolefin mixtures, polyethylene : polypropylene, polyethylene : poly(4-methyl pentene), and polypropylene : poly(4-methyl pentene), were studied by WAXS and SAXS. It was discovered that the heterogeneity of the polymer blends was higher than the additive heterogeneity of the components. In some cases, e.g., in polyethylene : poly(4-methyl pentene) and polypropylene : poly(4-methyl pentene) blends, the high heterogeneity was due to additional dispersion of the admixed polymer, whereas in other cases (e.g., in polyethylene : polypropylene blends) it could be explained by the formation of microvoids, which made about 0.5% of the polymer volume. Dispersion was accompanied by amorphization of the particles as confirmed by a decrease in the total and partial crystallinities evidenced by X-ray diffraction analysis.