

УДК 541.64:539.2

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1993 г. С. И. Пахомов\*, Г. П. Андрианова\*, В. В. Шилов\*\*,  
А. В. Жиряков\*, Ю. П. Гомза\*\*

\*Московский технологический институт легкой промышленности  
113806 Москва, ул. Осипенко, 33

\*\*Институт химии высокомолекулярных соединений Академии наук Украины  
252160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 23.12.92 г.

Методами рассеяния рентгеновских лучей под большими и малыми углами изучена структура высокодисперсных волокнисто-пористых систем, полученных обработкой высокомолекулярного полиэтилена в ксиоле при 138°C с последующей ориентацией при температурах, исключающих кристаллизацию полимера. Особенности надмолекулярной организации полимерной матрицы ПЭ определяются условиями вытяжки, и для всех образцов характерно наличие развитой системы открытых микропор.

Ранее было показано [1 - 3], 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, равно как и эксплуатационные характеристики получаемых материалов, определяются условиями проведения процесса порообразования. Представляет интерес получение данных о влиянии степени вытяжки образцов, а также температурных режимов обработки растворителем и осадителем на особенности надмолекулярной организации полимерной матрицы и оценка соотношения открытых и закрытых пор в ней. В настоящем исследовании эта задача решалась путем анализа кривых рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами в системах пористый ПЭ-низкомолекулярная жидкость.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве кристаллизующегося полимера выбрали ПЭВП с  $\bar{M}_n = 3 \times 10^6$ . Монолитные неориентированные пленки толщиной 1.0 мм получали прессованием порошка при 175°C и давлении 14 МПа в течение 15 мин с последующим охлаждением расплава со скоростью 25 град/мин. Исходные пленки помещали при 138°C в *o*-ксиол, после чего их переносили в среду ДМФА при 130°C и подвергали одноосному растяжению со скоростью 1.8 м/мин. Вытянутые

закрепленные образцы выдерживали в ДМФА при 130°C, а затем охлаждали в ацетоне при 25°C. 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.

Степень кристалличности образцов определяли из данных рентгеноструктурных исследований по усовершенствованной методике Германса-Вейдингера [4]. Малоугловые исследования выполняли на дифрактометре типа Кратки, снабженном монохроматором полного внутреннего отражения [5]. Дополнительную монохроматизацию излучения медного анода осуществляли с помощью никелевого фильтра. При съемке применяли режим автоматического шагового сканирования сцинтиляционного детектора. Для определения абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния использовали стандартный образец Люполена [6]. Кривые малоуглового рассеяния обрабатывали по программе Фонка [7].

Исследуемые пористые образцы для съемки в равновесии с жидкостями помещали в разборные герметичные капилляры [8]. Съемку пропитанных жидкостями образцов начинали после установления равновесия в системе полимер-низкомолекулярная жидкость. Достижение равновесия контролировали посредством измерения интенсивности рассеяния при фиксированном угле. Равновесие считалось установленным,

если временные изменения интенсивности рассеяния выходили на насыщение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [3] было показано, что формирование высокодисперсной волокнисто-пористой структуры описанным выше способом обуславливает значительное увеличение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния приготовленными образцами. В результате этого на фоне интенсивного диффузного рассеяния микропорами малоугловой максимум, регистрируемый для исходных блочных образцов, совершенно не проявляется. Между тем известно, что, используя пропитку соответствующими образцами веществами с определенной величиной электронной плотности, можно варьировать контраст, обусловленный микропористой структурой [9 - 11]. В настоящей работе данный эффект используется в двух целях: для установления характера микропор (открытые или закрытые) и для выделения рассеяния собственно полимерной матрицей на фоне высокой интенсивности малоуглового рассеяния, обусловленного микропорами. Для пропитки исследуемых образцов использовали дибутилфталат (ДБФ), который практически неискажает периодичность надмолекулярной структуры ПЭ [10].

На рис. 1 приведены кривые малоуглового рассеяния исследуемыми микропористыми системами после пропитки ДБФ. Представленные данные свидетельствуют об уменьшении практически до нулевого уровня контрастности гетерогенной структуры, обусловленной наличием микропор. Последнее указывает на то, что ДБФ, находящийся в равновесии с пористым образцом, имеет доступ практически во все микропоры, включая поры минимальных размеров, т.е. при используемой методике формирования волокнисто-пористой структуры в ПЭ образуется система открытых микропор. Это подтверждают и данные табл. 1, где приведены значения квадрата флюктуации электронной плотности пропитанных образцов и исходной монолитной пленки. Установлено, что величина  $\bar{\rho}^2$  для пропитанных образцов по порядку величин совпадает с  $\bar{\rho}^2$  монолитного образца, а по величине в некоторых случаях даже ниже. Это однозначно свидетельствует о том, что закрытые микропоры в объеме пористого образца практически отсутствуют.

Из кривых малоуглового рассеяния следует, что в результате проведения цикла порообразования происходит изменение периодичности в расположении ламелей: возрастание углового положения максимума указывает на уменьшение

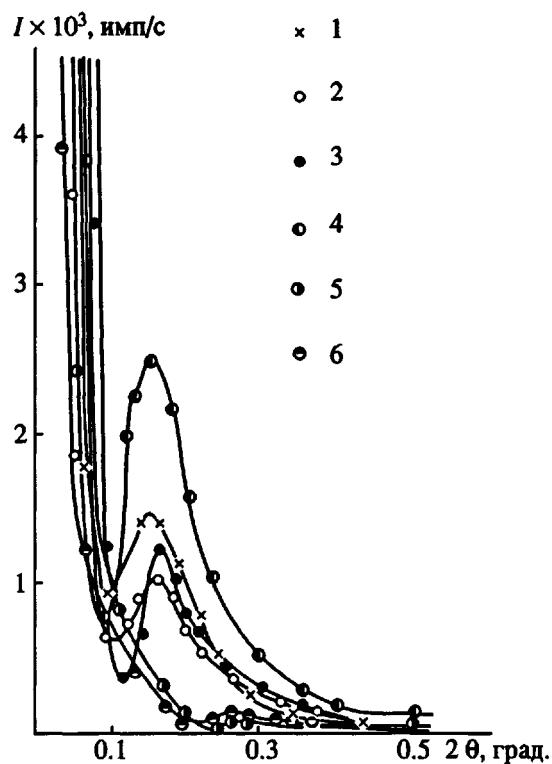


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходной монолитной пленки ПЭ (1) и пропитанными ДБФ пористыми образцами, полученными обработкой о-ксилолом при 138°C в течение 10 мин и ориентированных в ДМФА при 130°C (2 - 4), а также в парах ксиола (5, 6).  $\lambda = 6.7$  (2, 5); 11.4 (3); 16.0 (4) и 11.0 (6).

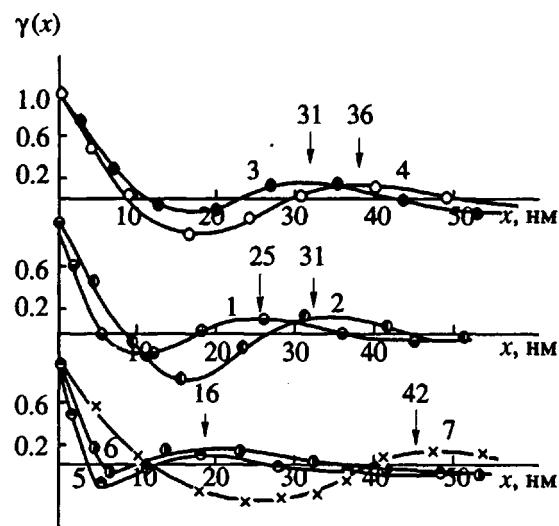


Рис. 2. Одномерные функции корреляции для пористых образцов ПЭ, полученных обработкой о-ксилолом при 138°C в течение 10 мин и ориентированных в ДМФА при 130°C (1 - 4), а также в парах ксиола (5, 6).  $\lambda = 0$  (1); 6.7 (2, 5); 11.4 (3); 16.0 (4) и 11.0 (6); 7 - исходная монолитная пленка ПЭ.

Таблица 1. Характеристики образцов ПЭ

Условия вытяжки	Кратность вытяжки	Степень кристалличности, %	$\bar{r}^2 \times 10^3$ , моль электроны/см <sup>6</sup>
ДМФА 130°C, 1 мин	0	42.3	0.40724
	6.7	32.9	0.78771
	11.4	34.6	0.60819
	16.0	37.9	0.10033
В парах ксиола	6.7	49.6	0.56395
	11.0	50.2	0.32819
Исходный монолитный образец	-	32.5	0.67262

величины большого периода. Соответствующие количественные характеристики получены из одномерных кривых корреляции, представленных на рис. 2. На данном рисунке приведены величины рассеяния, соответствующие положению первого максимума кривых корреляции, т.е. большому периоду надмолекулярной организации ПЭ. Видно, что при переходе от монолитного образца к микропористым максимум функции корреляции смещается в область меньших значений. Следует отметить, что минимальная величина большого периода характерна для систем, подготовленных вытяжкой гелей в парах ксиола, а не зависит от кратности последней. Для образцов, полученных вытяжкой геля в среде ДМФА, максимум функции корреляции сдвигается в сторону больших расстояний в тем большей степени, чем выше кратность вытяжки. В частности, с увеличением степени вытяжки от 0 до 16 корреляционный максимум смещается с 250 до 360 Å.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что надмолекулярная структура ПЭ существенно зависит от условий ориентации системы полимер–растворитель. Судя по значениям степени кристалличности (табл. 1), кристаллизация образцов, вытянутых в парах ксиола, происходит в более благоприятных условиях. В то же время величина большого периода для данных систем почти в 2 раза меньше, чем для образцов, ориентированных в ДМФА.

Полученные данные можно объяснить следующим образом. Как известно, кристаллизация полимера начинается с образования микроскопических зародышей кристаллизации, роста кристаллических ламелей и формирования кристал-

лических образований, характерных для данного полимера. Фазовое разделение системы полимер–растворитель начинается с образования диффузных микрообластей, обогащенных одним из компонентов, и дальнейшим ростом этих областей. Очевидно, при погружении после ориентации в парах ксиола геля ПЭ–ксиола в среду низкокипящего осадителя оба процесса протекают практически одновременно. В результате образуется большое количество микроскопических зародышей кристаллизации, дальнейший рост которых блокируется микрообластями растворителя, возникающими в процессе фазового разделения. В связи с этим невозможно достичь величины большого периода, характерного для монолитной пленки, получаемой кристаллизацией расплава.

В случае исключения процесса кристаллизации, как это происходит при проведении ориентации при 130°C в ДМФА, в среде которого происходит только фазовое разделение по механизму жидкость–жидкость, образуются достаточно крупные области растворителя и полимера, макромолекулы которого ориентированы вдоль оси вытяжки. Увеличение кратности вытяжки приводит как к ускорению процесса фазового разделения, так и к возникновению более ориентированных структур [12]. В результате дальнейшая кристаллизация полимера в среде низкокипящего осадителя происходит в достаточно крупных микрообластях полимера, находящегося в ориентированном состоянии, и дальнейшее развитие кристаллизации приводит к формированию крупных форм надмолекулярной организации полимера.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о перестройке надмолекулярной структуры ПЭ, происходящей при формировании в нем волокнисто-пористой структуры, и позволяют высказать предположения относительно механизма процессов, происходящих при этом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Г.П., Пахомов С.И., Жиряков А.В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 820.
2. Пахомов С.И., Жиряков А.В., Андрианова Г.П. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 62. № 5. С. 1202.
3. Андрианова Г.П., Шилов В.В., Пахомов С.И., Жиряков А.В., Гомза Ю.П., Фелин М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 3. С. 43.
4. Hermans P.H., Weidinger A. // Macromol. Chem. 1961. V. 44/46. No. 3. P. 24.
5. Damashun G., Kley G., Müller J. // J. Acta phys. austriaca. 1963. B. 28. No. 2. S. 233.

6. Kratry O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. No. 1. P. 24.
7. Vonk C.G. FFSAXS Program for the Processing of Smallangle X-ray Scattering Data. Geleen: DSM, 1975. P. 83.
8. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наукова думка, 1982.
9. Селихова В.И., Озерин А.Н., Белов Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 301.
10. 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.
11. Шилов В.В., Андрианова Г.П., Пахомов С.И., Пустовойт М.В., Гомза Ю.П., Фелин М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1238.
12. Малкин А.Я., Папков С.П. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980.

## Specific Features of Structural Organization of Fibrous-Porous Systems Based on High-Molecular-Mass Polyethylene

S. I. Pakhomov\*, G. P. Andrianova\*, V. V. Shilov\*\*, A. V. Zhiryakov\*, Yu. P. Gomza\*

\*Moscow Technological Institute of Light Industry, ul. Osipenko 33, Moscow, 113806 Russia

\*\*Institute of Macromolecular Compounds of Ukrainian Academy of Sciences,  
Kharkovskoe shosse 48, Kiev, 252160 Ukraine

**Abstract** – The structure of highly dispersed fibrous-porous systems prepared via thermal treatment of high-molecular-mass polyethylene in *o*-xylene at 138°C and its further orientation at temperatures excluding polymer crystallization was studied by means of small-angle and wide-angle X-ray scattering techniques. The specific features of supermolecular organization of PE matrix are shown to be controlled by the drawing conditions. All samples studied are characterized by the existence of a well-developed open porous structure.