

УДК 541.64:539.26

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ<sup>1</sup>

© 2005 г. М. В. Шаташвили\*, А. В. Ресовский\*, А. В. Смирнов\*, Б. А. Федоров\*,  
И. С. Курындин\*\*, Г. К. Ельяшевич\*\*

\*Государственный институт точной механики и оптики (Технический университет)  
197101 Санкт-Петербург, Саблинская ул., 7

\*\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 11.05.2004 г.

Принята в печать 18.01.2005 г.

Получены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для пористых пленок ПЭ. Проанализировано влияние степени и скорости деформации при одноосном растяжении в процессе порообразования на распределение по размерам пор. Рассмотрены изменения структуры пористых образцов в зависимости от температуры термофиксации. Показано, что структура образца обладает фрактальными свойствами; установлена связь этих свойств с характером поверхности раздела фаз.

### ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью кристаллизующихся гибкоцепных полимеров является их способность к формированию многообразных элементов надмолекулярной структуры, которая существенно влияет на свойства материалов, получаемых из этих полимеров. Надмолекулярная структура в свою очередь формируется в результате ряда фазовых и структурных трансформаций, которые приводят к появлению структурных элементов разного масштабного уровня, образующих сложную иерархическую организацию. Многоуровневый характер структуры, связанный с цепями и наличие топологических зацеплений обуславливает появление в таких полимерах фрактальных систем различной размерности.

Исследование указанных систем требует привлечения совокупности структурных методов, "настроенных" на различные масштабные уровни. Особую сложность эти исследования приобретают для многофазных систем, например, когда в однофазной системе появляются поры. Объектами в настоящей работе являются пористые

ПЭ-пленки, имеющие ориентированную структуру, рельефную сильно развитую поверхность [1, 2] и содержащие элементы структуры с размерами от десятков нанометров (кристаллиты) до сотен (размеры пор) и тысяч нанометров (образования, формирующие рельеф поверхности [3]).

Пористые ПЭ-пленки были получены в процессе, основанном на экструзии расплава. Процесс состоит из четырех стадий – экструзия, отжиг, одноосное растяжение и термофиксация (рис. 1). Каждая из стадий контролируется определенными параметрами, такими как кратность фильтрной вытяжки, температура отжига, скорость и степень растяжения, температура термофиксации. После первых двух стадий формируются образцы, обладающие жесткоэластическими свойствами [2, 3] – высоким модулем упругости и способностью к большим обратимым упругим деформациям. Именно эти свойства позволяют осуществить на третьей стадии процесса одноосное растяжение жесткоэластических образцов, при котором в образце появляются поры.

Способность к порообразованию определяется структурой образца, формирующейся при кристаллизации и отжиге, и представляет собой систему крупных кристаллических ламелей, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно направлению ориентации. При

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-32290 и 04-03-32229).

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

раздвижении этих ламелей под действием одноосного растяжения между ними возникают разрывы сплошности – поры. Образующаяся пористая структура фиксируется выдерживанием образца в течение определенного времени при повышенных температурах (последняя – четвертая – стадия процесса) для снятия внутренних напряжений, возникающих при деформации.

Число и размеры пор зависят от параметров процесса на каждой его стадии. При определенных значениях этих параметров в результате увеличения числа пор и их слияния в образцах появляются сквозные каналы, соединяющие обе поверхности пленки и обеспечивающие протекание жидкости через образец, который становится мембраной, проницаемой для жидкости [1].

Ранее было изучено влияние фильерной вытяжки и температуры отжига на характеристики кристаллической и пористой структуры образцов [1, 2]. В настоящей работе ставилась задача исследовать влияние параметров процесса на стадиях порообразования (скорости и степени растяжения на третьей стадии и температуры фиксации на четвертой) на пористую структуру образцов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты и методы исследования*

Микропористые пленки получали из линейного ПЭНД с  $M_w = 1.4 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 6–8$  и температурой плавления 132°C. Толщина пленок 10–15 мкм. Пленки содержали сквозные каналы с размерами 0.05–0.45 мкм, общая пористость образцов 40%. Как было показано ранее [2, 3] методами атомной силовой и электронной микроскопии, пористые пленки, полученные данным методом, имеют рельефную поверхность, причем масштаб рельефа зависит от степени ориентации пленок и составляет величину порядка 0.2–0.8 мкм.

Распределение по размерам сквозных каналов определяли методом фильтрационной порометрии по зависимости скорости протекания не смачивающей мембрану жидкости от давления [1, 4].

Структуру образцов характеризовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Съемку проводили на блочной камере “Kratky” с использованием  $\text{Cu}K\alpha$ -излучения с длиной волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ . Детектором квантов служил фотоэлектронный умножитель. Процесс получения кри-

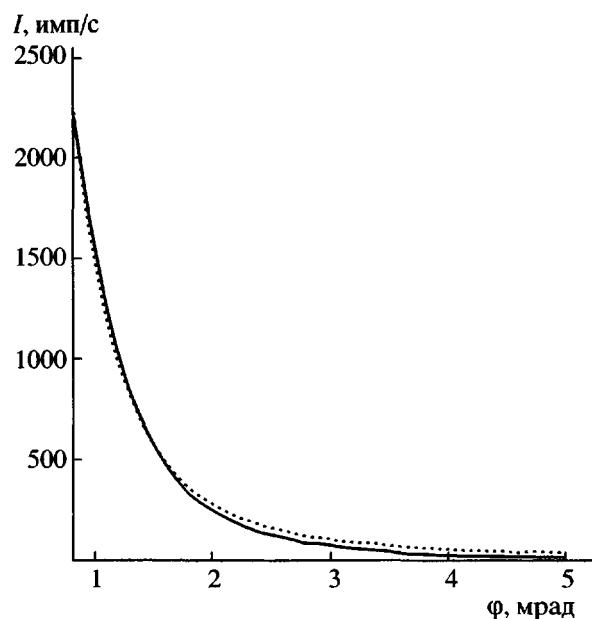


Рис. 1. Индикаторы рентгеновского рассеяния ПЭ-мембран при двух взаимно перпендикулярных положениях образца относительно первичного пучка (коллимационной щели). Скорость растяжения  $v = 800\%/\text{мин}$ , степень растяжения  $\varepsilon = 200\%$ , температура фиксации  $T_\Phi = 115^\circ\text{C}$ .

вых рассеяния был автоматизирован с помощью устройства сопряжения и программного обеспечения [5]. Юстировку рентгеновской камеры и первичную обработку результатов эксперимента проводили по методике [6]. Коэффициент поглощения образца определяли при посредстве устройства “движущаяся щель” [7]. Во все представленные ниже экспериментальные индикаторы рассеяния вносили коллимационные поправки на длину первичной щели и щели детектора. Использовали программу, основанную на применении сплайн-интерполяции при решении обратной коллимационной задачи [8, 9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пористые образцы представляют собой двухфазные системы, характеризующиеся высокими значениями удельной поверхности, которая формируется как стенками пор, так и рельефом поверхности образца. Сложный многоуровневый характер надмолекулярной и пористой структуры, содержащей структурные элементы в широком диапазоне размеров, приводит к появлению сильного диффузного рассеяния (как оптического, так и рентгеновского), которое не позволяет

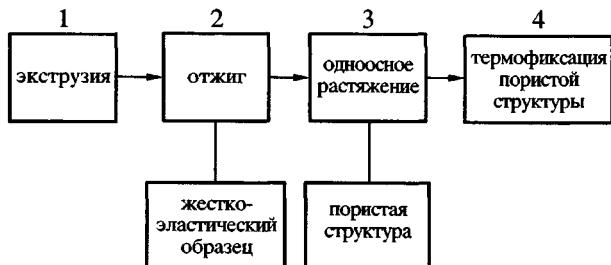


Рис. 2. Схема процесса получения пористых ПЭ-пленок.

наблюдать дискретные малоугловые рефлексы в картине рассеяния, даваемой пористыми образцами. В данной работе измерены индикатрисы диффузного рассеяния для образцов, условия получения которых варьируются на стадии порообразования.

Измеряемые значения интенсивности  $I(q)$  ( $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\phi}{2}$ ,  $\phi$  – угол рассеяния) являются результатом рассеяния от всех имеющихся в образце границ полимер–воздух, связанных со всеми видами пор (поверхностные, замкнутые, сквозные). Для интерпретации полученных индикатрис рассеяния использовали следующие качественные соображения, основанные на общей теории рентгеновского малоуглового диффузного рассеяния. Рассмотрим два крайних случая. Если размеры пор велики по сравнению с характеристическими размерами  $d$ , определяемыми углом рассеяния  $\phi$  в соответствии с формулой Брэгга  $2d \sin(\phi/2) = k\lambda$ , то индикатриса рассеяния  $I(q)$  не “чувствительна” к размеру пор, и рассеяние происходит в основном на границе раздела пора–вещество. Интенсивность рассеяния в этом случае определяется площадью поверхности раздела “фаз” и, согласно закону Порода [10], подчиняется зависимости  $I(q) \sim \frac{1}{q^4}$ . С другой стороны, если размеры пор за-

метно меньше характеристических, то рассеивающий объект представляется достаточно однородным, и индикатриса рассеяния  $I(q)$  в соответствующей области углов испытывает небольшой спад по сравнению с зависимостью, определяемой законом Порода.

Для исследуемых в настоящей работе пористых образцов ситуация далека от обоих крайних случаев, однако изложенные соображения позво-

ляют качественно объяснить тенденции в поведении индикатрис рассеяния.

Индикатрисы рассеяния регистрировали в интервале углов 0.3–8.0 мрад, что соответствует брэгговским размерам 2000–200 Å. Следует отметить, что исследуемые пленочные ПЭ-мембранны являются анизотропными объектами, поэтому рассеяние вдоль и поперек оси ориентации может быть различным. Однако полученные нами рентгеновские данные при разной ориентации образца в пучке свидетельствуют о том, что анизотропия слабо влияет на профили кривых рассеяния, поэтому при анализе индикатрис рассеяния она не учитывалась. В качестве примера на рис. 1 представлены индикатрисы рассеяния при двух взаимно перпендикулярных положениях образца относительно первичного пучка (коллимационной щели). Как видно, приведенные кривые лишь незначительно различаются.

#### *Влияние скорости и степени растяжения на стадии порообразования на структуру пористых пленок*

Исследовали образцы ПЭ-мембранны, полученных при варьировании степени и скорости растяжения отожженной пленки, которая была сформирована на первых двух стадиях процесса – экструзии и отжига (рис. 2). Для всех проанализированных пленок условия на этих стадиях были одинаковыми.

Для определения влияния степени растяжения  $\epsilon$  на картину рассеяния были исследованы образцы пленок, вытянутых до значений  $\epsilon = 50, 100$  и  $220\%$  при одинаковой скорости растяжения  $400\%/\text{мин}$ . Температура фиксации  $T_f = 115^\circ\text{C}$ .

На рис. 3 представлены индикатрисы рассеяния для указанных образцов в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что по мере увеличения степени растяжения повышается наклон кривой рассеяния. Для структурного анализа этих кривых рассмотрим данные фильтрационной порометрии по распределению сквозных пор по размеру при различных степенях растяжения (рис. 4). Как следует из рисунка, при степенях растяжения 100 и 220% наиболее вероятный размер сквозных пор, определяемый максимумом функции распределения, приблизительно одинаков, т.е. не зависит от степени растяжения. В то же время с увеличением степени растяжения возникают сквозные поры существенно больших размеров ( $d$  – диа-

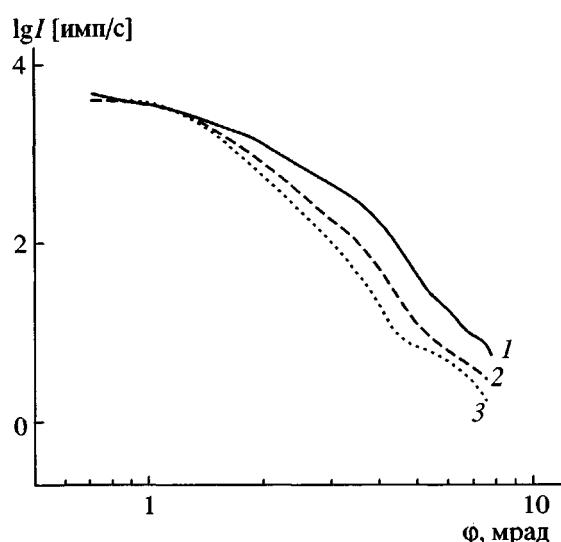


Рис. 3. Индикатрисы рассеяния для мембран, полученных при степенях растяжения 50 (1), 100 (2) и 220% (3).

метр пор), и, как можно оценить из рис. 4, их относительный вклад в общее число пор заметно возрастает с увеличением степени растяжения. Так, в образцах, вытянутых до степени растяжения 100%, доля пор с размерами  $d > 2500 \text{ \AA}$  равна 11%, в то время как соответствующая величина при  $\epsilon = 220\%$  составляет уже 27%. Важно отметить, что заметный рост числа больших пор приводит к существенному увеличению площади  $S$  раздела пора–вещество ( $S \sim d^2$ ), и, так как рассеяние именно на этих порах подчиняется закону Порода ( $I(q) \sim \frac{1}{q^4}$ ), вся индикатриса рассеяния с увеличением степени растяжения должна все более приближаться к зависимости  $I(q) \sim \frac{1}{q^4}$ .

Возвращаясь к рис. 3, заметим, что для образцов с максимальной степенью растяжения  $\epsilon = 220\%$  падение интенсивности рассеяния в области углов от  $\sim 1.15$  до  $\sim 4.5$  мрад грубо аппроксимируется в логарифмических координатах линейной зависимостью и подчиняется закону  $I(q) \sim \frac{1}{q^{4.2}}$ . Такой

вид индикатрисы свидетельствует о том, что рассеяние действительно приблизительно описывается законом Порода.

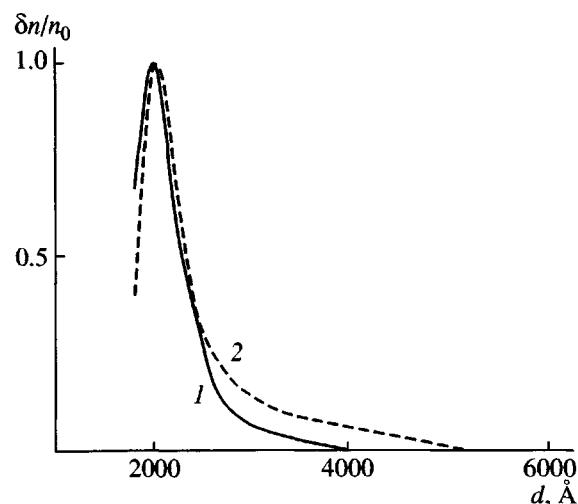


Рис. 4. Распределение по размерам сквозных пор для мембран, полученных при степенях растяжения 100 (1) и 220% (2); значения числа пор данного размера б/п представлены по отношению к значению этой величины в максимуме кривой распределения  $n_0$ .

С помощью метода рентгеновского малоуглового рассеяния в ряде случаев можно проводить оценку распределения пор по размерам. Для определения размеров рассеивающих элементов используют график Гинье [11], т.е. график зависимости  $\lg I(q)$  от  $q^2$ , который позволяет найти размер рассеивающих элементов по наклону линейного участка. Если система характеризуется распределением по размерам (в нашем случае по размерам пор), то метод может быть использован тогда, когда, во-первых, размеры пор тесно группируются вокруг нескольких средних значений (не более двух–трех), заметно отличающихся друг от друга, и, во-вторых, можно пренебречь интерференционными эффектами при рассеянии различными порами (разбавленная система). В таком случае график Гинье может обнаруживать два–три сравнительно линейных участка. Следует, однако, отметить, что непосредственное определение размеров пор по наклону этих участков или при использовании известного “метода касательных” не только способно сильно исказить определяемые размеры пор, но и вызывает принципиальные сомнения, поскольку при этом а priori предполагается, что указанная выше модель распределения пор имеет место.

Графики Гинье, построенные по кривым рассеяния для мембран, полученных при трех упомянутых степенях растяжения (рис. 3), пред-

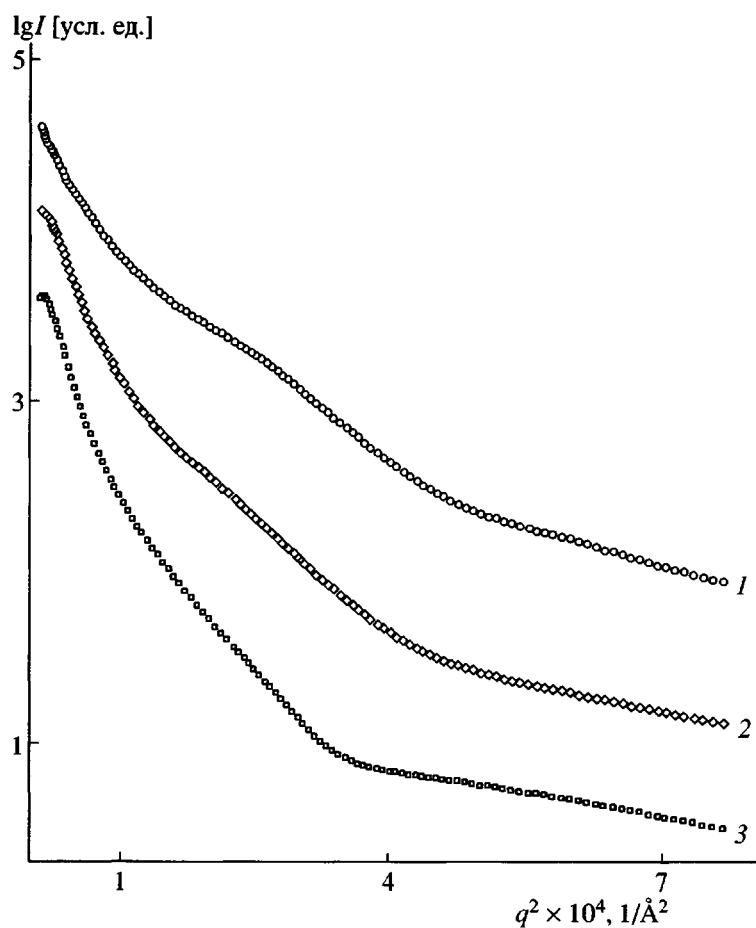


Рис. 5. Графики Гинье для мембран, полученных при степенях растяжения 50 (1), 100 (2) и 220% (3).

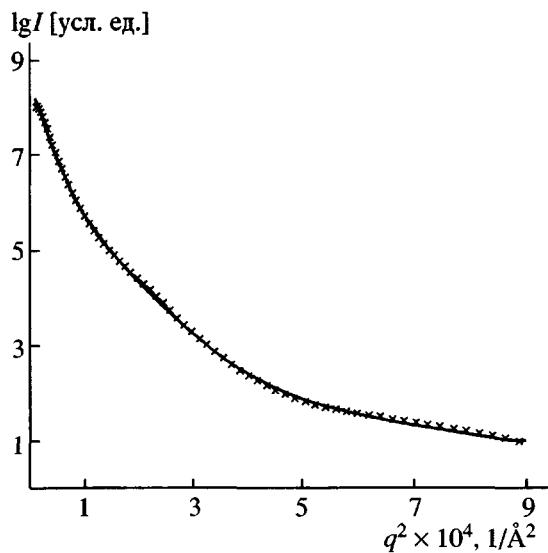
ставлены на рис. 5. Как видно, на всех графиках наблюдаются три более или менее прямолинейных участка. Для ответа на вопрос, применима ли указанная модель для описания исследуемых мембран, а также (если модель применима) для определения ее структурных параметров был использован существенно более строгий, чем “метод касательных”, способ анализа этих кривых. Мы исходили из того, что если модель справедлива, то интенсивность рассеяния может быть представлена в виде

$$I_{theory}(q) = Ae^{-\frac{R_1^2}{3}q^2} + Be^{-\frac{R_2^2}{3}q^2} + Ce^{-\frac{R_3^2}{3}q^2},$$

где  $A, B, C, R_1, R_2, R_3$  – параметры системы. Если  $I(q_i)$  – экспериментальная кривая ( $i = 1 \dots N$ ), имеющая в координатах Гинье три сравнительно линейных участка, то при минимизации функции

$$\sum_{i=1}^N \left[ 1 - \frac{I_{theory}(q_i)}{I(q_i)} \right]^2 \quad (1)$$

по шести указанным параметрам мы можем, определив эти параметры, оценить в координатах Гинье совпадение теоретической и экспериментальной кривых рассеяния. Если это совпадение удовлетворительное, то можно утверждать, что рассматриваемая модель распределения пор применима для исследуемой системы и полученные параметры дают ее структурную характеристику. В данном случае параметры  $R_1, R_2, R_3$  представляют собой электронные радиусы инерции пор трех различных групп, а параметры  $A, B, C$  характеризуют относительный вклад каждой из этих групп в суммарную интенсивность рассеяния. Так как интенсивность рассеяния каждой частицы (поры) пропорциональна квадрату ее объема, можно считать, что  $A = aR_1^6, B = bR_2^6, C = cR_3^6$  где  $a, b, c$  определяют относительное число пор каждой группы.

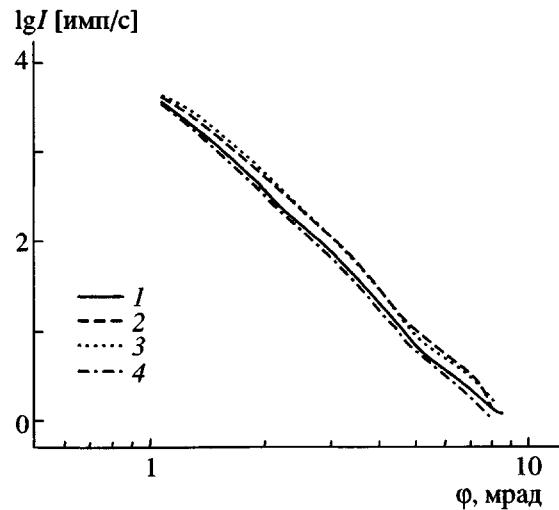


**Рис. 6.** Сравнение в координатах Гинье экспериментальной индикаторы рассеяния мембраны, полученной при степени растяжения 220% (точки), с теоретической кривой, рассчитанной, как описано в тексте (сплошная линия).

Разумеется, предложенный метод способен дать лишь приближенную оценку указанных параметров, поскольку теоретическая интенсивность рассеяния не учитывает интерференционный вклад от различных пор. Однако, если поры данных размеров распределены в образце случайнным образом, то интерференционным членом можно пренебречь.

Рассмотренная процедура была применена для анализа кривых рассеяния, представленных на рис. 5. Оказалось, что полученная путем минимизации функции (1) теоретическая кривая хорошо совпадает с экспериментальной кривой рассеяния мембранами только при высокой степени их растяжения (220%) (рис. 6); при других степенях растяжения совпадение заметно хуже. Следует отметить, что результат данной процедуры как по качеству описания экспериментальных кривых, так и по найденным параметрам не зависит от начальных приближений шести параметров, которые изменялись в широких пределах.

Исходя из указанного совпадения кривых и полученных при минимизации функции (1) параметров, можно заключить, что для мембран, сформированных при высокой степени растяжения, радиусы инерции пор группируются вокруг средних значений  $R_1 \approx 400 \text{ \AA}$ ,  $R_2 \approx 200 \text{ \AA}$ ,  $R_3 \approx 70 \text{ \AA}$ , что соответствует  $d = 1300, 600$  и  $200 \text{ \AA}$ . Доли этих пор

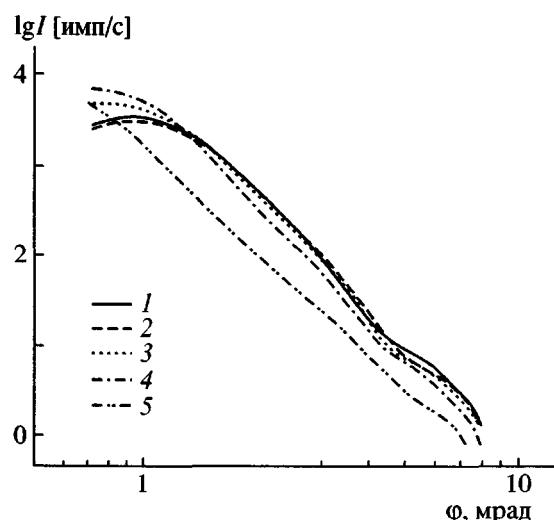


**Рис. 7.** Индикаторы рентгеновского рассеяния для мембран, полученных при скоростях растяжения 200 (1), 600 (2), 800 (3) и 1600%/мин (4).

распределяются в соотношении 1 : 8 : 50, т.е. на каждую крупную пору приходится 8 средних и 50 мелких пор.

Отметим, что данное распределение по размерам пор может не коррелировать с распределением 2, представленным на рис. 4, так как фильтрационная порометрия учитывает лишь сквозные поры, а рентгеновское рассеяние имеет место на всех порах: сквозных, открытых к поверхности и замкнутых. Вместе с тем рентгеновское рассеяние дает информацию о наличии пор данных размеров в структуре образца, а фильтрационная порометрия такой информации не дает, так как не всегда фиксирует присутствие сквозных каналов в этой области размеров (даже если они там имеются).

На рис. 7 представлены индикаторы рассеяния для пористых образцов, полученных при скоростях растяжения  $v$  от 200 до 1600%/мин. Степень растяжения  $\epsilon$  для всех образцов составляла 200%,  $T_\Phi = 115^\circ\text{C}$ . Как видно на рисунке, при увеличении скорости растяжения кривые рассеяния для мембран меняются немонотонно: при малых и больших скоростях они имеют более крутой спад по сравнению с индикаторами, отвечающими средним скоростям растяжения ( $v = 600\text{%/мин}$ ). Ранее было обнаружено [1], что процесс порообразования осуществляется в определенном интервале скоростей деформирования, поскольку при очень медленном растяжении имеет место ориентаци-



**Рис. 8.** Индикатрисы рентгеновского рассеяния для мембран, полученных при температурах термофиксации 105 (1), 110 (2), 115 (3), 125 (4) и 131°C (5).

онное упрочнение с переходом через “шейку”, а при больших скоростях деформации с процессом порообразования конкурируют разрушение кристаллитов и разрыв соединяющих их цепей. Таким образом, существует интервал скоростей растяжения, оптимальный для проведения процесса порообразования. Об этом свидетельствует наличие максимума при  $v = 500\%/\text{мин}$  на кривой зависимости проницаемости, определяемой как величина потока жидкости через мембрану, от скорости растяжения. Этот эффект также отражается на ходе кривых малоуглового рассеяния.

#### *Влияние температуры термофиксации на кривые рассеяния*

Получены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния от ПЭ-мембран, пористая структура которых фиксировалась при различных  $T_f$ . Температура термофиксации является важным параметром, который определяет термодеформационную стабильность пористых образцов [12]. Процесс релаксации внутренних напряжений при термофиксации сопровождается определенными изменениями структуры в направлении ее приближения к равновесному состоянию. Естественно, что чем выше  $T_f$ , тем более существенными будут изменения структуры, так как при увеличении температуры возрастает подвижность цепей, обеспечивающая возможность структурных перестроек.

На рис. 8 представлены пять кривых рассеяния для пористых образцов, растянутых на стадии порообразования до  $\varepsilon = 200\%$  со скоростью  $v = 400\%/\text{мин}$  и зафиксированных при  $T_f = 105-131^\circ\text{C}$ . Видно, что четыре из этих кривых, относящиеся к образцам с более низкой температурой фиксации, практически совпадают, в то время как индикатриса рассеяния для образца, полученного при  $T_f = 131^\circ\text{C}$ , от них резко отличается. Следует отметить, что эта температура является максимальной среди возможных для данных ПЭ-мембран температур фиксации, поскольку она очень близка к их температуре плавления ( $132^\circ\text{C}$ ). Последнее и приводит к наиболее существенному изменению структуры данного образца по сравнению с остальными, зафиксированными при более низких  $T_f$ .

Как видно на рис. 8, указанная кривая рассеяния практически линейна в логарифмических координатах в широкой области падения интенсивности рассеяния, охватывающей 3.5 порядка. Как следует из теории малоуглового рентгеновского рассеяния [13], подобный ход кривой свидетельствует о наличии фрактальных свойств у рассеивающего образца, причем рассеивающий объект можно считать фрактальным, если падение интенсивности составляет не менее 1.5–2 порядков. Наклон  $k = \frac{\Delta(\lg I)}{\Delta(\lg q)}$  линейного участка указанной зависимости непосредственно определяет фрактальную размерность  $D$  [13]:

$$D = 6 - k$$

На основе только рентгеновских данных трудно заключить, какие особенности структуры образца определяют ее фрактальный характер: это может быть либо “объемный фрактал” (при котором распределение пор по объему образца подчиняется на разных масштабах одной и той же закономерности), либо “поверхностный фрактал” (“шероховатость” поверхности раздела фаз на разных масштабах имеет одну и ту же величину).

Если принять, что наблюдаемая фрактальность относится к свойствам поверхности раздела фаз в исследуемом образце, то можно оценить степень ее “шероховатости” (масштаб рельефа поверхности), которая определяется величиной фрактальной размерности  $D$ . Как известно, эта величина может меняться в интервале  $D = 2-3$ ,

причем  $D = 2$  относится к случаю классической геометрии (поверхность абсолютно гладкая), а  $D = 3$  относится к “абсолютно шероховатой” поверхности. Из оценки наклона линейного участка кривой рассеяния образца, полученного при  $T_f = 131^\circ\text{C}$ , следует, что  $D = 2.1$ . Этот результат (разумеется, в предположении, что фрактальность связана со свойствами поверхности) свидетельствует о том, что поверхность пор образца после термофиксации при температуре, весьма близкой к температуре плавления, обладает высокой степенью гладкости в интервале характеристических размеров 400–1000 Å. При высокой температуре термофиксации происходит совершенствование складчатой поверхности кристаллитов, что, по-видимому, и приводит к увеличению гладкости поверхности раздела фаз.

Кривые рассеяния для образцов, зафиксированных при более низкой температуре, свидетельствуют о том, что эти образцы не обладают фрактальными свойствами. Данный факт может быть связан с тем, что при более низких  $T_f$  формирование фрактальной структуры образца не завершается по кинетическим причинам (из-за недостаточной подвижности цепей).

Таким образом, проведенные исследования позволили получить более детальные сведения о структуре пористых образцов и оценить влияние на эту структуру условий ее формирования. В настоящей работе впервые обнаружены фрактальные свойства пористых образцов и рассмотрена связь указанных свойств с характером поверхности раздела фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
2. Raab M., Scudla J., Kozlov A.G., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 2. P. 214.
3. Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu. // Polym. Adv. Technol. 2002. V. 13. № 10–12. P. 725.
4. Кестинг Р.В. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991.
5. Мельничук А.П., Волков С.А., Смирнов А.В., Поживилко К.С., Зинчик А.А., Стафеев С.К., Федоров Б.А. // Изв. вузов. Приборостроение. 1998. Т. 41. № 6. С. 50.
6. Мельничук А.П., Прищепенок О.Б., Смирнов А.В., Федоров А.Б. // Изв. вузов. Приборостроение. 2002. Т. 40. № 7. С. 48.
7. Stabinger H., Kratky O. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 6. S. 1655.
8. Schelten J., Hossfeld F. // J. Appl. Cryst. 1971. V. 4. № 3. P. 210.
9. Greville T.N.E. Theory and Applications of Spline Functions. London: Acad. Press, 1969.
10. Porod G. // Kolloid-Z. 1951. B. 124. S. 83.
11. Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays. New York: Wiley, 1955.
12. Курындин И.С., Сидорович А.В., Ельяшевич А.М., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 6. С. 1054.
13. Bale H.D., Schmidt P.W. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 596.

## A Small-Angle X-ray Scattering Study on the Structure of Porous Polyethylene Films

M. V. Shatashvili\*, A. V. Resovskii\*, A. V. Smirnov\*, B. A. Fedorov\*,  
I. S. Kuryndin\*\*, and G. K. El'yashevich\*\*

\*State Institute of Fine Mechanics and Optics (Technical University),  
ul. Sablinskaya 7, St. Petersburg, 197101 Russia

\*\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Abstract**—Small-angle X-ray scattering curves were obtained for porous polyethylene films. The effect of the degree and rate of deformation on the pore size distribution was analyzed for the case of uniaxial extension during pore formation. Changes in the structure of porous samples depending on the thermal fixation temperature were considered. It was shown that the sample structure possesses fractal properties; correlation of these properties with the nature of the interface was established.