

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИОЛЕФИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

<sup>1</sup>Е.С. Трофимчук\*, <sup>1</sup>А.В. Ефимов, <sup>2</sup>Л.Н. Никитин, <sup>1</sup>Н.И. Никонорова,  
<sup>1</sup>А.Л. Волынский, <sup>2</sup>А.Р. Хохлов, <sup>1</sup>Н.Ф. Бакеев

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*elena\_trofimchuk@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2013 г.

Исследованы особенности одноосного деформирования частично кристаллических полиолефинов на примере полиэтилена высокой плотности и изотактического полипропилена в среде диоксида углерода при температурах 35–75 °С и давлениях 0,1–30 МПа. Показано, что начиная с давления 4–5 МПа в полимерных пленках происходит формирование нанопористой структуры по механизму делокализованного крейзинга с диаметром пор 3–7 нм. Величина приращения объема пор зависит от параметров среды (давления, температуры, плотности) и степени деформации полимера и может достигать 30–70 %. Наиболее эффективное порообразование по механизму крейзинга происходит, когда CO<sub>2</sub> находится в сверхкритическом состоянии при температуре, близкой к критической (35 °С), и давлениях 10–30 МПа и его плотность приближается к плотности жидкости.

К л ю ч е в ы е с л о в а: крейзинг, сверхкритический диоксид углерода, нанопористая структура, полиэтилен, полипропилен.

### ВВЕДЕНИЕ

По масштабу промышленного производства полиолефины — преимущественно полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) — не имеют себе равных среди термопластичных материалов. Благодаря сочетанию достаточно высокого модуля упругости и эластичности, водонепроницаемости и химической инертности, а также тому, что они легко поддаются переработке, полиолефины находят применение в самых различных областях. В частности, пористые материалы на основе ПЭ и ПП оказываются востребованными в качестве изоляционных, мембранных, медицинских материалов.

Существует достаточно много способов получения пористых ПЭ и ПП [1] с порами различного диаметра: спекание порошков или сплавление волокон (нетканые материалы) [2], вспенивание [3], травление треков [4], растяжение [5]. Материалы, полученные сплавлением, обычно имеют поры микронного уровня дисперсности с очень широким распределением по размерам. Другие упомянутые методы позволяют получать поры меньшего диаметра. Вспенивание — достаточно универсальный способ формирования в полимерах пористой структуры. В качестве вспенивающих агентов используют порофоры [6, 7] — вещества, которые образуют поры в результате химической реакции разложения и выхода газооб-

разных продуктов из полимерной матрицы или за счет какого-либо физического процесса, например, испарения жидкости.

В последнее время наиболее интенсивно развивается метод вспенивания полимеров в среде сверхкритического (СК) диоксида углерода [8—11]. Это связано с большим интересом к так называемым «зеленым» технологиям и достаточно высокой растворимостью СК-СО<sub>2</sub> практически во всех полимерах. Показано, что, изменяя температуру и давление насыщения, скорость декомпрессии, а также используя различные соразтворители, можно в достаточно широких пределах изменять параметры пористой структуры (диаметр пор и количество пор в единичном объеме) [8, 9]. Однако вспенивание высококристаллических полимеров типа изотактического ПП необходимо проводить в строго контролируемых условиях при определенной температуре (около температуры плавления) [9—11].

Другой широко используемый метод создания пористой структуры — основное растяжение — требует применения пленок с особой высококристаллической упорядоченной структурой типа «жесткого эластика» [12]. Более универсальным способом формирования нанопористой структуры в различных аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимерных пленках и волокнах является крейзинг в жидких адсорбционно-активных средах. Крейзинг — это один из механизмов пластической деформации полимеров, происходящий при одновременном действии одноосного растягивающего напряжения и среды [13—15]. В результате этого полимер приобретает специфическую ориентированную фибриллярно-пористую структуру нанометрового уровня дисперсности. Известно, что некоторые жидкие среды, способные снижать поверхностную энергию полимера (например, спирты, углеводороды, амины и др.), облегчают формирование подобной структуры [15]. Однако их использование ограничено из-за токсичности, пожаро- и взрывоопасности.

В настоящей работе особенность диоксида углерода в сверхкритическом состоянии сочетать свойства жидкости (растворяющая способность) и газа (низкое значение поверхностного натяжения, отсутствие капиллярных явлений) использовали для проведения экологически безопасного процесса крейзинга. Ранее было показано [16—18], что этот процесс возможен для частично кристаллических пленок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и изотактического ПП. Установлено, что одноосная деформация этих полимеров в среде СК-СО<sub>2</sub> при давлении 10 МПа и температуре 35 °С происходит однородно без образования шейки и сопровождается интенсивным порообразованием. Было выдвинуто предположение, что формирование подобной пористой структуры связано с образованием системы крейзов, локализованных преимущественно в межламеллярных областях, по механизму так называемого делокализованного крейзинга. Подобный метод позволил получить мембраны с параметрами, близкими тем, которые обычно характерны для полиолефинов, деформированных по механизму крейзинга в жидких средах. А именно, объемная пористость достигала 30—40 % об., а средний эффективный диаметр пор составлял в зависимости от степени деформации 3—9 нм. Использование метода малоуглового рентгеновского рассеяния позволило установить, что средний диаметр фибрилл, соединяющих стенки крейзов, мало изменяется с ростом степени деформации и составляет ~10 нм.

Цель данной работы — развитие предложенного нового подхода к созданию пористости в кристаллических полиолефинах; изучение влияния условий одноосного растяжения (давления, температуры и плотности СК-СО<sub>2</sub>, степени деформации полимера) на параметры и эволюцию возникающей пористой структуры в пленках полиэтилена высокой плотности и изотактического полипропилена.

Данное исследование позволит определить условия возникновения пористой структуры и установить зависимость «активности» СК-среды как крейзующего агента от ее физико-химических параметров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали промышленные пленки изотактического полипропилена ( $M_w = 3 \cdot 10^5$ , толщина 120—140 мкм) и полиэтилена высокой плотности ( $M_w = 2 \cdot 10^5$ , толщина 75 мкм, температура плавления 130 °С, степень кристалличности 70 %), полученные формованием из расплава методом экструзии. Предварительно исходные пленки ПП отжигали при 140 °С в течение 3 ч. После отжига пленки имели температуру плавления 165 °С и степень кристалличности 65 %. Для проведения исследований из исходных пленок были приготовлены образцы в виде стандартных двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 20 мм.

Одноосное деформирование полимерных пленок осуществляли в вытяжном устройстве высокого давления, совместно разработанном ИНЭОС и химическим факультетом МГУ. Схема установки и ее описание даны в работе [18]. Ячейку высокого давления перед каждым экспериментом с новым образцом термостатировали в течение 30 мин при температуре эксперимента. Затем заполняли ячейку  $CO_2$  (х.ч.), доводили давление в ячейке до определенного значения и термостатировали еще 10 мин. Рабочую температуру изменяли от 35 до 75 °С, давление  $CO_2$  варьировали от 0,1 до 30 МПа. Далее образец растягивали до необходимой степени деформации 50—400 %. Скорость растяжения составляла 25 %/мин. Удаление  $CO_2$  из объема полимеров осуществляли путем его выпуска из устройства через кран на ячейке с последующим выдерживанием образцов при атмосферном давлении в течение 48 ч.

Эффективную объемную пористость ( $W$ ) и приращение объема образца за счет образования пор ( $\Delta V/V_0$ ) в полимерных образцах оценивали в изометрических условиях по изменению их геометрических размеров после деформации в среде  $CO_2$ :

$$W = 100 \% \cdot (V - V_0)/V,$$
$$\Delta V/V_0 = (V - V_0)/V_0,$$

где  $V_0$  — начальный объем полимера;  $V$  — конечный объем полимера.

Измерения проводили при атмосферном давлении после извлечения пленок из ячейки, в которой проводили растяжение полимеров, при этом образцы оставались в растягивающем устройстве в напряженном состоянии. Толщину пленок измеряли с помощью оптиметра УЗВ-2 с точностью до 0,001 мм; линейные размеры определяли на проекторе (увеличение в 8 раз) с точностью до 0,01 мм.

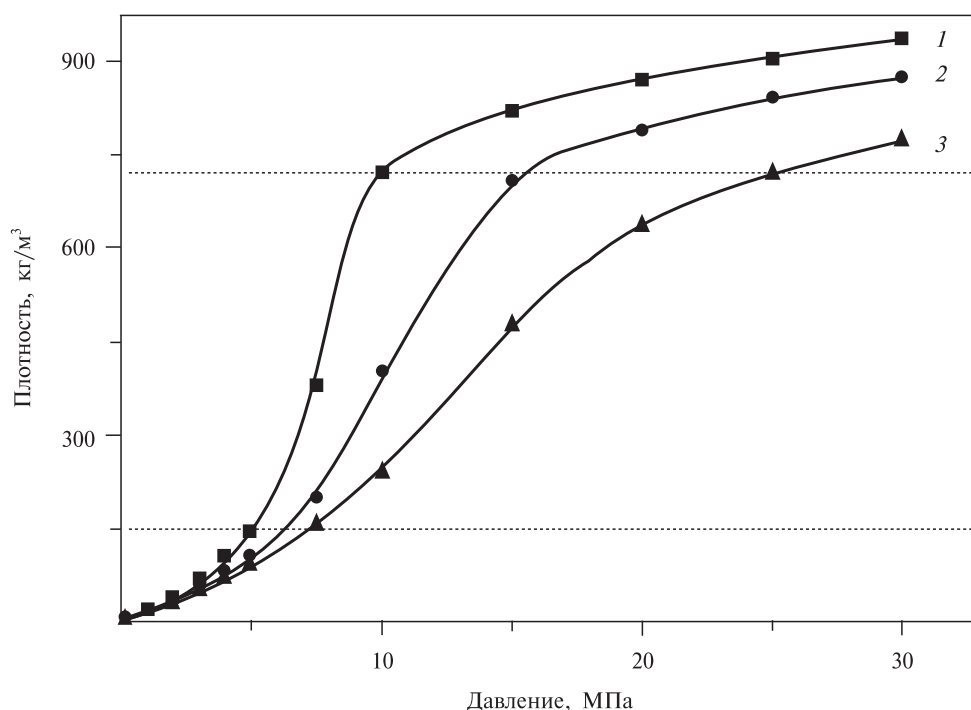
Обратимость деформации полимеров в среде  $CO_2$  оценивали по величине относительной усадки в продольном направлении. Для этого исходный образец деформировали в  $CO_2$  при определенных условиях до необходимой степени деформации и затем разгружали путем обратного хода растягивающего устройства. После этого полимерную пленку извлекали из ячейки, освобождали из зажимов и давали ей возможность отрелаксировать в свободном состоянии при нормальном давлении в течение 2 суток. Величину усадки определяли как отношение обратимой деформации (разница между длинами растянутого образца и образца после усадки) к значению предварительной деформации образца (разница между длиной растянутого образца и начальной длиной).

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi S-520. Предварительно готовили хрупкий скол с деформированной полимерной пленки, охлажденной до температуры жидкого азота, прикрепляли его на специальный смотровой столик и покрывали золотом путем напыления.

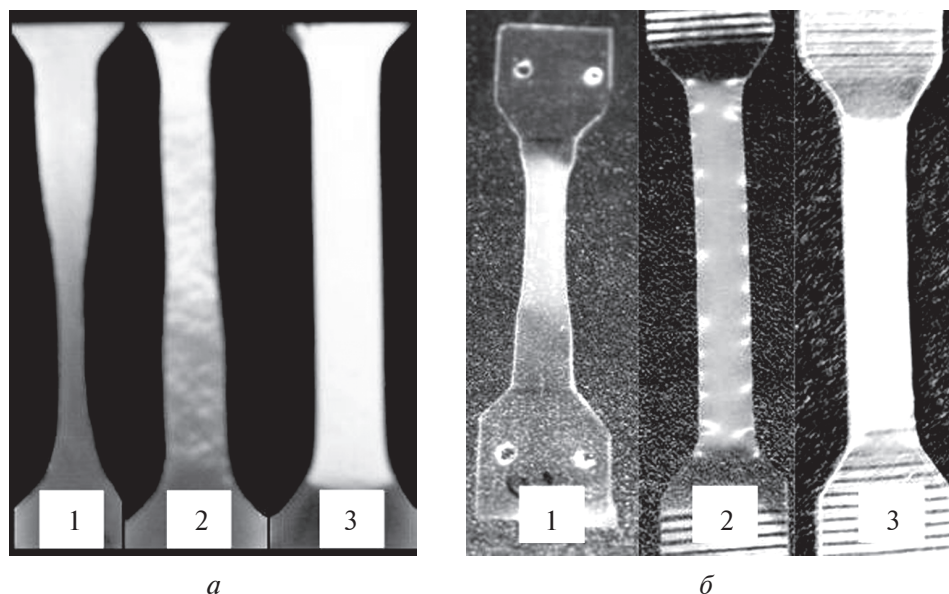
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [19], что растворяющая способность (или способность вызывать набухание) сверхкритического диоксида углерода зависит от его плотности, которая однозначно определяется давлением и температурой. На рис. 1 представлена серия кривых, отражающая зависимость плотности СК- $\text{CO}_2$  от давления при трех различных температурах выше критической ( $31,8^\circ\text{C}$ ). Хорошо видно, что все кривые имеют S-образную форму и резкое увеличение плотности газа начинается в области критического давления ( $7,4\text{ МПа}$ ). При этом с ростом температуры величина скачка значений плотности снижается и он становится более «размытым». Наиболее сильная зависимость плотности СК- $\text{CO}_2$  от температуры наблюдается при давлении  $10\text{ МПа}$ : плотность газа при  $35^\circ\text{C}$  в 3 раза выше плотности при  $75^\circ\text{C}$ . При более высоких давлениях ( $20\text{—}30\text{ МПа}$ ) и давлениях ниже критического различия плотности  $\text{CO}_2$  менее значительны.

На рис. 2 представлены фотографии образцов изотактического ПП и ПЭВП, деформированных в среде  $\text{CO}_2$  при  $35^\circ\text{C}$  и различных давлениях. Отчетливо видно, что при давлении  $0,1\text{ МПа}$  деформация полимеров протекает через образование



**Рис. 1.** Теоретическая зависимость плотности диоксида углерода от давления при  $35^\circ\text{C}$  (1),  $50^\circ\text{C}$  (2) и  $75^\circ\text{C}$  (3). Расчетные данные получены при помощи программного продукта *Nist* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg)



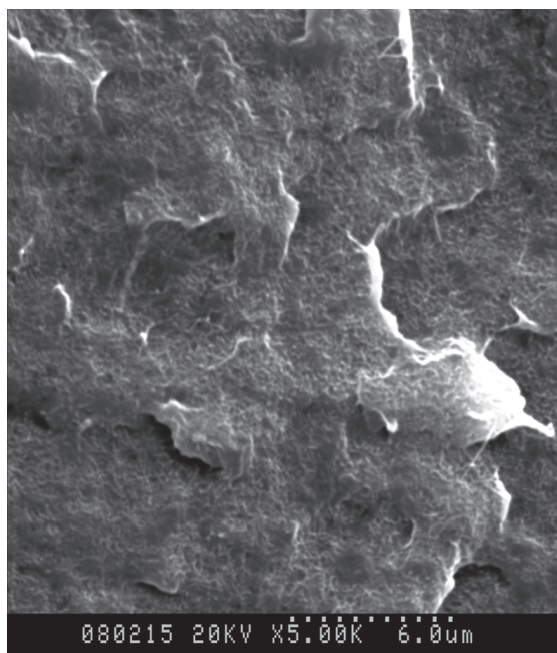
**Рис. 2.** Фотографии образцов (а) ПЭВП и (б) ПП после их деформирования в среде  $\text{CO}_2$  на 100 % при температуре  $35^\circ\text{C}$  и давлении 0,1 (1), 5 (2) и 10 МПа (3)

шейки (на образцах наблюдается область резкого сужения), т. е. аналогично тому, как это происходит на воздухе при атмосферном давлении. Начиная с 4—5 МПа вид растянутых пленок изменяется — деформация протекает достаточно однородно по всей длине рабочей части, и образцы начинают опалесцировать, а при более высоких давлениях приобретают молочно-белый цвет. Для них характерно значительное увеличение объема по сравнению с исходными недеформированными пленками. Это может свидетельствовать об образовании пористой структуры. Значение объемной пористости  $W$  полимерных пленок увеличивается с ростом степени деформации и может достигать 40 % об. (это доля, приходящаяся на объем пор в деформированном образце).

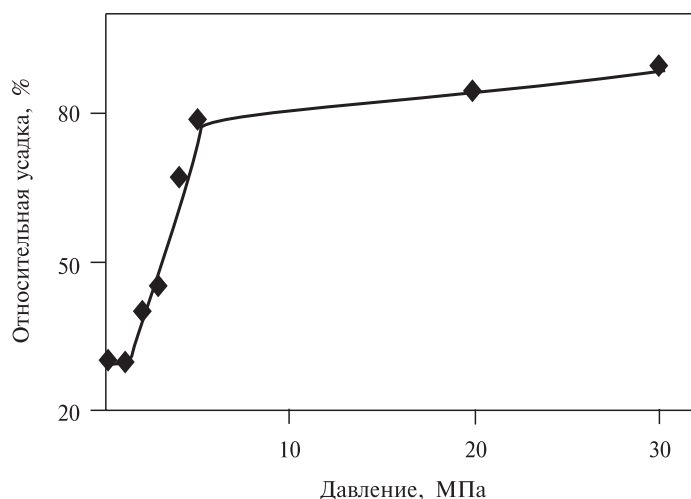
Хорошо известно, что СК- $\text{CO}_2$  является эффективным вспенивающим агентом и в результате его действия получают пористые полимеры с ячеистым типом пор [20]. Однако, как показал метод СЭМ, пористые пленки, полученные в результате одноосного растяжения, не обладают подобной структурой, и на микрофотографии хрупкого скола ПЭВП, деформированного на 100 % в СК- $\text{CO}_2$ , не наблюдается ячеистых пор (рис. 3). Подобные изображения ранее наблюдали для пористых пленок ПЭВП, полученных путем одноосного растяжения в жидких адсорбционно-активных средах по механизму делокализованного крейзинга [21, 22]. Пористая структура такого типа образуется в результате одновременного и достаточно регулярного раздвижения ламелей, расположенных преимущественно перпендикулярно направлению растяжения, так что сами крейзы, которые представляют собой трещины, заполненные высокодисперсным фибриллизированным материалом, локализуются в межламеллярных областях кристаллического полимера. В этом случае поры представляют собой пространство между разобщенными фибриллами, а также недеформированными участками полимера.

Еще одна особенность образцов, деформированных в среде  $\text{CO}_2$  при температуре  $35^\circ\text{C}$  выше 4—5 МПа, заключается в том, что после снятия внешнего напряжения для них характерны высокие усадки в продольном направлении, совпадающем с

осью растяжения. На рис. 4 представлена зависимость величины относительной усадки от давления газа для изотактического ПП, предварительно растянутого в среде  $\text{CO}_2$  до 150 %. Эта степень деформации выбрана не случайно. Она достаточно далека от предела вынужденной эластичности (для изотактического ПП он составляет примерно 30 %), поэтому в этой области происходит интенсивное развитие пластических деформаций — шейки, сдвиговых деформаций или крейзов. Но она и не слишком велика в случае крейзинга, чтобы вклад сдвиговой состав-



**Рис. 3.** Микрофотография хрупкого скола ПЭВП, деформированного в среде  $\text{CO}_2$  при 35 °С и 10 МПа. Степень деформации 100 %



**Рис. 4.** Зависимость относительной усадки образцов ПП, предварительно деформированных на 150 % при 35 °С в среде  $\text{CO}_2$  при различных давлениях

ляющей в общую деформацию был минимальным. Из рис. 4 видно, что до 1 МПа величина усадки не зависит от давления и составляет только 30 %, что совпадает с ее значением при проведении эксперимента на воздухе при атмосферном давлении. С ростом давления происходит значительное увеличение вклада обратимой деформации, и к 5 МПа значение усадки достигает 80 %. Дальнейшее повышение давления и переход в область СК-СО<sub>2</sub> не оказывает столь большого влияния на величину обратимой деформации. Например, при достижении давления 30 МПа величина усадки образцов увеличивается только на 10 % и составляет примерно 90 %. Необходимо отметить, что подобные большие обратимые деформации для твердых частично кристаллических полимеров характерны только после их деформирования по механизму крейзинга [15].

Таким образом, процесс порообразования в пленках частично кристаллических полиолефинов при их одноосном деформировании в среде диоксида углерода происходит по механизму делокализованного крейзинга. Причем этот процесс начинает протекать уже в докритической области давлений СО<sub>2</sub>, несмотря на достаточно низкую плотность газа (140—150 кг/м<sup>3</sup>, см. рис. 1). Возможно, подобный факт связан с тем, что в области давлений от 5 до 12 МПа для диоксида углерода характерны значительные флуктуации плотности [23].

Далее рассмотрим влияние давления и температуры СО<sub>2</sub> в СК области на параметры пористой структуры частично кристаллических полиолефинов, возникающей в процессе растяжения, на примере изотактического ПП. На рис. 5 представлена зависимость приращения объема образцов полимерных пленок за счет образования пор ( $\Delta V/V_0$ ) от степени деформации при различных эксперимен-

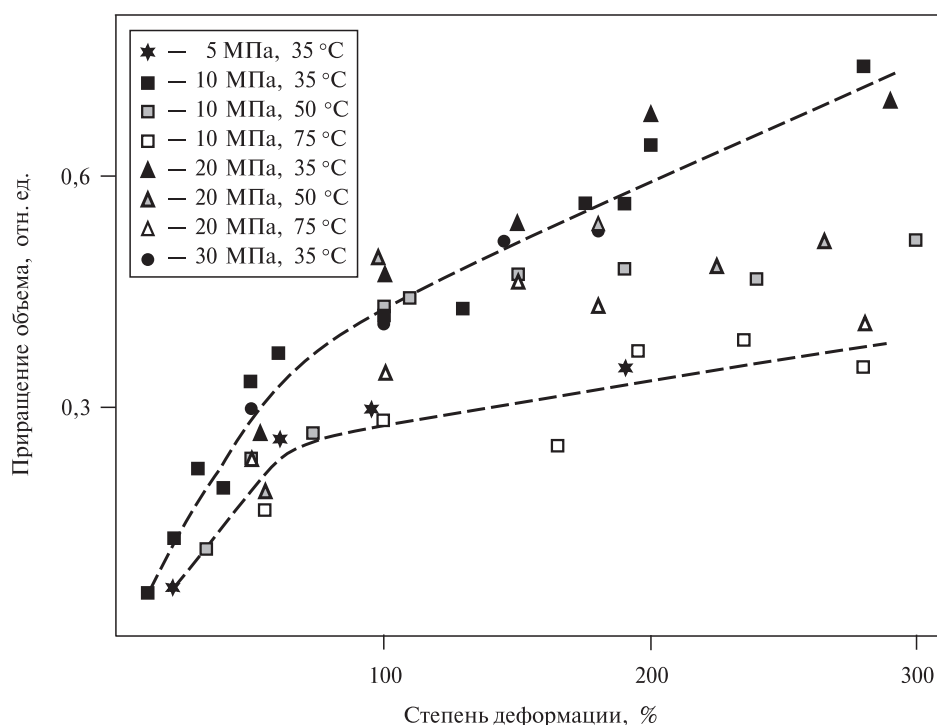


Рис. 5. Зависимость приращения объема образцов ПП в процессе одноосного деформирования в среде СО<sub>2</sub> при различных давлениях и температурах

тальных условиях. Хорошо видно, что все точки лежат в определенной области, ограниченной двумя кривыми. Верхняя — проведена в области значений, полученных при 35 °С и 10—30 МПа, когда плотность CO<sub>2</sub> была высокой и составляла 720—900 кг/м<sup>3</sup>. Нижняя — характеризуется данными для образцов, полученных при 35 °С и 5 МПа и 75 °С и 10 МПа: плотность газа в этом случае была в 4—6 раз меньше и составляла только 150—220 кг/м<sup>3</sup>. С увеличением степени деформации объем пор в полимерной пленке возрастает; максимальное значение приращения объема составило при высокой плотности газа около 75 %, при низкой плотности — 35—40 %. Отметим, что повышение температуры даже при достаточно высоком давлении приводит к меньшим величинам пористости при степенях деформации выше 100 % (например, при 50 °С и 20 МПа и значении плотности около 800 кг/м<sup>3</sup> по сравнению с данными, полученными при 35 °С). Это может быть связано с тем, что с ростом температуры при высоких степенях деформации снижается доля крейзинга, который протекает с образованием пор, и соответственно увеличивается доля сдвиговой деформации, которая не приводит к увеличению пористости.

Таким образом, на активность диоксида углерода как крейзирующей среды, в первую очередь, влияет его плотность, а также температура. Наиболее эффективное порообразование в полимерах в среде CO<sub>2</sub> по механизму крейзинга происходит, когда CO<sub>2</sub> находится в сверхкритическом состоянии при температуре, близкой к критической (35 °С), и его плотность приближается к плотности жидкости. При этом изменение давления газа от 10 до 30 МПа не оказывает значительного влияния на пористость пленок. Повышение температуры оказывает негативное влияние на формирование пористой структуры, подавляя процессы крейзообразования.

Изучение особенностей пористой структуры, полученной в процессе одноосной деформации полимеров в среде CO<sub>2</sub> по механизму делокализованного крейзинга, и определение ее параметров было проведено методами малоуглового рентгеновского рассеяния и жидкостной проницаемости под давлением по этанолу. Подробное описание экспериментальных и расчетных методик дано в работах [17, 18]. Некоторые результаты этих исследований суммированы в таблице.

**Таблица**

**Характеристики пористой структуры пленок ПП и ПЭВП, одноосно деформированных в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> при давлении 10 МПа и температуре 35 °С**

Степень деформации, %	Объемная пористость, % об.	Диаметр пор <sup>1</sup> , нм	Диаметр фибрилл <sup>2</sup> , нм	Удельная поверхность фибрилл <sup>2</sup> , м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>
ПП				
50	20	4	10	60
100	29	5	10	100
150	31	6	10	120
ПЭВП				
100	27	3	—	—
130	29	3	10	—
200	32	7	—	—

<sup>1</sup> Значения определены методом жидкостной проницаемости.

<sup>2</sup> Значения определены по данным малоуглового рентгеновского рассеяния.



Видно, что пористая структура является высокодисперсной с высокоразвитой удельной поверхностью (до  $120 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ). Полученные образцы можно отнести к нанопористым мембранам, диаметр пор которых немного возрастает с увеличением степени деформации и составляет 3—7 нм.

Важно отметить, что в отличие от вспененных материалов полимеры, деформированные по механизму делокализованного крейзинга в СК- $\text{CO}_2$ , обладают открыто-пористой взаимопроникающей структурой. Например, они достаточно быстро (в течение нескольких секунд) прокрашиваются спиртовым раствором красителя родамина С по всему объему.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен новый механизм формирования нанопористой структуры в частично кристаллических полимерах в среде сверхкритического диоксида углерода, отличающийся от механизма вспенивания. Это процесс делокализованного крейзинга, который ранее был обнаружен и изучен при одноосном деформировании полимеров в жидких адсорбционно-активных средах. В отличие от вспенивания, которое обычно проводят при повышенных температурах, близких к стеклованию или плавлению полимера, и достаточно высоких давлениях, порообразование по механизму крейзинга, напротив, наиболее интенсивно протекает вблизи критической точки. В результате крейзинга в частично кристаллических полиолефинах формируется система взаимопроникающих сквозных пор диаметром в несколько нанометров. Подобные пористые мембраны могут быть интересными в качестве основы для создания функциональных материалов с регулируемыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (коды проектов 10-03-00827 и 12-03-00790), программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН («Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов»), программы Президиума РАН (программа П8), гранта в рамках федеральной целевой программы Минобрнауки «Научные и научно-педагогические кадры» (соглашение № 8643), гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-324.2012.3).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. Albrecht W., Fuchs H., Kittelmann W. Nonwoven Fabrics: Raw Materials, Manufacture, Applications, Characteristics, Testing Processes. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
3. Nauta W.J. Stabilisation of low density, closed cell polyethylene foam. Eindhoven: Thesis University of Twente, 2000.
4. Kravets L.I., Dmitriev S.N., Apel P.Yu. Radiat. Meas. 1995. Vol. 25. No. 1—4. P. 729.
5. Ельшевич Г.К., Курьиндин И.С., Лаврентьев В.К., Бобровский А.Ю., Викоšek V. Физика твердого тела. 2012. Т. 54. Вып. 9. С. 1787.
6. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М.: Наука, 1980. 504 с.
7. Панов Ю.Т. Полимерные материалы. 2007. Т. 99. № 8. С. 10.
8. Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Саид-Галиев Э.Е., Гамзаде А.И., Хохлов А.Р. СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 1. С. 77.
9. Xu Zh.-M., Jiang X.-L., Liu T., Hu G.-H., Zhao L., Zhu Zh.-N., Yuan W.-K. J. of Supercritical Fluids. 2007. Vol. 41. No. 2. P. 299.

10. Jiang X.-L., Liu T., Xu Zh.-M., Zhao L., Hu G.-H., Yuan W.-K. J. of Supercritical Fluids. 2009. Vol. 48. No. 2. P. 167.
  11. Xing Zh., Wu G., Huang Sh., Chen Sh., Zeng H. J. of Supercritical Fluids. 2008. Vol. 47. No. 2. P. 281.
  12. Lee S.-Y., Park S.-Y., Song H.-S. Polymer. 2006. Vol. 47. No. 10. P. 3540.
  13. Argon A.S. Polymer. 2011. Vol. 52. No. 10. P. 2319.
  14. Deblieck R.A.C., van Beek D.J.M., Remerie K., Ward I.M. Polymer. 2011. Vol. 52. No. 14. P. 2979.
  15. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazeing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. 410 p.
  16. Пат. РФ 2382057 (2008).
  17. Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Никитин Л.Н., Никонорова Н.И., Долгова А.А., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Bakeev Н.Ф., Хохлов А.Р. ДАН. Химия. 2009. Т. 428. № 4. С. 480.
  18. Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Никонорова Н.И., Волынский А.Л., Bakeev Н.Ф., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Озерина Л.А. Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 7. С. 1020.
  19. McHugh M.A., Krukonis V.J. Supercritical Fluid Extraction. 2<sup>nd</sup> ed. Stoneham: Butterworth-Heinemann, MA, 1994.
  20. Tsivintzelis I., Angelopoulou A.G., Panayiotou C. Polymer. 2007. Vol. 48. No. 20. P. 5928.
  21. Аржакова О.В., Долгова А.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Bakeev Н.Ф. Перспективные материалы. 2011. № 1. С. 39.
  22. Ярышева А.Ю., Багров Д.В., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Bakeev Н.Ф. ДАН. Физ. химия. 2011. Т. 440. № 5. С. 655.
  23. Koga T., Ginb P., Yamaguchi H., Endoh M.K., Asada M., Sendogdular L., Kobayashi M., Takahara A., Akgun B., Satija S.K., Sumi T. Polymer. 2011. Vol. 52. No. 19. P. 4331.
- 
- 

## NANOPOROUS POLYOLEFIN FILM FORMATION IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

**<sup>1</sup>E. S. Trofimchuk, <sup>1</sup>A. V. Efimov, <sup>2</sup>L. N. Nikitin, <sup>1</sup>N. I. Nikonorova,  
<sup>1</sup>A. L. Volynskii, <sup>2</sup>A. R. Khokhlov, <sup>1</sup>N. F. Bakeev**

<sup>1</sup>*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Peculiarities of the uniaxial stretching of partially crystalline polyolefins on the examples of high density polyethylene and isotactic polypropylene in the presence of carbon dioxide in temperature and pressure ranges 35–75 °C and 0.1–30 MPa are investigated. The formation of nanoporous structure with a pore diameter of 3–7 nm in the polymer films via the delocalized crazing mechanism is shown to start at 4–5 MPa. The increment of the sample volume at the expanse of pore formation depends on the fluid parameters (pressure, temperature, density) and the deformation degree of a polymer and can reach 30–70 %. The most efficient pore formation via the crazing mechanism occurs if the fluid is in a supercritical state at near-critical temperature (35 °C) in a pressure range of 10–30 MPa where the density of CO<sub>2</sub> is approaching the density of liquid.

**Key words:** crazing, supercritical carbon dioxide, nanoporous structure, polyethylene, polypropylene.

---

---