

УДК 541.64 : 541.68 : 541.64 : 532.73 : 546.264-31

**ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО КСЕНОНА****© 2012 г. Е. С. Трофимчук, Л. Н. Никитин, А. В. Ефимов, Н. И. Никонорова,
член-корреспондент РАН А. Л. Волинский, академик Н. Ф. Бакеев, академик А. Р. Хохлов**

Поступило 06.12.2011 г.

Крейзинг в жидких адсорбционно-активных средах (ААС) является одним из фундаментальных механизмов неупругой деформации аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров [1]. В результате этого процесса происходит формирование взаимопроникающей фибриллярно-пористой структуры, которая состоит из ориентированных фибрилл диаметром несколько нанометров, соединяющих стенки крейзов и разделенных пустотами того же размера. Особенности подобной структуры – высокая лабильность и способность к значительным перестройкам, сопровождающимся снижением ее пористости и дисперсности, например, при удалении ААС из объема пор [1, 2]. Протекание этих процессов объясняют действием капиллярных сил и стремлением высокодисперсной системы к минимизации поверхностной энергии.

Для уменьшения капиллярных эффектов в работе [2] высушивание крейзованных пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната осуществляли с помощью лиофильной сушки, когда жидкость, содержащаяся в объеме крейзов, предварительно замораживали и затем удаляли путем сублимации. Действительно, такой метод позволяет сохранить в пористых образцах в 1.5–3 раза большую площадь поверхности и меньший диаметр фибрилл, чем высушивание путем испарения жидкой ААС.

Другой способ избежать влияния капиллярных сил заключается в использовании в качестве крейзующего агента сверхкритической среды, т.е. плотного газа, который невозможно перевести в жидкое состояние [3]. В работах [4, 5] был изучен процесс одноосной деформации различных полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂). Было показано, что растяжение частично кристаллических полимеров (полиэтилена высокой плотности и изотактического поли-

пропилена) в СК-СО₂ протекает по механизму делокализованного крейзинга. При этом возникает система мелких крейзов размером несколько десятков нанометров, локализованных преимущественно в межламеллярных областях кристаллического полимера.

Однако деформация стеклообразных полимеров ПЭТФ, ПВХ в СК-СО₂ не сопровождалась образованием крейзов. Это, возможно, связано с высокой растворимостью газа в ПЭТФ и ПВХ и с его сильным пластифицирующим действием на эти полимеры [4].

В настоящей работе в качестве ААС использовали сверхкритический ксенон (СК-Хе), критические параметры которого составляют: $T_{кр} = 16.6^\circ\text{C}$, давление $P_{кр} = 5.9$ МПа и $\rho_{кр} = 1.155$ г/см³ [6]. Было обнаружено, что в условиях эксперимента в СК-Хе (при 23°C и 6.8 МПа) не происходит изменения степени кристалличности ПЭТФ, что, по-видимому, свидетельствует об отсутствии значительного набухания полимера.

Целями работы были изучение процесса одноосной деформации пленок аморфного ПЭТФ в сверхкритическом ксеноне, определение механизма деформации и изучение возникающей структуры полимера.

В работе впервые показано, что растяжение пленок аморфного ПЭТФ в среде сверхкритического Хе протекает по механизму классического крейзинга. После удаления сверхкритической среды из объема крейзов сохраняется высокодисперсная пористая структура с диаметром фибрилл и пор ~10 нм, проникаемая для низкомолекулярных жидкостей.

В качестве объектов исследования использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ ($M_w = 3 \times 10^4$, толщина 100 мкм). Одноосное деформирование пленок в виде стандартных двусторонних лопаток с размером рабочей части 6 × 20 мм производили в вытяжном устройстве высокого давления оригинальной конструкции, описанном в [4], при комнатной температуре (22–24°C) и давлении Хе (“ч.”) 6.8–7.3 МПа. Скорость растяжения образцов –

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Институт элементоорганических соединений
м. А.Н. Несмеянова, Москва

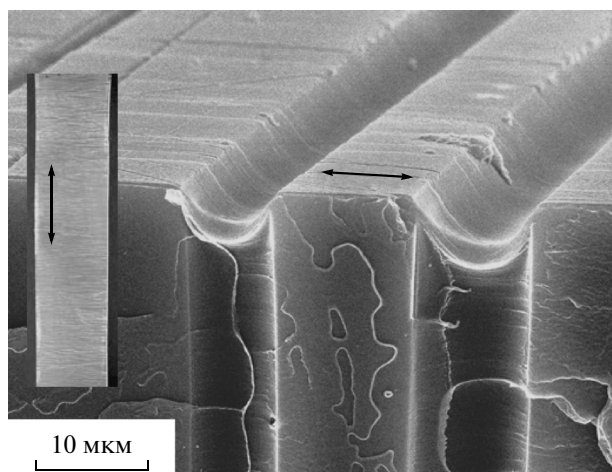


Рис. 1. СЭМ-микрофотография образца аморфного ПЭТФ после растяжения на 30% в среде СК-Хе; стрелкой указано направление деформации.

На врезке представлено фотографическое изображение внешнего вида этой пленки.

5 %/мин. Полное удаление СК-Хе из объема полимеров осуществляли путем снижения давления в устройстве ниже критического значения.

Структуру деформированных образцов исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на установке Nanostar (“Bruker AXS”) с двумерным координатным детектором на CuK_α -излучении при точечной коллимации первичного пучка; угловое разрешение 7° .

Морфологические исследования проводили с помощью оптического поляризационного микроскопа Carl Zeiss (Иена, Болгария) и сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA (сколы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыления золотом).

Изучение процесса одноосного деформирования аморфного ПЭТФ в среде СК-Хе показало, что в этом случае не наблюдается образования шейки, а развитие больших деформаций полимера происходит преимущественно вследствие роста крейзов.

На рис. 1 представлены фотографии внешнего вида и хрупкого скола образца аморфного ПЭТФ после одноосной деформации в СК-Хе на 30%. Видно, что ее поверхность покрыта молочно-белыми трещинами, ориентированными перпендикулярно направлению растяжения и проросшими через все поперечное сечение образца. При этом материал между трещинами практически не деформирован и поперечная контракция образца не происходит. Внутри крейзов видна достаточно плотная полосатая структура. Подобные картины ранее наблюдали для полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга [1].

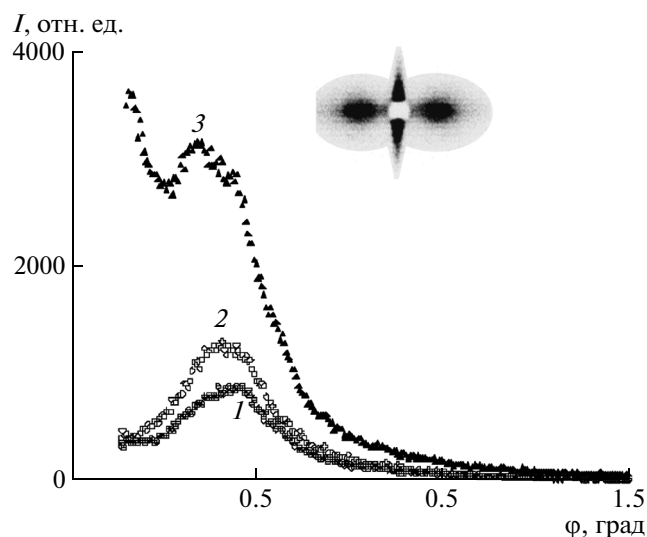


Рис. 2. Экваториальное распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для аморфного ПЭТФ. Растяжение в ксеноне при 20°C и 7 МПа, % на 6 (1), 30 (2), 65 (3). На врезке – малоугловая рентгенограмма крейзованного ПЭТФ.

Подробные структурные исследования пленок ПЭТФ, деформированных в СК-Хе, были проведены методом МУРР. Образование крейзов приводит к резкому увеличению интенсивности МУРР (на несколько порядков) по сравнению с исходным недеформированным полимером. На рис. 2 представлена типичная малоугловая рентгенограмма образца аморфного ПЭТФ, растянутого в ксеноне. Видно, что картина рассеяния в этом случае состоит из двух взаимно перпендикулярных рефлексов. Такая картина во многом сходна с хорошо известной картиной рассеяния от образцов стеклообразных полимеров, содержащих классические крейзы [7, 8]. Наблюдается интенсивное рассеяние, локализованное в меридиональной области и вытянутое в направлении растяжения, а также анизотропное вытянутое вдоль экватора рассеяние, характеризующееся наличием интерференционного максимума.

Полагают, что меридиональная составляющая рассеяния (“аномальное” рассеяние) обязана своим происхождением отражению рентгеновских лучей от стенок крейзов, расположенных перпендикулярно направлению растяжения [8]. Вместе с тем экваториальное рассеяние обусловлено дифракцией рентгеновских лучей на ориентированных в направлении растяжения разобщенных в пространстве фибриллах, заполняющих крейзы и расположенных перпендикулярно плоскости крейзов [7, 8].

На рис. 2 представлены кривые распределения интенсивности МУРР, полученные при съемке в экваториальном направлении, для деформированных в СК-Хе образцов аморфного ПЭТФ.

Таблица 1. Характеристики пленок ПЭТФ после одноосной деформации в среде СК-Хе

Деформация, %	Пористость, об. %	Расстояние между фибриллами	Диаметр фибрилл	Диаметр пор	Удельная поверхность фибрилл, м ² /см ³
		нм			
6	8	19.5	8	11.5	14
30	12.5	21.0	8	13	21
65	37	24.0	10	14	50

Видно, что кривые рассеяния характеризуются наличием интерференционного максимума (соответствующая величина 19–24 нм). Эта величина большого периода в данном случае характеризует расстояние между центрами фибрилл. Наличие максимума на кривой рассеяния указывает на регулярное расположение отдельных фибрилл относительно друг друга.

Диаметр фибрилл, соединяющих стенки крейзов, определяли по методу Порода, модифицированного для ориентированных систем [7, 8]. Методом абсолютных измерений интенсивности были также определены объем пор и удельная поверхность фибрилл крейзованного в ксеноне ПЭТФ [9]. Кроме того, рассчитан поперечный размер пор между фибриллами (a), заполняющих крейзы, как разность между величиной межфибрилярного расстояния (L) и диаметром фибрилл (d): $a = L - d$. Рассчитанные параметры пористой структуры крейзов представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что значения пористости и удельной поверхности фибрилл увеличиваются с ростом деформации аморфного ПЭТФ в сверхкритической среде. В то же время диаметр фибрилл и расстояние между ними (значения большого периода) меняются незначительно. По-видимому, в этом случае развитие крейзов, как и при растяжении стеклообразных полимеров в жидких средах, происходит по механизму поверхностной вытяжки, т.е. сопровождается непрерывным нарастанием доли материала, перешедшего в ориентированное состояние внутри крейзов. При этом диаметр фибрилл и расстояние между ними остаются практически постоянными.

Отметим, что вытяжка в сверхкритическом ксеноне создает в аморфном ПЭТФ систему крейзов примерно с теми же параметрами (диаметр фибрилл и поперечный размер пор между фибриллами составляют ~10 нм), что и вытяжка этих полимеров с образованием крейзов в жидких средах [10, 11].

Вместе с тем сравнивая структуру крейзов, образующихся при деформировании аморфного ПЭТФ в жидких средах и СК-Хе, необходимо отметить следующее обстоятельство. Известно, что удаление жидкой среды из объема крейзов (путем сушки) приводит к радикальному коллапсу их

фибрилярной структуры [1, 2]. Так, по данным МУРР при изометрической сушке наблюдали слипание фибрилл в крупные тяжи диаметром более 50–70 нм в результате действия капиллярных сил. При этом происходит резкое уменьшение удельной поверхности крейзованных образцов. В результате сушки нарушалась регулярность в расположении фибрилл в крейзах (на кривых I–φ исчезал максимум, кривые рассеяния имели гладкую резко спадающую форму с большей интенсивностью в области самых малых углов рассеяния) [2]. Кроме того, действие капиллярных сил при изометрической сушке приводило к образованию приповерхностных уплотненных слоев в крейзах, резко снижающих проницаемость (газов и жидкостей) пористой структуры крейзов [1].

Использование сверхкритических сред в качестве ААС при температуре выше критической устраняет действие капиллярных сил. Действительно, как это видно из представленных выше данных, высокодисперсная структура крейзов с характерными размерами фибрилл и пор (~10 нм) и регулярным расположением фибрилл сохраняется после удаления среды (ксенона) из объема крейзов.

Кроме того, оказалось, что растянутые в ксеноне образцы аморфного ПЭТФ в течение нескольких секунд прокрашиваются спиртовым раствором органического красителя родамина С. Это означает, что “сухие” крейзы, полученные в сверхкритической среде, остаются проницаемыми для низкомолекулярных жидкостей (в данном случае для этилового спирта).

Таким образом, в работе показано, что крейзы, образующиеся при деформировании ПЭТФ в СК-Хе, обладают высокодисперсной структурой с параметрами, близкими к тем, что получаются в жидких средах. При этом удаление сверхкритической среды из крейзов сопровождается менее значительными структурными перестройками, чем удаление жидкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 100300827 и 100390030), Отделения химии и наук о материалах РАН (программа фундаментальных исследований “Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимер-

ных и композиционных материалов”), Президиума РАН (программа П21), Совета при Президенте РФ по грантам и государственной поддержке ведущих научных школ (грант НШ-4371.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. 410 p.
2. *Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1521–1528.
3. *McHugh M.A., Krukonis V.J.* Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice, Butterworth-Heinemann, Stoneham, 1993.
4. *Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Никитин Л.Н. и др.* // ДАН. 2009. Т. 428. № 4. С. 480–483.
5. *Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Никонорова Н.И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2011. Т. 53. № 7. С. 1020–1032.
6. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некляч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. Думка, 1974. 735 с.
7. *Paredes E., Fischer E.W.* // Macromol. Chem. 1979. V. 180. № 11. P. 2707–2722.
8. *Brown H.R., Mills P.J., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 9. P. 1857–1867.
9. *Ефимов А.В., Булаев В.М., Озерин А.Н. и др.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750–1756.
10. *Быкова И.В., Синевич Е.А., Чвалун С.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 116–123.
11. *Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211–216.