

УДК 541.64:539.3:546.264-31

КРЕЙЗИНГ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА¹

© 2011 г. Е. С. Трофимчук*, А. В. Ефимов*, Н. И. Никонорова*,
А. Л. Вольтинский*, Н. Ф. Бакеев*, Л. Н. Никитин**, А. Р. Хохлов**, Л. А. Озерина***

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

** Учреждение Российской академии наук
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

*** Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 30.09.2010 г.
Принята в печать 11.01.2011 г.

Исследован процесс одноосной деформации пленок частично кристаллического изотактического ПП в среде сверхкритического диоксида углерода при давлении 10 МПа и температуре 35°C. Деформация ПП происходит однородно без образования шейки и сопровождается интенсивным порообразованием. Максимальное значение пористости 60 об. %. Формирование пористой структуры при растяжении полимера в сверхкритическом CO₂ связано с образованием системы крейзов, локализованных преимущественно в межламелярных областях. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния средний диаметр фибрилл, соединяющих стенки крейзов, мало изменяется с ростом степени деформации и составляет ~10 нм, а величина удельной поверхности фибрилл достигает 100–150 м²/см³.

Крейзообразование является одним из видов пластической деформации аморфных и частично кристаллических полимеров [1–3]. Известно, что зарождение и последующий рост крейзов существенно облегчаются в присутствии жидких сред, снижающих поверхностную энергию полимера [2]. В этих условиях крейзинг становится основным механизмом неупругой деформации твердых аморфных и частично кристаллических полимеров.

В стеклообразных полимерах обычно происходит классический крейзинг [4]. В данном случае образуются крейзы толщиной в десятки доли микрона–десятки микрон, которые разделены достаточно протяженными промежутками исходного недеформированного материала и могут проходить через все поперечное сечение образца.

Стенки крейзов соединены ориентированными фибриллами диаметром 10–20 нм, между которыми находятся пустоты с размерами того же порядка [3, 4].

В частично кристаллических полимерах наблюдают иной тип крейзинга – делокализованный (или межкристаллитный). Полагают, что при этом возникает система взаимосвязанных мелких крейзов толщиной несколько десятков нанометров, локализованных преимущественно в межламелярных областях частично кристаллического полимера [2, 5–7]. Такой вид крейзинга обычно реализуется в высококристаллических полимерах при их деформации в жидких средах в области температур, превышающих температуру стеклования аморфной фазы. В данном случае механические свойства аморфной и кристаллической фаз сильно различаются, например в ПЭВП [6] и изотактическом ПП [7]. Следует отметить, что структурно-морфологические аспекты делокализованного крейзинга остаются недостаточно изученными.

В газообразных средах также возможно проведение деформации полимеров по механизму крейзообразования. Авторы работы [8] указывают на интенсивное формирование крейзов классического типа при растяжении изотактического ПП в присутствии различных газов (N₂, O₂, CO₂)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 10-03-00827 и 10-03-90030), Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (“Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов”), Президиума РАН (программа П21), гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4371.2010.3) и Госконтракта № 02.740.11.0143.

E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru (Трофимчук Елена Сергеевна).

при атмосферном давлении (0.1 МПа) в широкой области низких температур от -196 до -60°C . Было показано, что газы являются эффективными крейзующими агентами лишь в области температур, на 10 – 20 градусов превышающих температуру их конденсации или сублимации (в случае CO_2). Дальнейший рост температуры приводил к резкому снижению активности газов как агентов крейзообразования. При этом деформационное поведение полимера становилось таким же, как в вакууме. В работе [8] называются два возможных механизма действия газа на деформируемый полимер: снижение поверхностной энергии образующихся фибрилл вследствие адсорбции газа и облегчение пластической деформации полимера, обусловленное пластифицирующим действием газа в вершине крейза. Увеличение температуры приводит к уменьшению адсорбционной активности газа, снижению его растворимости в полимере и, как следствие, подавлению его способности к образованию крейзов.

Действительно, в работе [9] указывалось, что существует критическая величина относительно давления газа $p/p_s = 0.20$ – 0.25 (p_s – давление конденсации газа при данной температуре), ниже которой образование крейзов классического типа не наблюдали. При таком давлении возникает монослой сорбируемого газа на плоской поверхности. Максимальная скорость роста крейзов достигалась при $p/p_s \sim 0.60$ – 0.80 , что соответствовало формированию нескольких полислоев на поверхности полимера. В работе [10] было высказано предположение, что для осуществления его адсорбционного действия газа необходима его конденсация в возникающих пустотах, т.е. появление жидкой фазы.

Вместе с тем в последнее время интерес исследователей привлекают вопросы взаимодействия полимеров с газообразными средами, находящимися выше критической температуры и под действием высокого давления (более 5 МПа). Отличительная особенность сверхкритических сред – это отсутствие фазовых границ газ–жидкость и невозможность получения жидкой фазы. Они в определенных условиях сочетают в себе свойства жидкости (способность растворять твердые вещества, высокая плотность) и газа (низкая вязкость, низкое поверхностное натяжение).

Особый интерес представляет изучение взаимодействия полимеров со сверхкритическим диоксидом углерода [11], который имеет довольно низкие критические параметры ($T_{\text{кр}} = 31.8^\circ\text{C}$, $p_{\text{кр}} = 7.4$ МПа). Выше критической температуры и давлении 10 – 30 МПа он обладает хорошим термодинамическим средством практически ко всем линейным промышленным полимерам.

В литературе известен ряд работ [12–15], в которых проводили одноосное деформирование

различных полимерных пленок и волокон в сверхкритической среде. Их можно разделить на две основные группы: проведение посториентационной вытяжки для формирования высокомолекулярных волокон на основе ПЭТФ, ПА-6, сверхвысокомолекулярного ПЭ [12, 13]; получение высокопористых полимерных пленок и волокон с диаметром пор субмикронного и микронного уровня [14, 15].

В настоящей работе предлагается использовать сверхкритический CO_2 в качестве крейзующей среды. В данном случае открывается хорошая перспектива заменить традиционные жидкие среды, которыми обычно являются органическими растворителями (спирты, углеводороды, амины и т.д.), на экологически чистую, пожаро- и взрывобезопасную среду. Привлекает также простота процедуры удаления CO_2 из объема полимера после растяжения и отсутствие при этом капиллярных явлений, которые, как правило, приводят к значительным структурным перестройкам лабильной крейзованной структуры. Кроме того, по сравнению с обычными газообразными средами для сверхкритического диоксида углерода можно в широких пределах варьировать плотность, достигая плотности жидкостей [11]. Эти особенности сверхкритического CO_2 позволяют тонко регулировать активность среды.

Ранее [16, 17] нами были изучены особенности одноосной деформации промышленных пленок различных полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода (давление 10 МПа, температура 35°C). Обнаружено, что в некоторых полимерных пленках (ПП и ПЭВП) в таких условиях можно сформировать пористую структуру. Было высказано предположение, что в таком случае образование и развитие открыто-пористой структуры происходит по механизму крейзинга. Однако закономерности данного процесса оставались до конца не ясными.

Цель настоящей работы – систематическое исследование механизма крейзинга и более детальное изучение пористой структуры, возникающей при одноосной деформации пленок изотактического ПП в среде сверхкритического CO_2 . Для этого использовали различные структурно-механические подходы. Так, метод малоуглового рентгеновского рассеяния привлекался для расчета параметров пористой структуры. Решение поставленных задач представляет интерес не только для установления механизма деформации полимеров в специфических средах, каковыми являются сверхкритические газы, но может быть использовано и для прогнозирования физико-механических свойств материалов при их эксплуатации в подобных условиях.

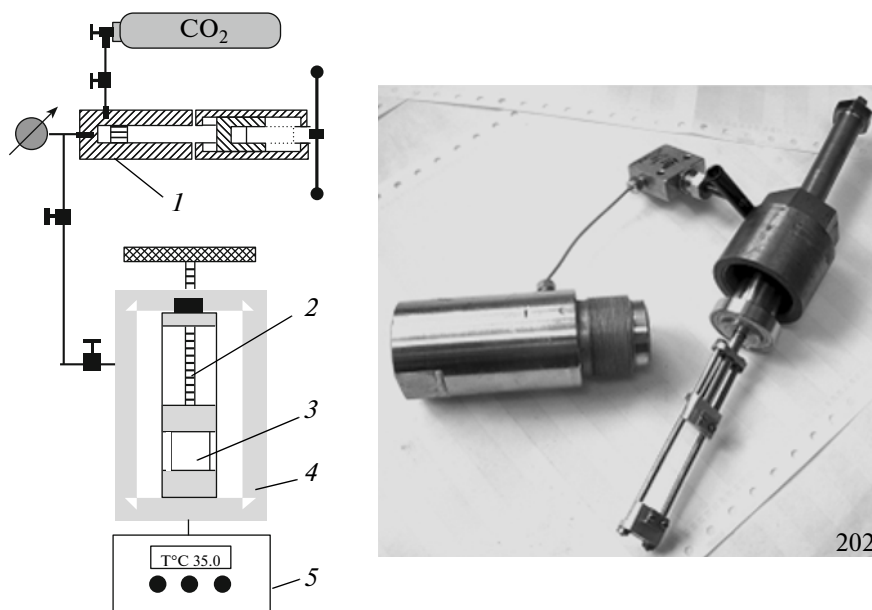


Рис. 1. Схема установки и фотография ячейки высокого давления для проведения одноосного растяжения полимеров в сверхкритических средах: 1 – шприцевый генератор давления, 2 – растягивающее устройство, 3 – образец, 4 – ячейка высокого давления, 5 – сенсор температуры, нагреватель.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали промышленные пленки изотактического ПП двух типов.

Во-первых, эксперименты проводили с изотропной пленкой ПП-1 ($M_w = 3 \times 10^5$, толщина 120–140 мкм), полученной формованием из расплава методом экструзии. Исходную пленку отжигали в свободном состоянии при 140°C в течение 3 ч. После отжига полимер характеризовался $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$ и степенью кристалличности 65%.

Во-вторых, исследовали слабо ориентированную экструзионную пленку ПП-2 ($M_w = 1.5 \times 10^5$, толщина 60–80 мкм). Исходную пленку отжигали в свободном состоянии при 150°C в течение 1 ч. Температура плавления полимера после отжига составила 165°C, степень кристалличности 65%.

Для отожженных образцов ПП обоих типов характерна моноклинная структура кристаллитов. Методом оптической микроскопии в исследуемых пленках сферолитов обнаружить не удалось.

Одноосное деформирование образцов ПП в среде CO_2 осуществляли в вытяжном устройстве высокого давления оригинальной конструкции². Были использованы стандартные двусторонние лопатки с размером рабочей части 6×20 мм. Схема установки и ее фотография представлены на

² Экспериментальная установка была совместно разработана и изготовлена на базе лаборатории структуры полимеров кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета МГУ и ИНЭОС РАН.

рис. 1. Генератор давления (“High Pressure Equipment”, США) объемом 90 мл используется для создания давления до 30 МПа. Система клапанов обеспечивает поступление CO_2 в ячейку. Генератор давления и ячейка снабжены механическими манометрами, позволяющими контролировать давление, введение и выпуск газа.

Ячейку высокого давления перед каждым экспериментом с закрепленным в зажимах образцом термостатировали в течение 30 мин при 35°C, затем заполняли ячейку CO_2 (х.ч.), доводили давление в ячейке до заданного значения и термостатировали еще 10 мин. Рабочее давление CO_2 варьировали от 0.1 до 10 МПа. Далее образец растягивали до необходимой степени деформации (от 10 до 400%). Скорость растяжения составляла 25%/мин. CO_2 удаляли из объема полимеров путем снижения давления ниже критической точки, выпуская газ через кран.

Объемную пористость оценивали по изменению геометрических размеров образцов ПП после деформации в среде CO_2 . Измерения проводили при нормальном давлении после извлечения образцов из ячейки, в которой осуществляли растяжение полимеров (образцы оставались в зажиме в напряженном состоянии). Величину приращения объема $\Delta V/V_0$ вычисляли по формуле $\Delta V/V_0 = (V_k - V_0)/V_0$, где V_0 – начальный объем полимера, V_k – его конечный объем.

Обратимость деформации ПП в среде CO_2 изучали следующим образом. Образец полимера растягивали в CO_2 при давлении 10 МПа до опреде-

ленной степени деформации и затем разгрузжали. После этого образец извлекали из ячейки, освобождали из зажимов и давали ему возможность отрелаксировать в свободном состоянии при нормальном давлении в течение 2 суток. Величину относительной усадки в продольном направлении a определяли как отношение обратимой деформации, отнесенное к значению предварительной деформации образца, по формуле $a = (l_1 - l_2)/(l_1 - l_0) \times 100\%$, в которой l_0 – начальная длина образца, l_1 – длина растянутого образца, l_2 – длина образца после усадки.

Механические испытания полимерных образцов проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении на динамометре “Instron-4301”. Скорость растяжения 25%/мин.

Морфологию деформированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Для этого пленку, растянутую в среде сверхкритического CO_2 , для предотвращения усадки в продольном направлении фиксировали по длине при помощи зажимного устройства. Затем зафиксированный образец охлаждали в жидком азоте и хрупко разрушали в направлении, параллельном направлению предварительного растяжения, таким образом, чтобы скол оставался фиксированным в зажимном устройстве. Затем на скол образца напыляли золото и просматривали в сканирующем электронном микроскопе “Hitachi S-520”.

Малоугловые рентгенограммы исходных и деформированных в CO_2 образцов ПП получали на установке “Nanostar” (“Bruker AXS”) с двухмерным координатным детектором на CuK_α -излучении при точечной коллимации первичного пучка; угловое разрешение $8'$.

Рентгенографические исследования выполняли также на дифрактометре КРМ-1 со щелевой коллимацией пучка (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), угловое разрешение $6'$. Интенсивность рассеяния в абсолютных единицах определяли с помощью эталона Кратки.

Кривые распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в меридиональном направлении строили путем фотометрирования рентгенограмм, полученных на камере с точечной коллимацией пучка. В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния $s = 2\sin(\varphi/2)\lambda$, где φ – угол рассеяния, $\lambda = 0.154$ нм – длина волны рентгеновского излучения. Полученные кривые распределения были нормированы на интенсивность первичного пучка, поглощение, экспозицию и толщину образца.

Теплофизические характеристики образцов (температуру плавления, теплоту плавления, степень кристалличности) определяли методом ДСК. Исследования проводили в ячейке DSC-30

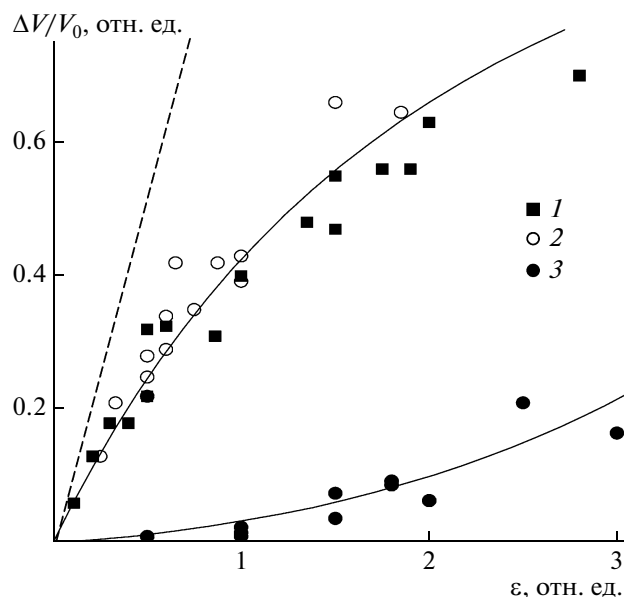


Рис. 2. Зависимость приращения объема образца от величины относительной деформации для пленок ПП-1 и ПП-2 при растяжении в среде сверхкритического CO_2 (1, 2); для ПП-1 после деформации в сверхкритическом CO_2 и последующей усадки (3); штриховая прямая – теоретическая зависимость при условии развития деформации только по механизму крейзиобразования.

на приборе “Metler-TA4000” в интервале $25\text{--}250^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания 10 град/мин. Полученные термограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения приборов “Metler-TС11”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности деформирования пленок ПП в среде сверхкритического CO_2

Рассмотрим процесс развития деформации изотропных пленок ПП-1 в среде сверхкритического диоксида углерода. Оказалось, что деформация пленок ПП в таких условиях происходит однородно, без образования шейки и сопровождается интенсивным побелением образца. При этом у деформированных образцов наблюдалось относительно слабое сужение рабочей части. Заметим, что в процессе одноосного растяжения пленки ПП-1 на воздухе или в среде газообразного CO_2 при давлении 0.1 МПа происходило образование шейки.

На рис. 2 (точки 1) представлена зависимость приращения объема $\Delta V/V_0$ образцов ПП-1 от степени деформации полимера в сверхкритическом CO_2 . Видно, что растяжение пленки в этих условиях сопровождается интенсивным порообразованием. Объем увеличивается, начиная с деформации порядка 10% . Значение $\Delta V/V_0$ практически

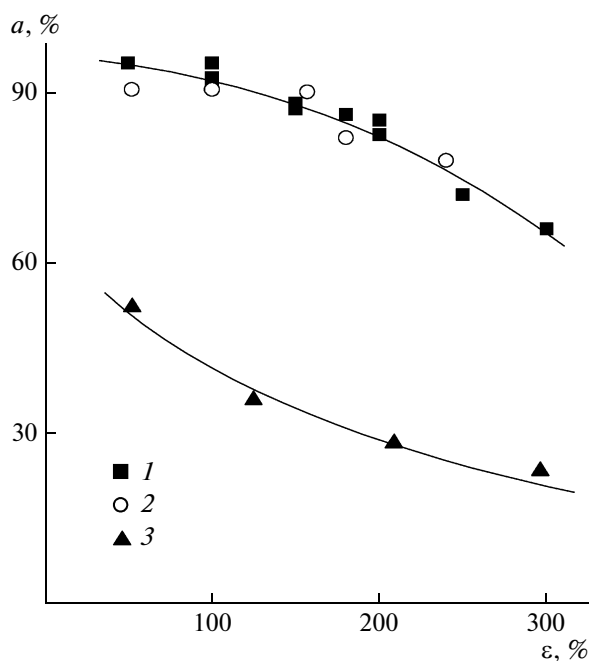


Рис. 3. Зависимость усадки от величины относительной деформации полимера для ПП-1 (1) и ПП-2 (2, 3) после растяжения в среде сверхкритического CO_2 (1, 2) и на воздухе (3).

линейно возрастает с увеличением относительной деформации полимера вплоть до удлинений 60–80%. В области более высоких значений относительного удлинения пористость растет медленнее, при этом ее максимальное значение составило 60 об. %.

Аналогично происходит развитие деформации анизотропных образцов ПП-2 в среде сверхкритического CO_2 (растяжение проводили вдоль направления экструзии). Кривые, описывающие изменения объемной пористости в зависимости от относительной деформации, для ПП-1 и ПП-2 практически совпадают (рис. 2, точки 1, 2). Отметим, что растяжение анизотропной пленки ПП-2 на воздухе происходит однородно без образования шейки, однако оно не сопровождается интенсивным развитием пористости. Так, объемная пористость ПП-2 растянутого на воздухе на 100%, не превышает 2–4 об. %. По-видимому, в данном случае преобладает пластическая деформация без нарушения сплошности материала.

Ранее было показано, что пленки ПП, деформированные в среде сверхкритического CO_2 , проницаемы для низкомолекулярных жидкостей. При этом эффективный диаметр пор, определенный по уравнению Пуазейля, для образцов полимера, деформированных на 50–300%, равен 4–10 нм [16]. Из литературных данных известно, что формирование пор нанометрового уровня является характерным признаком деформации ча-

стично кристаллических полимеров с образованием крейзов [2, 7, 18]. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния поперечный размер пор между фибриллами в крейзах, образующихся при деформировании частично кристаллических полимеров (ПЭВП, ПП) в жидких средах, составляет 5–25 нм [19, 20]. Поэтому можно полагать, что деформирование образцов ПП в контакте со сверхкритическим CO_2 протекает по механизму крейзинга.

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология пленок ПП, растянутых в среде CO_2 . Обнаружено, что полученная структура образцов достаточно однородна. На микрофотографии хрупкого скола не наблюдается классической крейзованной структуры с четкими крейзами, разделенными областями блочного полимера. Отметим также, что на изображении нет пор ячеистого типа, которые обычно получают при выдерживании полимеров в сверхкритическом CO_2 , что характерно в том числе для ПП [21, 22]. Вероятно, в данном случае реализуется так называемый делокализованный тип крейзинга. В основном он наблюдается при деформации частично кристаллических полимеров (в частности, ПП и ПЭВП) в активных жидких средах, способных вызывать их ограниченное набухание [4–7].

Механическое поведение пористых пленок ПП

Вывод об образовании крейзов подтверждается также изучением механического поведения образцов ПП, деформированных в сверхкритической среде. Известно, что характерной особенностью крейзованных материалов является лабильность их структуры. Образцы стеклообразных и частично кристаллических полимеров, деформация которых происходит по механизму крейзинга, обладают в значительной степени способностью восстанавливать свои размеры после разгрузки, что обусловлено “захлопыванием” крейзов [2].

Например, усадка образцов ПЭВП и ПП после растяжения на сотни процентов в жидких ААС достигает 80–95% от предварительной деформации полимера [23]. Значительная усадка при растяжении на воздухе характерна также для частично кристаллических полимеров (ПЭВП, изотактический ПП, полиоксиметилен), структурированных по типу “жесткий эластик”, величина которой равна 90–95% [24].

В настоящей работе была определена усадка пленок ПП, деформированных в сверхкритической среде. На рис. 3 (точки 1, 2) представлены значения относительной усадки образцов ПП-1 и ПП-2 после растяжения в среде CO_2 в зависимости от величины относительной деформации по-

лимера. Для сравнения на этом же рисунке приведена зависимость усадки анизотропного ПП-2 на воздухе (точки 3). Отметим, что усадка изотропного ПП-1, полностью перешедшего в шейку (при степени деформации 250–300%), невелика и составляет 20–25%.

На рис. 3 видно, что деформация ПП в сверхкритической среде в значительной степени обратима. Обнаружено, что после вытяжки пленок в сверхкритическом CO_2 на 50–150% усадка пленок при быстрой разгрузке равна 87–95% от заданной деформации. Дальнейшее увеличение степени деформации ПП в CO_2 до 300% приводило к заметному уменьшению величины усадки до 65%. Однако и в этой области деформаций величина усадки для образцов ПП после растяжения в CO_2 существенно превышает соответствующие значения усадки для образцов, деформированных на воздухе.

Была измерена пористость образцов ПП-1, оставшаяся после деформации полимера в CO_2 и последующей его усадки (рис. 2, точки 3). Из представленных данных видно, что одновременно с восстановлением размеров происходит уменьшение объема микропустот, образовавшихся в процессе растяжения полимера. Это позволяет заключить, что усадка пленки обусловлена наличием в ней крейзов, образовавшихся в процессе растяжения полимера в CO_2 .

Возвращаясь к данным по изменению объемной доли пор в зависимости от величины относительной деформации ПП в сверхкритическом CO_2 (рис. 2), необходимо отметить следующее обстоятельство. В случае, когда деформация полностью определяется механизмом крейзообразования (порообразования), поперечная деформация образца отсутствует, и зависимость объемной доли пор от относительной деформации должна описываться штриховой прямой на рис. 2. Тогда объемная пористость должна расти пропорционально относительному удлинению полимера. Существенное отклонение полученных данных от теоретической зависимости свидетельствует о том, что деформация ПП в CO_2 осуществляется как по механизму крейзообразования, так и по механизму сдвига, не приводящему к увеличению объема образца.

Высокий уровень относительной усадки (85–95%), наблюдаемый после растяжения ПП в CO_2 в области деформаций 50–200% (рис. 3, точки 1, 2), указывает на то, что механизм крейзообразования преобладает в этой области удлинений полимера.

Снижение относительной усадки при растяжении, превышающем 150–200%, связано с увеличением вклада деформации полимера без порооб-

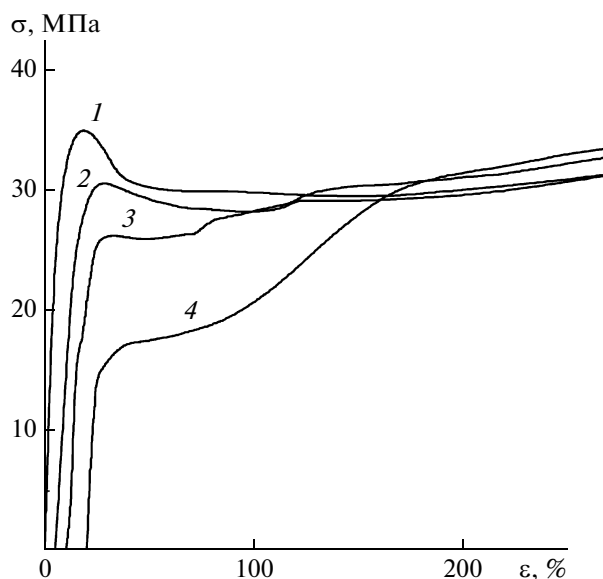


Рис. 4. Деформационные кривые, полученные на воздухе при комнатной температуре, для исходного образца ПП-1 (1) и образцов полимера, предварительно деформированных в сверхкритическом CO_2 на 50 (2), 100 (3), 180% (4) и усаженных в свободном состоянии. Кривые смещены вдоль оси абсцисс на величину остаточной деформации.

разования по механизму сдвига. Однако доля крейзинга остается значительной, о чем свидетельствует достаточно высокий уровень относительной усадки образцов ПП, растянутых в CO_2 (рис. 3).

Появление крейзов при растяжении в сверхкритическом CO_2 придает изотактическому ПП необычные для кристаллических полимеров механические свойства. На рис. 4 представлены кривые растяжения изотропных образцов ПП-1 на воздухе после их предварительной деформации в CO_2 и последующей усадки. Оказалось, что повторное деформирование таких образцов происходит однородно, не сопровождается образованием шейки, при этом они становятся молочно-белыми. Форма повторных деформационных кривых пленки ПП-1, растянутой предварительно в CO_2 более чем на 50%, отличается от формы деформационной кривой исходного полимера — повторная кривая лежит ниже первоначальной и имеет характерный S-образный вид. В данном случае на кривой σ — ϵ можно выделить две ступени: первая — в области малых деформаций, вторая — в области деформаций, примерно соответствующих первоначальному удлинению полимера в CO_2 . При таких значениях ϵ повторная кривая совпадает с деформационной кривой исходного ПП.

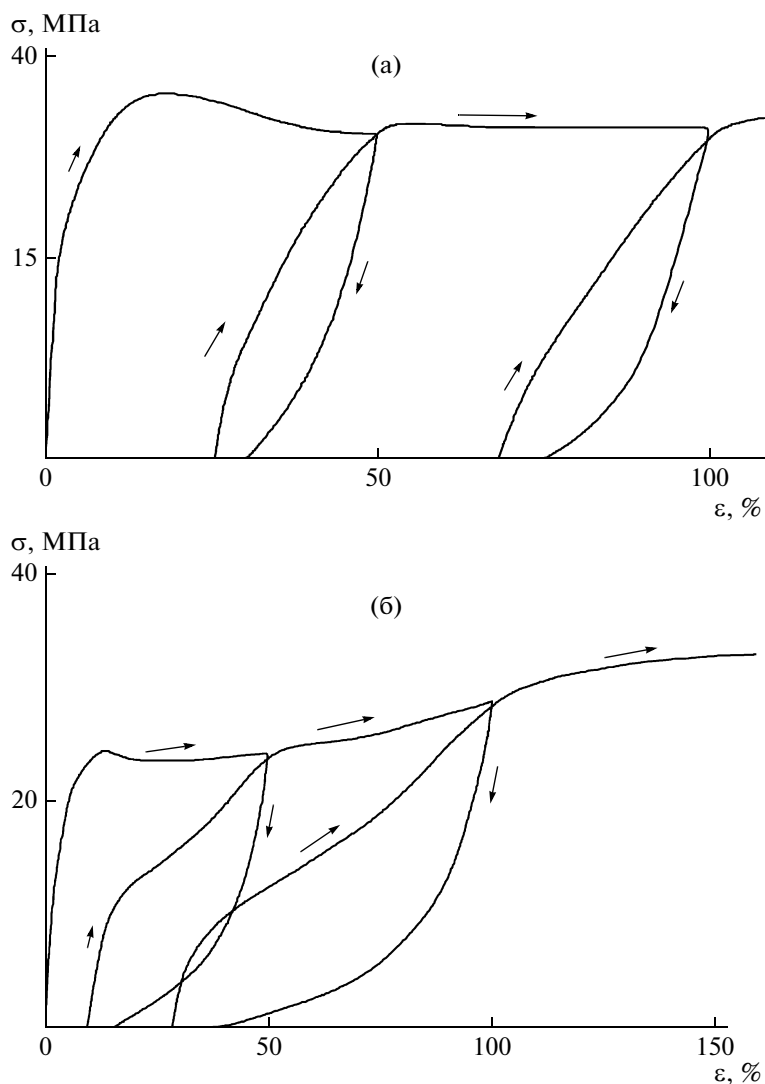


Рис. 5. Деформационные кривые, полученные в циклическом режиме нагружения на воздухе при комнатной температуре для исходного образца ПП-1 (а), для образца полимера после предварительного растяжения в среде сверхкритического CO_2 на 100% и последующей усадки (б).

Усадка образцов ПП, предварительно деформированных в CO_2 , при повторном растяжении на воздухе значительно превышает усадку исходных образцов частично кристаллического полимера. Это следует из данных рис. 5, на котором представлены повторные деформационные кривые в циклическом режиме нагружения для образцов ПП-1, предварительно деформированных в CO_2 на 100% и усаженных в свободном состоянии. Для сравнения здесь же приведены деформационные кривые в циклическом режиме нагружения для исходной пленки ПП-1. Действительно, при обратном ходе зажимов относительная усадка предварительно деформированного образца при $\epsilon = 50\%$ составляет 80% от заданной деформации, а при $\epsilon = 100\%$ – примерно 75%. Усадка исходных образцов ПП-1, растянутых до тех же

значений деформации, существенно меньше и равна 50 и 35% соответственно.

Представленные данные свидетельствуют о том, что повторная деформация крейзованного ПП-1 на воздухе, вероятно, осуществляется путем раскрытия крейзов, появившихся в образце при вытяжке в CO_2 и захлопнувшихся при свободной сушке. При этом, по-видимому, частично восстанавливается и высокодисперсная фибриллизованная структура крейзов. Ранее аналогичные деформационные кривые при повторном растяжении были получены для ряда аморфных и частично кристаллических полимеров, предварительно крейзованных в жидких средах [2]. Полученные результаты указывают на общий механизм развития деформации полимера в сверхкритическом CO_2 и жидких ААС.

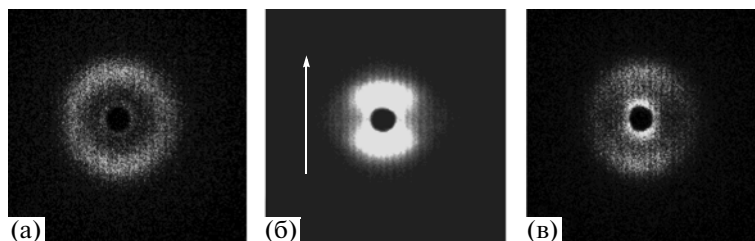


Рис. 6. Малоугловые рентгенограммы исходного образца ПП-1 (а), образца полимера, растянутого в среде сверхкритического CO_2 на 100%, (б) и этого же образца после усадки в свободном состоянии (в). Стрелкой показано направление оси растяжения образца.

Таким образом, проведенные исследования механического поведения пленок, деформированных в среде сверхкритического CO_2 , подтверждают предположение о том, что образование пористой структуры ПП происходит по механизму крейзинга аналогично тому, как в жидких ААС.

Структура пористых пленок ПП, деформированных в среде сверхкритического CO_2

Для более детального исследования пористой структуры, возникающей в пленках ПП в процессе растяжения в сверхкритическом CO_2 , использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния. На рис. 6а и 7а приведены малоугловые рентгенограммы исходных образцов изотропного ПП-1 и образцов ПП-2 с анизотропной структурой. Исходная изотропная пленка ПП-1 имеет кольцевой рефлекс с практически равномерным распределением интенсивности по окружности. Величина большого периода, рассчитанная по формуле Вульфа–Брэгга $L = \lambda/\varphi_{max}$ (λ – длина волны рентгеновского излучения, φ_{max} – угол, соответствующий максимуму кривой), составила 24 нм.

Анизотропная пленка ПП-2 характеризуется дугообразным рефлексом (величина большого периода 22–24 нм), стянутым к меридиану рентгенограммы (рис. 7а). Это свидетельствует о том, что в экструдированных пленках ламели располагаются преимущественно перпендикулярно по отношению к направлению растяжения. На наличие определенной ориентации кристаллитов в экструдированных пленках ПП-2 указывает тот факт, что на рентгенограмме, полученной в больших углах, рефлексы 040 и 130 образуют дуги, стянутые к экватору.

Появление крейзов приводит к резкому увеличению интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния по сравнению с исходным недеформированным полимером. На малоугловых рентгенограммах как изотропных, так и анизотропных образцов ПП, растянутых в CO_2 , присутствуют два типа рассеяния: более интенсивное рассеяние в форме гантели (веера), сосредоточен-

ное в меридиональной области, и менее интенсивное, вытянутое в направлении, перпендикулярном оси растяжения, – экваториальное рассеяние (рис. 6б, 7б). Ранее сходные картины малоуглового рассеяния получали для пленок ПП, деформированных в жидких средах [18, 20].

Границы меридионального рассеяния в направлении растяжения близки к угловому положению рефлекса недеформированного полимера. Предполагается, что меридиональное рассеяние возникает вследствие дифракции рентгеновских лучей на системе мелких крейзов, расположенных своей длинной осью преимущественно перпендикулярно направлению растяжения. Судя по форме меридионального рассеяния (достаточно большое азимутальное размытие рефлекса), крейзы в образцах ПП расположены своей длинной осью не строго перпендикулярно направлению растяжения, как в случае стеклообразных полимеров. По нашим оценкам нормаль к поверхности крейзов расположена в интервале углов $-30^\circ \dots +30^\circ$ относительно направления растяжения. Экваториальное рассеяние обусловлено, по-видимому, системой фибрилл, ориентированных в направлении растяжения, соединяющих противоположные стенки крейзов.

Усадка образцов ПП, сопровождающаяся “захлопыванием” крейзов, приводит к практически полному восстановлению малоуглового рассеяния, характерному для исходного недеформированного полимера (рис. 6в)

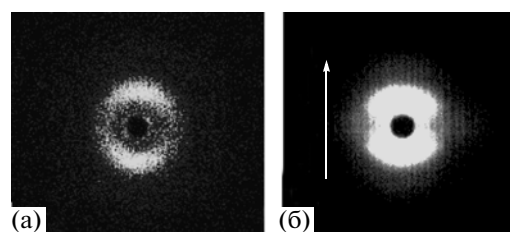


Рис. 7. Малоугловые рентгенограммы исходного образца ПП-2 (а) и образца полимера, деформированного в сверхкритическом CO_2 на 100% (б). Стрелкой показано направление оси растяжения образца.

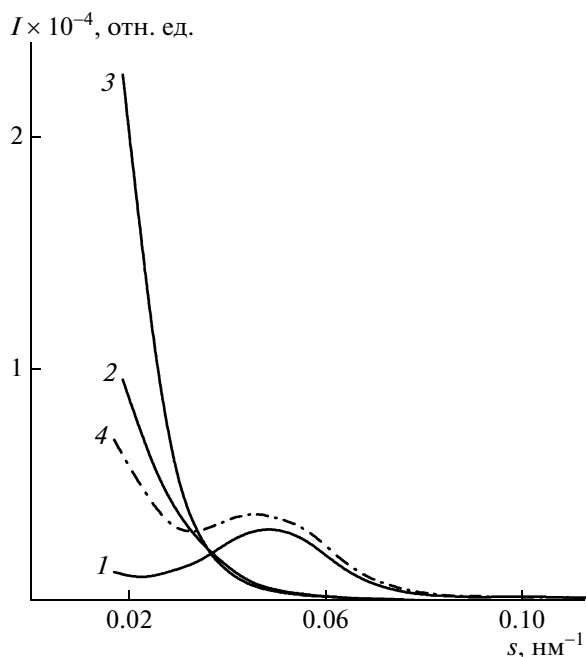


Рис. 8. Кривые меридионального распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для исходной пленки ПП-1 (1); образцов полимера, деформированных в сверхкритическом CO_2 на 50 (2) и 100% (3); образца, растянутого в сверхкритическом CO_2 на 100% и затем усаженного в свободном состоянии (4). Интенсивность кривых 1 и 4 увеличена в 200 раз.

Из малоугловых рентгенограмм для исходных и деформированных в CO_2 образцов ПП были определены меридиональные (вдоль направления растяжения) и экваториальные (в направлении, перпендикулярном оси растяжения) распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Соответствующие кривые представлены на рис. 8–10. Видно, что кривые распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния, снятые в меридиональном направлении, для деформированных образцов ПП-1 носят диффузный характер (рис. 8). Вместе с тем на кривых для крейзованных в CO_2 анизотропных образцов ПП наблюдается интерференционный максимум, интенсивность которого в ряде случаев на 1–1.5 порядка превышает интенсивность меридионального рефлекса недеформированного полимера (рис. 9). Известно, что основным фактором, определяющим интенсивность малоугловой рентгеновской дифракции на периодической структуре, является разность электронной плотности ее чередующихся элементов. Можно поэтому полагать, что появление столь интенсивных рефлексов обусловлено дифракцией рентгеновского излучения на периодической структуре, образованной чередующимися участками блочного полимера и крейзами, т.е.

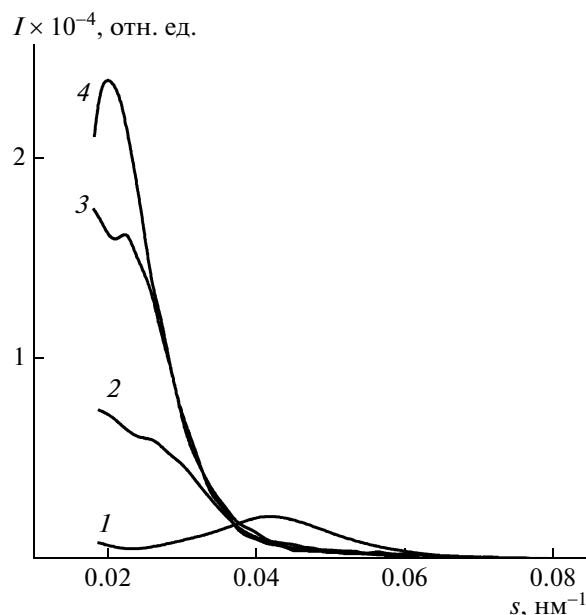


Рис. 9. Кривые меридионального распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для исходного образца ПП-2 (1), образцов полимера, деформированных в сверхкритическом CO_2 на 50 (2), 60 (3) и 90% (4). Интенсивность кривой 1 увеличена в 150 раз.

элементами с сильно отличающимися значениями электронной плотности.

По формуле Вульфа–Брэгга были рассчитаны значения большого периода, соответствующие угловому положению максимумов на кривых рассеяния. Эти значения в зависимости от величины относительной деформации представлены на рис. 11. Отметим, что величина большого периода L в данном случае характеризует расстояние между центрами микротрещин, т.е. представляет собой сумму ширины микротрещины и участка недеформированного материала между ними. Видно, что большой период увеличивается с ростом относительного удлинения полимера в CO_2 , что, вероятно, связано с увеличением ширины крейзов. Экстраполяция такой зависимости к нулевой деформации дает значение большого периода 24 нм, которое соответствует величине большого периода исходного недеформированного полимера (темная точка на рис. 11). В свою очередь это позволяет заключить, что зарождение и последующий рост крейзов при растяжении образцов ПП в CO_2 происходят в результате одновременного и достаточно регулярного разобщения (раздвижения) ламелей, расположенных преимущественно перпендикулярно направлению растяжения, так что сами крейзы локализируются в межламелярных

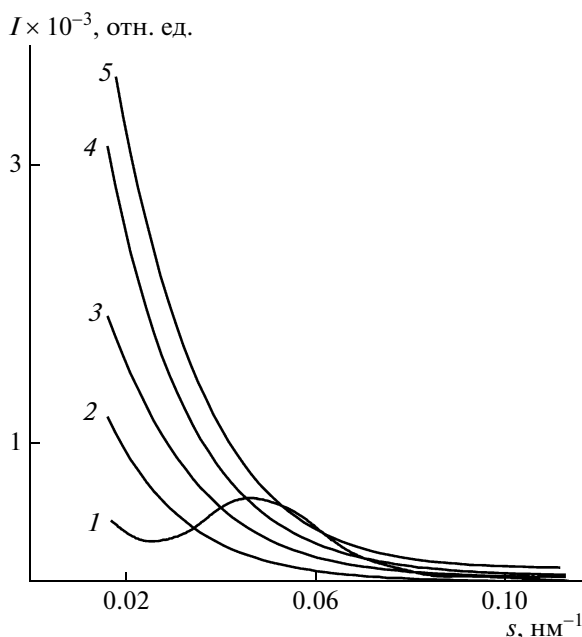


Рис. 10. Кривые экваториального распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для исходного образца ПП-1 (1), образцов полимера, растянутых в сверхкритическом CO_2 на 50 (2), 60 (3) 100 (4) и 150% (5). Интенсивность кривой 1 увеличена в 50 раз.

областях кристаллического полимера. Схема строения областей кристаллического полимера, характеризующихся регулярным расположением крейзов, приведена на рис. 12. Отсутствие дифракционных максимумов на кривых меридионального распределения интенсивности $I-s$ деформированного ПП-1 (рис. 8) обусловлено, по-видимому, значительной дисперсией в расстояниях между крейзами в направлении растяжения.

Кривые распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния, снятые в экваториальном направлении, для изотропных и анизотропных образцов ПП имеют диффузный характер (рис. 10). В статье приведены кривые только для изотропных образцов ПП-1, растянутых в CO_2 , так как вид подобных кривых для анизотропных образцов ПП-2 оказался аналогичным. С ростом величины деформации полимера форма экваториального рефлекса практически не меняется, одновременно увеличивается его интенсивность. Последнее, по-видимому, свидетельствует о повышении массовой доли фибриллизованного материала при развитии крейзов в образцах ПП.

Для расчета основных параметров системы крейзов в исследуемых образцах (удельной поверхности фибрилл, объемной концентрации фибрилл в крейзах, объема фибриллизованного материала, диаметра фибрилл) в работе был при-

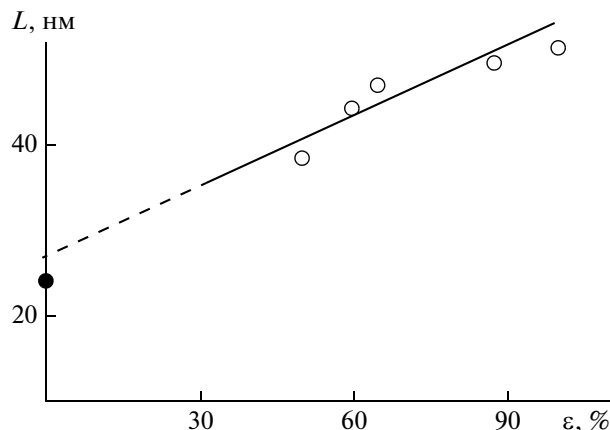


Рис. 11. Зависимость большого периода от величины относительной деформации ПП-2 в среде сверхкритического CO_2 . Пояснения в тексте.

менен метод абсолютных измерений интенсивности малоуглового рассеяния [25]. В этом случае были использованы кривые экваториального рассеяния, полученные на малоугловой установке со щелевой коллимационной системой.

На рис. 13 представлена типичная экваториальная кривая рассеяния в координатах $s^2-\ln I$, снятая с помощью щелевой камеры, для образца ПП-1, растянутого в сверхкритическом CO_2 на 100%. Следует отметить, что функция интенсивности при съемке щелевой камерой в экваториальном направлении является наложением рассеяния от структурных элементов двух типов: крейзов (меридиональный рефлекс) и фибрилл,

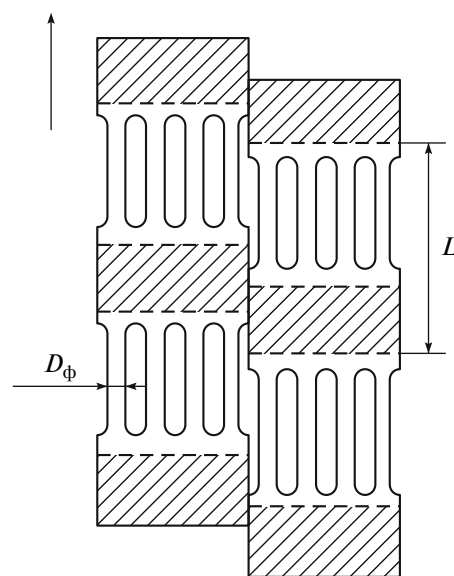


Рис. 12. Схема развития крейзов в образцах ПП при растяжении в среде сверхкритического CO_2 . Стрелкой показано направление оси растяжения образца.

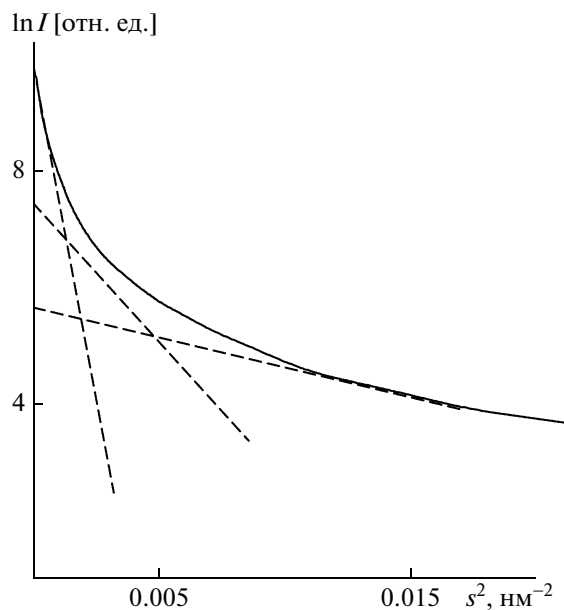


Рис. 13. Экваториальное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для образца ПП-1, деформированного в среде сверхкритического CO_2 на 100% в координатах $s^2 - \ln I$. Съемку проводили с помощью щелевой коллимационной системы.

заполняющих крейзы (экваториальный рефлекс). Анализ малоугловых рентгенограмм показывает, что в области малых углов $\varphi < 20'$ ($s < 0.038 \text{ нм}^{-1}$) при съемке в экваториальном направлении в интенсивность регистрируемого рассеяния определяющий вклад вносит меридиональная составляющая. Однако азимутальная протяженность этой составляющей быстро уменьшается с увеличением φ , и в области углов $\varphi > 25'$ ($s > 0.047 \text{ нм}^{-1}$) можно считать, что экваториальное распределение интенсивности для образцов ПП, растянутых в CO_2 , определяется внутренним строением крейзов, а именно, поперечными размерами и взаимным расположением фибрилл.

Для оценки структурных параметров фибрилл, заполняющих крейзы, из кривой экваториального рассеяния было вычтено рассеяние, обусловленное меридиональной составляющей. В дальнейшем анализировали разностное рассеяние. Разделение составляющих проводили в координатах Гинье ($s^2 - \ln I$), полагая, что суммарное рассеяние аддитивно складывается из соответствующих членов, описываемых линейными функциями типа $\ln I = A + Bs^2$ [26].

Учитывая, что меридиональная составляющая не вносит существенный вклад в общую кривую рассеяния в области углов, больших $20' - 25'$ ($s > 0.047 \text{ нм}^{-1}$), считали, что кривая с большим наклоном отражает вклад этой составляющей в экваториальное рассеяние. Кривая экваториально-

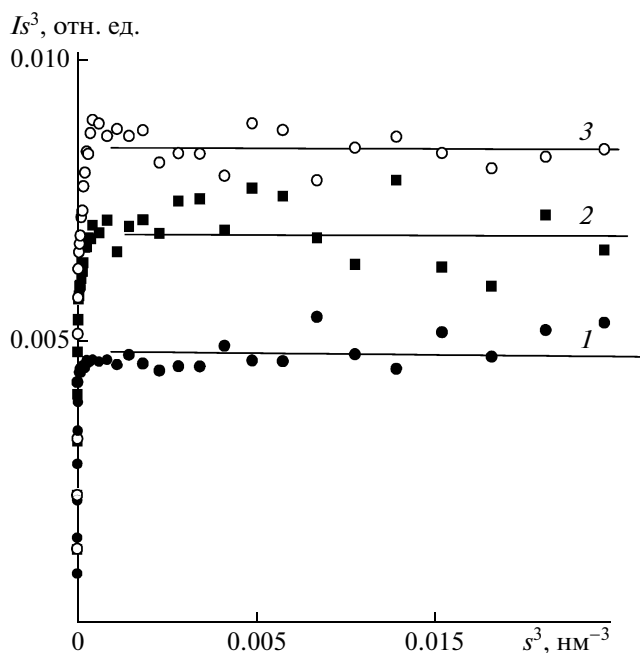


Рис. 14. Зависимости Порода в координатах $I s^3 - s^3$ для образцов ПП-1, растянутых в среде сверхкритического CO_2 на 50 (1), 100 (2) и 150% (3).

го распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния, полученная после вычитания меридиональной составляющей, показана на рис. 13 штриховыми линиями.

Известно [26], что инвариант кривой экваториального рассеяния Q ($Q = \int_{-\infty}^{+\infty} I s ds$) для системы параллельных фибрилл, заполняющих крейзы, можно представить в виде

$$Q = c(1 - c)V^*(\Delta\eta)^2$$

Здесь c — объемная концентрация фибриллизованного материала в крейзах, $\Delta\eta$ — разность электронной плотности материала фибрилл и окружающей среды, V^* — объемная доля материала, занятая крейзами. При этом

$$V^* = \frac{\Delta V}{(\Delta V + V_0)(1 - c)},$$

где ΔV — изменение объема крейзованного образца по сравнению с нерастянутым. Полученная величина Q не зависит от диаметра фибрилл.

Из приведенных соотношений, используя значения инварианта Порода Q , измеренного в абсолютных единицах, а также объема пустот $\Delta V/V_0$, образовавшихся при растяжении ПП в контакте со сверхкритическим CO_2 , находили объемную концентрацию фибриллизованного материала в крейзах. Полученные значения параметра c были использованы для расчета объема фибрилл V_ϕ ,

Характеристики микропористой структуры пленок ПП-1 и ПП-2, одноосно деформированных в среде сверхкритического CO_2 при давлении 10 МПа и температуре 35°C

Степень деформации, %	Приращение объема $\Delta V/V_0$, отн. ед.	Объемная концентрация фибрилл в крейзах c , отн. ед.	Удельный объем фибрилл V_ϕ , отн. ед.	Удельная поверхность фибрилл S_ϕ , $\text{м}^2/\text{см}^3$	Диаметр фибрилл D_ϕ , нм
ПП-1					
50	0.25	0.38	0.15	60	10.0
100	0.40	0.39	0.26	100	10.0
150	0.45	0.41	0.31	120	10.0
ПП-2					
50	0.26	0.26	0.09	40	9.0
75	0.35	0.29	0.15	70	8.5
100	0.40	0.35	0.22	90	10.0

отнесенного к объему недеформированного образца:

$$V_\phi = c \frac{\Delta V/V_0}{1 - \Delta V/V_0}$$

Площадь поверхности фибрилл S_ϕ , соединяющих стенки крейзов, определяли методом Порода (модифицированного для ориентированных систем), анализируя концевую часть кривой экваториального рассеяния [25, 26]. Кривые рассеяния в координатах Is^3-s^3 , снятые в экваториальном направлении, для образцов ПП, растянутых в сверхкритическом CO_2 , представлены на рис. 14. Видно, что в области достаточно больших углов рассеяния произведение Is^3 постоянно. Такой ход зависимости согласуется с теоретическими расчетами функции рассеяния системой ориентированных фибрилл $I \sim k/s^3$, где k — величина, пропорциональная площади поверхности фибрилл (константа Порода) [26]. Постоянство произведения Is^3 в области достаточно больших s , наблюдаемое для исследованных систем, свидетельствует о том, что фазовые границы фибрилл достаточно резкие. Из рис. 14 следует, что константа Порода растет с увеличением степени вытяжки ПП в сверхкритическом диоксиде углерода.

Величину площади поверхности фибрилл, отнесенную к объему исходного образца, рассчитывали по уравнению, предложенному в работах [25, 26]:

$$S_\phi = \frac{2\pi^2 k \lambda^2}{(\Delta\eta)^2} (1 + \Delta V/V_0) \text{ при } k = \lim_{s \rightarrow \infty} Is^3$$

Диаметр фибрилл определяли, используя значения удельного объема и удельной поверхности фибрилл:

$$D_\phi = 4V_\phi/S_\phi$$

Результаты расчета структурных параметров крейзов, образующихся при растяжении образцов ПП в сверхкритическом CO_2 , представлены в

таблице. Видно, что параметры крейзов для обоих типов образцов ПП различаются незначительно. При этом крейзы, образующиеся при растяжении пленок ПП в сверхкритической среде, обладают высокодисперсной структурой и высокоразвитой поверхностью. Диаметр фибрилл, соединяющих стенки крейзов, составляет ~10 нм, а удельная поверхность фибрилл при деформации 100–150% достигает величины 100–120 $\text{м}^2/\text{см}^3$.

Таким образом, одноосная деформация частично кристаллического ПП в среде сверхкритического диоксида углерода проходит по механизму делокализованного крейзинга и приводит к формированию открыто-пористой фибриллярной структуры нанометрического уровня дисперсности. Параметры пористой структуры близки к тем, что получают при проведении крейзинга ПП в традиционных жидких ААС. Полагаем, что получение пористых полимеров и нанокомпозитов в присутствии сверхкритических сред является перспективным направлением в материаловедении, поскольку свойства среды можно менять плавно, изменяя температуру и давление, а сам процесс представляется экологически чистым.

Авторы выражают благодарность А.Н. Озерину, С.Н. Чвалуну, Т.С. Куркину за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987. Гл. 7.
2. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
3. *Kambour R.P.* // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1973. V. 7. № 1. P. 1.
4. *Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 913.

5. *Вольнский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 549.
6. *Вольнский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2445.
7. *Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
8. *Olf H.G., Peterlin A.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 11. P. 2209.
9. *Brown N., Metzger B.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 9. P. 1979.
10. *Вольнский А.Л., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Козлова О.В., Вагина Т.М., Кечекьян А.С., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 24. № 12. С. 2614.
11. *McHugh M.A., Krukoni V.J.* Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Stoneham: Butterworth-Heineman, 1993.
12. *Hobbs T., Lesser A.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1999. V. 37. № 15. P. 1881.
13. *Garcia-Leiner M., Song J., Lesser A.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. № 12. P. 1375.
14. *Hu X., Lesser A.J.* // J. Cellular Plastics. 2006. V. 42. № 6. P. 517.
15. *Hirogaki K., Tabata I., Hisada K., Hori T.* // J. Supercritical Fluids. 2006. V. 38. № 3. P. 399.
16. *Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Никитин Л.Н., Никонорова Н.И., Долгова А.А., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф., Хохлов А.Р.* // Докл. РАН. 2009. Т. 428. № 4. С. 480.
17. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф., Ярышева Л.М., Никонорова Н.И., Аржакова О.В., Трофимчук Е.С., Долгова А.А., Семенова Е.В., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Лопатин А.М., Ефимов А.В., Оленин А.В.* Пат. 2382057 Россия. 2008.
18. *Ефимов А.В., Лапшин В.П., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 882.
19. *Ефимов А.В., Валиотти Н.Н., Дакин В.Н., Озерин А.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 963.
20. *Синевиц Е.А., Быкова И.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 10. С. 1671
21. *Xu Zh.-M., Jiang X.-L., Liu T., Hu G.-H., Zhao L., Zhu Zh.-N., Yuan W.-K.* // J. Supercritical Fluids. 2007. V. 41. № 2. P. 299.
22. *Jiang X.-L., Liu T., Xu Zh.-M., Zhao L., Hu G.-H., Yuan W.-K.* // J. Supercritical Fluids. 2009. V. 48. № 2. P. 167.
23. *Ефимов А.В., Бондарев В.П., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
24. *Cannon S.L., McKenna G.B., Statton W.O.* // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1976. V.11. № 1. P. 209.
25. *Ефимов А.В., Булаев В.М., Озерин А.Н., Ребров А.В., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750.
26. *Paredes E., Fischer E.W.* // Makromolek. Chem. 1979. V. 180. № 11. S. 2707.