

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

## КРЕЙЗИНГ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2009 г. Е. С. Трофимчук, А. В. Ефимов, Л. Н. Никитин,  
Н. И. Никонова, А. А. Долгова, Л. М. Ярышева, О. В. Аржакова,  
член-корреспондент РАН А. Л. Вольтинский, академик Н. Ф. Бакеев, академик А. Р. Хохлов

Поступило 30.04.2009 г.

Известно, что деформация твердых аморфных и частично кристаллических полимеров в жидких адсорбционно-активных средах (ААС) протекает по механизму крейзинга [1]. В процессе крейзинга возникает высокодисперсная фибриллярно-пористая ориентированная структура со средним диаметром пор и фибрилл около 10 нм.

В данной работе в качестве адсорбционно-активной среды предлагается использовать сверхкритический диоксид углерода (СК-СО<sub>2</sub>). Сверхкритические среды сочетают в себе свойства жидкостей (растворяющая способность) и газов (высокий коэффициент диффузии, низкое поверхностное натяжение). Кроме того, существует возможность плавного варьирования их физико-химических свойств в широких пределах при изменении температуры и давления [2, 3].

Известны работы, в которых проводили ориентационную вытяжку в среде СК-СО<sub>2</sub> некоторых полимеров с целью получения высокомолекулярных волокон (ПЭТФ, полиамидные, сверхвысокомолекулярные ПЭ) [5, 6] или пористых пленок (ПК) [7]. Было установлено, что в этих случаях СК-СО<sub>2</sub> оказывает пластифицирующее действие. Основное отличие предлагаемого в данной работе подхода от описанных ранее заключается в использовании адсорбционных свойств СК-СО<sub>2</sub> с целью получения пористых полимеров по механизму крейзообразования.

Следует отметить, что при удалении жидкой ААС из объема пор вследствие действия капиллярных эффектов происходят существенные структурные перестройки, приводящие к значительному снижению пористости вплоть до ее полного исчезновения. Сохранить пористую структуру полимера при высушивании удастся, только

применив специальные методики – замену жидкой среды, лиофильную сушку [4], отжиг в изометрических условиях. Можно полагать, что использование сверхкритических сред позволит решить эту проблему.

Таким образом, предметом настоящего исследования являются изучение особенностей одноосной деформации различных изотропных неориентированных кристаллических и аморфных полимерных пленок в среде сверхкритического СО<sub>2</sub>, а также определение условий формирования и параметров нанопористой структуры по механизму крейзинга.

В работе впервые показано, что одноосная деформация полимера в среде СК-СО<sub>2</sub> может протекать по механизму делокализованного крейзинга, что позволяет получать открыто пористые полимерные мембраны с нанометровым размером пор.

В качестве объектов исследования использовали промышленные неориентированные пленки изотактического полипропилена, ПП ( $M_w = 3 \cdot 10^5$ , толщина 140 мкм); аморфного полиэтилентерефталата, ПЭТФ ( $M_w = 3 \cdot 10^4$ , толщина 100 мкм); поливинилхлорида, ПВХ ( $M_w = 1.5 \cdot 10^5$ , толщина 80 мкм) и экструдированную пленку полиэтилена высокой плотности, ПЭВП ( $M_w = 2 \cdot 10^5$ , толщина 75 мкм). Предварительно пленки ПЭТФ кристаллизовали при 150°C в течение 1 ч (степень кристалличности составила 39%); пленки ПП отжигали при 140°C в течение 3 ч.

Одноосное деформирование полимерных пленок осуществляли в вытяжном устройстве высокого давления оригинальной конструкции<sup>1</sup>, термостатируемом в течение 30 мин при 35°C и давлении СО<sub>2</sub> 10 МПа. Скорость растяжения образцов составляла 5% в 1 мин. Полное удаление СК-СО<sub>2</sub> из объема полимеров осуществляли путем простого

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова

Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова  
Российской Академии наук, Москва

<sup>1</sup> Совместная разработка ИНЭОСа РАН и лаборатории структуры полимеров химического факультета МГУ.

снижения давления в устройстве ниже критических значений (31.1°C и 7.38 МПа).

Объемную пористость вычисляли как отношение приращения объема (вычисляли по изменению геометрических размеров) образцов в процессе вытяжки в СК-СО<sub>2</sub> к конечному объему. Средний размер пор определяли по методу жидкостной проницаемости под давлением [8] на ультрафильтрационной ячейке ФМО-2 в условиях, предотвращающих усадку образцов. В качестве жидкости для проникания в работе использовали этанол, который пропускали через образец под давлением 0.2 МПа.

Структуру пористых образцов исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на установке УРС-60 (точечная коллимация) с длиной волны излучения  $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$  и на малоугловой камере КРМ-1 (щелевая коллимация пучка).

В процессе работы в среде сверхкритического СО<sub>2</sub> были одноосно деформированы промышленные пленки различных аморфных и кристаллических полимеров. Установлено, что деформация пленок аморфного ПЭТФ и ПВХ в СК-СО<sub>2</sub> не сопровождается образованием классических крейзов. Деформированные пленки характеризуются очень низкой пористостью и отсутствием проницаемости по этанолу. Однако известно, что указанные полимеры ниже температуры стеклования в традиционных жидких ААС, например спиртах, деформируются по механизму классического крейзинга. По-видимому, отсутствие крейзов при деформации аморфного ПЭТФ и ПВХ в среде СК-СО<sub>2</sub> можно объяснить пластифицирующим действием низкомолекулярного компонента на эти полимеры.

При растяжении в среде СК-СО<sub>2</sub> пленки частично кристаллического ПЭТФ на ее поверхности наблюдали образование системы коротких разветвляющихся трещин. Однако на сколе образцов не обнаружено каких-либо крейзов или пор. Вероятно, в пленке ПЭТФ на поверхности происходит зарождение крейзов, но их рост прекращается вследствие пластифицирующего действия СК-СО<sub>2</sub>. Следует отметить, что выдерживание пленки частично кристаллического ПЭТФ в СК-среде сопровождается заметным увеличением ее степени кристалличности (на 10%).

Вместе с тем оказалось, что деформация частично кристаллических полимеров ПП и ПЭВП в СК-СО<sub>2</sub> происходит однородно, без образования шейки и сопровождается интенсивным порообразованием. В этом случае наблюдалось побеление рабочей части образцов. Отметим, что пленки, растянутые на воздухе с образованием шейки, оставались полупрозрачными. На рис. 1 представлены зависимости объемной пористости образцов ПП и ПЭВП от степени деформации в

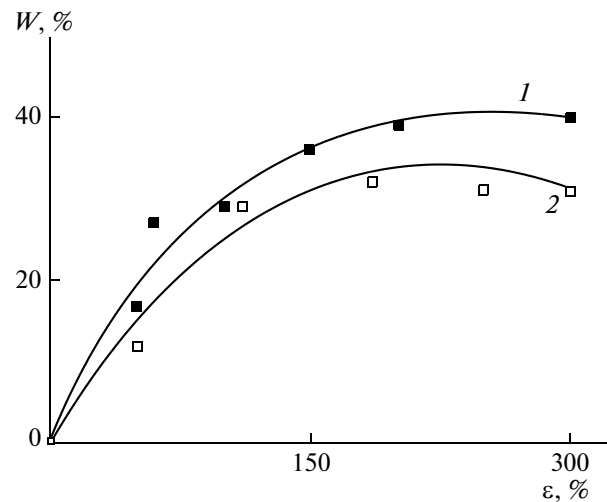


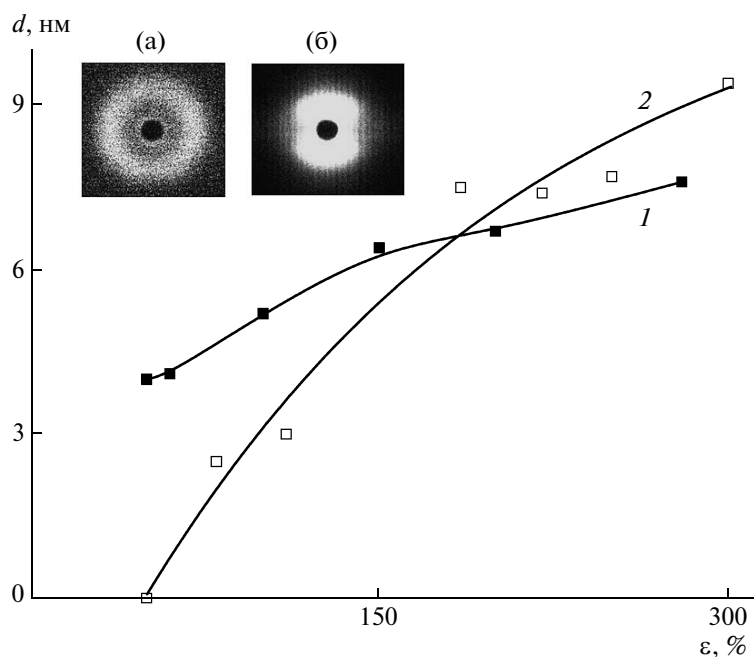
Рис. 1. Зависимости эффективной объемной пористости отожженного ПП (1) и ПЭВП (2) от степени их деформации в СК-СО<sub>2</sub>.

СК-СО<sub>2</sub>. Видно, что пористость образцов быстро возрастает до  $\epsilon = 150\%$  и затем остается практически постоянной до 300%. Максимальное значение пористости для отожженного ПП составило около 40 об. %, для ПЭВП – около 35 об. %.

Важные данные о микропористой структуре, образующейся при растяжении в СК-СО<sub>2</sub>, получены при анализе проницаемости деформированных образцов и проведении экспериментов по контрастированию красителем. Замечено, что они прокрашиваются спиртовыми растворами органических красителей. Это может свидетельствовать о наличии в них достаточно большого количества открытых сквозных пор. Была измерена проницаемость этанола через пленки ПП и ПЭВП, растянутых в СК-СО<sub>2</sub>, и по закону Пуазейля рассчитаны эффективные поперечные размеры сквозных пор [8]. Из рис. 2 видно, что в случае пленки ПЭВП в интервале деформаций 80–150% размер пор  $d$  возрастает от 2.5 до 5.5 нм. При дальнейшем увеличении деформации полимера в СК-СО<sub>2</sub> диаметр пор меняется незначительно (7.5–9 нм). Для образцов ПП при тех же значениях деформации диаметр пор составлял 4–8 нм.

Из литературных данных известно, что формирование пор размером порядка десятков нанострем является характерным признаком деформации частично кристаллических полимеров с образованием крейзов. По данным МУРР, поперечный размер пор между фибриллами в крейзах, образующихся при деформировании частично кристаллических полимеров (ПЭВП, ПП) в жидких средах, составляет 5–25 нм [9].

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что деформирование ПП и ПЭВП в



**Рис. 2.** Зависимости среднего диаметра пор ( $d$ ) отожденного ПП (1) и ПЭВП (2) от степени их деформации в СК-СО<sub>2</sub>. Приведены рентгеновские снимки структуры отожденного ПП без деформации (а) и со степенью деформации 100% (б).

контакте с СК-СО<sub>2</sub> протекает по механизму крейзинга. Следует отметить, что образующуюся пористую структуру не удастся визуализировать с помощью микроскопических методов. По-видимому, в этом случае реализуется так называемый делокализованный тип крейзинга, при котором в материале образуется система взаимосвязанных мелких пор, локализованных в межламеллярных областях частично кристаллического полимера. В основном этот вид крейзинга наблюдается при деформации частично кристаллических полимеров (в частности, ПП и ПЭВП) в активных жидких средах, способных вызывать их ограниченное набухание [10].

Исследование структуры крейзованных в среде СК-СО<sub>2</sub> образцов (на примере отожденного ПП) проведено методом МУРР. Исходный изотропный образец ПП характеризуется кольцевым рефлексом с практически равномерным почернением по окружности, соответствующим значению большого периода 240 Å (рис. 2). Образование крейзов приводит к резкому (на несколько порядков) увеличению интенсивности МУРР по сравнению с исходным недеформированным полимером. На малоугловой рентгенограмме образца ПП, растянутого в СК-СО<sub>2</sub> на 100%, присутствует рассеяние двух типов: интенсивное диффузное рассеяние в форме веера, сосредоточенное в меридиональной области, и менее интенсивное, вытянутое в направлении растяжения, экваториальное рассеяние (рис. 2). Предпо-

лагается, что меридиональное рассеяние возникает за счет дифракции рентгеновских лучей на системе мелких пор, расположенных своей длинной осью преимущественно перпендикулярно направлению растяжения. Появление экваториального рассеяния обусловлено разобщенными в пространстве, ориентированными в направлении растяжения фибриллами, соединяющими стенки крейзов. Ранее сходные картины МУРР получали для пленок ПП, деформированных по механизму делокализованного крейзинга [9].

В данной работе экваториальные распределения интенсивности МУРР, измеренной в абсолютных единицах, были использованы для определения по методу Бёрда (модифицированного для ориентированных систем) удельной внутренней поверхности фибрилл, соединяющих стенки крейзов [11]. Для определения диаметра фибрилл применен метод Гинье. Установлено, что диаметр полимерных фибрилл в области деформаций от 50 до 200% изменяется незначительно и составляет 11–12 нм, удельная поверхность фибрилл в этом случае возрастает от 70 до 130 м<sup>2</sup>/г. Представленные данные показывают, что крейзы, образующиеся при деформации полимеров в сверхкритической среде, обладают высокодисперсной структурой и высокоразвитой поверхностью.

Известно, что характерной особенностью крейзованных материалов является лабильность их структуры. Образцы стеклообразных и кристаллических полимеров, деформация которых

происходит по механизму крейзинга, обладают в значительной степени способностью восстанавливать свои размеры после снятия нагрузки, что обусловлено “захлопыванием” крейзов [12]. Например, продольная относительная усадка образцов ПЭВП и ПП после растяжения в жидких ААС на сотни процентов достигает значений 80–95% от предварительной деформации полимера. В то же время вынужденные эластические деформации частично кристаллических полимеров, происходящие без нарушения сплошности материала, в значительной степени необратимы. Так, усадка образцов ПЭВП и отожженного ПП, растянутых на воздухе с образованием шейки до относительной деформации 100–200%, не превышала 30–40%. Обнаружено, что после вытяжки пленок в среде СК-СО<sub>2</sub> на 50–200% усадка ПП и ПЭВП при быстрой разгрузке составила соответственно 95–85 и 85–75% от заданной деформации. Эти данные подтверждают сделанное выше заключение о реализации механизма крейзообразования при растяжении частично кристаллических полимеров в среде СК-СО<sub>2</sub>.

Таким образом, в работе впервые показано, что одноосная деформация полимеров в среде СК-СО<sub>2</sub> может проходить по механизму крейзинга и приводить к формированию открыто пористой фибриллярной структуры нанометрического уровня. Поскольку сверхкритический диоксид углерода — экологически чистая, пожаро- и взрывобезопасная среда, он является очень перспективным для использования в качестве крейзующей среды по сравнению с традиционными жидкими ААС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 07–03–91584, 08–03–00294, 08–03–12152 и 08–03–90012), Отделения химии и наук о материалах Российской Академии наук

(программа “Создание новых металлических, керамических, стекло, полимерных и композиционных материалов”), Президиума Российской Академии наук (программа П27 “Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов”) и Фонда содействия отечественной науке.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. *Haytt J.A.* // J. Organ. Chem. 1984. V. 49. P. 5097–5101.
3. *McHugh M.A., Krukonis V.J.* Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1993.
4. *Синевич Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1521–1528.
5. *Hobbs T., Lesser A.J.* // J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 1881–1891.
6. *Garcia-Leiner M., Song J., Lesser A.J.* // J. Polym. Sci. Pt B: Polym. Phys. 2003. V. 41. P. 1375–1383.
7. *Hu X., Lesser A.J.* // J. Cell. Plastics. 2006. V. 42. P. 517–527.
8. *Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 887–889.
9. *Ефимов А.В., Лапшин В.П., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 882–886.
10. *Ефимов А.В., Бондарев В.П., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690–1695.
11. *Ефимов А.В., Булаев В.М., Озерин А.Н. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750–1756.
12. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005. 230 с.