СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 5, серия А, 2021

РАСТВОРЫ

Размерные эффекты при расслаивании раствора полиметилметакрилат–ацетон–гексан
В. Б. Федосеев 295

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Влияние сомономеров на свойства сополиэфиров бутиленсукцината
А. Г. Потапов, И. К. Шундрина 301

Эффект “памяти” в пористых пленках полиэтилена, предварительно деформированных в среде сверхкритического CO_2
А. О. Роенко, Е. С. Трофимчук, А. В. Ефимов, Г. А. Армеев, Н. И. Никонорова, А. Ю. Николаев, А. Л. Волынский 307

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Влияние экспозиции в водной среде при повышенной температуре на структуру нетканых материалов на основе полилактида и натурального каучука
С. Г. Карпова, Ю. В. Тертышная, М. В. Подзорова, А. А. Попов 322

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Влияние кристаллической структуры компонентов и граничного слоя между ними на механические свойства композиций полипропилен–полиэтилен высокой плотности
Б. Ф. Шклярук, В. А. Герасин, М. А. Гусева, В. В. Малетина 334

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Роль межмолекулярных зацеплений в процессах образования наноразмерных пор при деформировании полиэтилена: атомистическое моделирование
М. А. Логунов, Н. Д. Орехов 344

ПЕРСОНАЛИИ

Валерий Петрович Шибаев (к 85-летию со дня рождения) 354

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 5, с. 295–300

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:532.7

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ РАССЛАИВАНИИ РАСТВОРА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ–АЦЕТОН–ГЕКСАН

© 2021 г. В. Б. Федосеев*

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)
603137 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, Россия

**e-mail: vbfedoseev@yandex.ru*

Поступила в редакцию 31.03.2021 г.
После доработки 04.05.2021 г.
Принята к публикации 27.05.2021 г.

Размерные эффекты меняют свойства и поведение растворов полимера при фазовых превращениях. Это существенно усложняет построение фазовых диаграмм зависимостью фазового равновесия от объема, геометрической формы межфазных границ, состава смеси, появлением несуществующих в макросистемах метастабильных фаз. В работе описаны некоторые закономерности поведения трехкомпонентных полимерсодержащих растворов. Методами химической термодинамики смоделировано расслаивание смеси гексан–ацетон–ПММА с образованием структуры ядро–оболочка (core–shell) в каплях субмикронного радиуса. Состояние раствора описано уравнениями Флори–Хаггинса. Глобальное и метастабильные равновесные состояния определены поиском минимумов функции Гиббса, включающей поверхностную энергию межфазных границ. Показано, что уменьшение объема меняет область гетерогенности (повышает растворимость ПММА), равновесный состав сосуществующих фаз и приводит к появлению метастабильных состояний, отсутствующих в макрофазах. Описана область составов, в которой существует конкуренция между основными термодинамически выгодными core–shell состояниями (полимер в ядре, полимер в оболочке).

DOI: 10.31857/S2308112021050047

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые превращения в макросистеме и в условиях малого объема имеют существенные отличия [1, 2]. Это проявляется в виде размерных эффектов и приводит к заметным изменениям характеристик фазового равновесия (температур фазовых переходов, смещению ликвидуса, солидуса и других характеристических точек на диаграммах состояния) [3, 4]. Важной особенностью является то, что в условиях малого объема могут существовать фазы, которые в макросистемах термодинамически неустойчивы [5–7]. Характер и величина размерных эффектов определяется не только объемом системы, но и формой межфазных границ [8–10], исходным составом системы [11]. Важнейшее следствие этого – возможность модификации физических и химических свойств наноматериалов [2].

Увеличение числа факторов, влияющих на фазовые превращения в малом объеме, существенно осложняет использование справочных и экспериментальных данных о диаграммах, полученных для макросистем, что делает необходимым более детальное моделирование свойств и поведения веществ в условиях малого объема. При рассмотрении наносистем со счетным количеством атомов нередко применяется молекулярная динамика [12, 13]. Для моделирования фазовых превращений в более крупных системах применяется химическая термодинамика [14, 15], критерии применимости которой рассмотрены в работах [16, 17].

Размерные эффекты, имеющие термодинамическую природу, проявляются и в полимерсодержащих растворах. Для них модельные расчеты фазовых равновесий пока весьма малочисленны [10, 18]. Моделирование подобных эффектов представляет несомненный интерес при создании и оптимизации современных технологий производства полимерных материалов [19–21].

В малом объеме сосуществующие растворы чаще всего образуют структуры типа ядро–оболочка (core–shell), о чем свидетельствует множество методов их получения [20, 22]. Важным примером core–shell структур являются устойчивые полимерные мицеллы или нанокапсулы, применяемые как носители лекарственных средств и генов [23]. Свойства этих объектов определяются их структурой и составом сосуществующих фаз. Размерные эффекты позволяют управлять некото-

рыми практически важными свойствами полимерных мицелл [20], в частности, способствуя увеличению содержания малорастворимых компонентов в капсулированных растворах.

Другое перспективное приложение размерных эффектов при фазовых превращениях в полимерных композициях – формирование массивных пластин с пористой структурой [24]. Особые свойства таких материалов достигаются при функционализации поверхности пор за счет расслаивания внутрипоровых растворов олигомеров, полимера и растворителя [25, 26]. В частности, на основе подобной технологии создаются асимметричные мембраны [27, 28].

Фазовые равновесия в трехкомпонентных полимерсодержащих системах описаны и экспериментально, и теоретически [29]. При термодинамическом описании и построении диаграмм состояния этих систем обычно применяется уравнение состояния Флори–Хаггинса. Примеры его использования имеются для смесей вода–муравьиная кислота–полиамид [28], вода–ацетон–ацетат целлюлозы [27], для водных растворов ПММА с ацетоном, *н*-бутилацетатом или гексаном [30] и множества других [31, 32].

Немногочисленные результаты моделирования размерных эффектов для тройных смесей [33] позволяют ожидать, что в полимерсодержащих системах могут наблюдаться такие эффекты, как изменение области гетерогенности или изменение взаимной растворимости компонентов, существование метастабильных фаз и состояний. Модели, описывающие размерные эффекты при фазовых превращениях в тройных полимерсодержащих смесях, на данный момент практически отсутствуют. Приведенные результаты позволяют восполнить этот пробел.

Сложность моделирования размерных эффектов при фазовых превращениях в тройных смесях связана с чувствительностью энергии Гиббса к дополнительным параметрам (объем и состав смеси, форма межфазных границ, поверхностные свойства, плотность, молекулярный объем компонентов). Количество параметров возрастает при добавлении новых компонентов. Энергия Гиббса системы малого объема может иметь множество локальных минимумов, некоторые из которых отсутствуют в макросистемах. Другой проблемой является наглядное отображение и интерпретация результатов расчета.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕР

В работе смоделированы размерные эффекты при фазовых превращениях для системы типа полимер–растворитель–осадитель, подчиняющейся уравнениям состояния Флори–Хаггинса. В качестве примера рассмотрена смесь ПММА–ацетон–гексан, описанная в работе [30].

Метод моделирования размерных эффектов приведен в работах [10, 15]. Он основан на анализе минимумов полной энергии Гиббса системы G, в которую включена поверхностная энергия всех межфазных границ. Этот подход отличается от аналогов (например, [34]) возможностью поиска не только глобального термодинамического равновесия, но и других устойчивых метастабильных состояний.

Энергия Гиббса G представлена как

$$G = \frac{n_c G_{FH,c} + n_s G_{FH,s} + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_c}{n_0},$$

где $n_0 = n_c + n_s$, $n_j = \sum_i n_{ij}$ – суммарное число молей компонентов в системе и сосуществующих фазах $j = c, s$ (соответственно core и shell), $i = 1, 2, 3$ – номер компонента (ПММА, ацетон, гексан соответственно), σ_s и σ_{cs} – поверхностное натяжение на внешней (shell) и внутренней (core–shell) границах раздела, A_c, A_s – площадь поверхности core и shell фаз. Величины поверхностного натяжения растворов оценивались в линейном приближении $\sigma_j = \sum_i x_{ij}\sigma_i$, $x_{ij} = n_{ij}/\sum_i n_{ij}$ – мольная доля, σ_i – поверхностное натяжение чистых компонентов, $\sigma_{cs} = 0.5(\sigma_c + \sigma_s)$.

Энергия Гиббса полимерсодержащих растворов $G_{FH,j}$ описана уравнением состояния Флори–Хаггинса

$$G_{FH} = \sum_i n_i \ln \phi_i + g_{12}(\nu_2) n_1 \phi_2 + g_{23}(u_3) n_2 \phi_3 + \chi_{13} n_1 \phi_3$$

Здесь ϕ_i – объемные доли компонентов, $u_2 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2}$, $u_3 = \frac{\phi_3}{\phi_2 + \phi_3}$, $g_{12} = 1.574 + 2.277/(1 + 3.026u_2)$, $g_{23} = 0.48 + 0.23u_3$, $\chi_{13} = 2.07$ [30].

Предполагается, что при расслаивании раствора образуется core–shell-конфигурация. Core-фаза имеет вид сферического включения, которое окружено shell-фазой – шаровым слоем из сосуществующего раствора. При сферической конфигурации условия сохранения количества вещества однозначно связывают между собой объемы фаз, радиус и площадь внешней и внутренней межфазной границ, концентрации компонентов в сосуществующих растворах, суммарное количество молей каждого компонента в системе и отдельных фазах.

Условия сохранения количества вещества ($n_i = n_{ic} + n_{is} = \text{const}$) делают величину G функцией трех независимых переменных n_{ic}. Параметрами

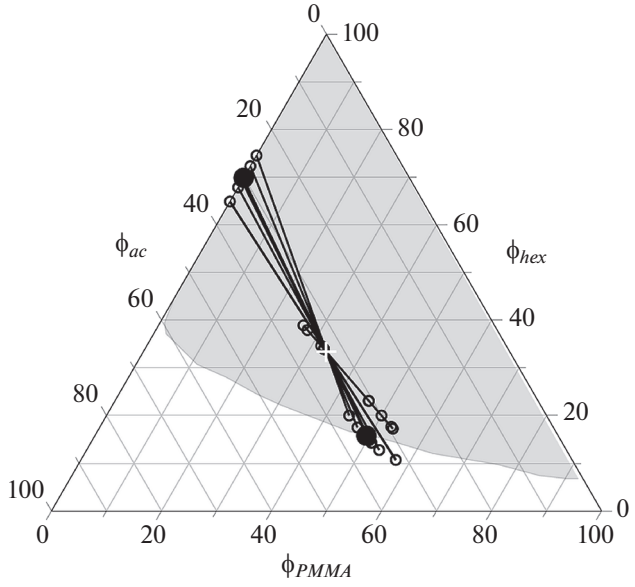


Рис. 1. Ноды core–shell-состояний смеси гексан–ацетон–ПММА с $\phi_{ac} = \phi_{hex} = \phi_{PMMA}$ для капель разного размера (r = 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 нм). Область гетерогенности макросистемы окрашена серым, концы ноды макросостояния отмечены крупными черными точками. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

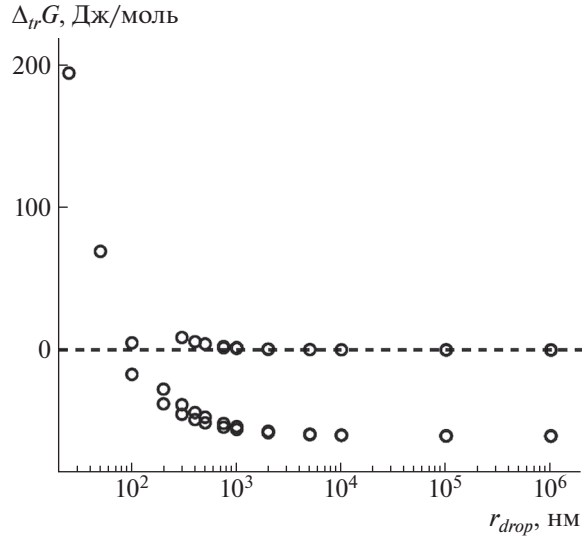


Рис. 2. Зависимость $\Delta_{tr}G$ от радиуса капли раствора, содержащего равные объемные доли компонентов.

модели являются состав системы (n_i), свойства компонентов (молярная масса, поверхностное натяжение, величины g, χ). Их могут дополнить температура, давление и геометрическая форма. Молярный объем и поверхностное натяжение гексана и ацетона – справочные величины, для ПММА использованы значения $\sigma_3 = 0.04$ Н/м [35, 36] и V_3 = 117200 см^3/моль [30]. Минимумы функции $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ соответствуют устойчивым равновесным состояниям, для которых состав и объем сосуществующих фаз полностью определены величинами n_i, n_{ic}.

Поиск минимумов $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ проводился на трехмерной сетке, шаг которой ($\Delta n_{ic}/n_i$ = 0.015–0.03) задает точность локализации минимумов ~1–3%. Уменьшение Δn_{ic} повышает точность, но увеличивает время счета.

Функция $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ для конфигурации core–shell в макросостоянии имеет по крайней мере два минимума, отличающихся тем, какой из сосуществующих растворов занимает core-положение. Например, более выгодным состоянием для смеси анилин–метилциклопентан–гексан является core-фаза с высоким содержанием анилина, имеющим высокое поверхностное натяжение [33]. Состояния с иным расположением сосуществующих фаз в системах малого объема метастабильные [37]. Для моделируемой смеси гексан–ацетон–ПММА состояние глобального равновесия core–shell, как показано далее, зависит от состава и объема смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Показать некоторые закономерности поведения тройных систем при фазовых превращениях позволяет наложение дополнительных условий на состав исходной смеси. Рассмотрено влияние на фазовые равновесия радиуса капли при постоянном составе смеси и состава смеси при постоянном радиусе.

Размерный эффект наиболее ярко демонстрируется результатами моделирования смеси с равными объемными долями компонентов ($\phi_{ac} = \phi_{hex} = \phi_{PMMA}$) (рис. 1 и 2). На рис. 1 показаны ноды core–shell-состояния смеси гексан–ацетон–ПММА (при 25°C), полученные при изменении радиуса капли от 50 нм до макроскопических размеров. Серый цвет имеет область расслаивания смеси гексан–ацетон–ПММА в макросостоянии [30].

Диаграмма (рис. 1) позволяет заметить, что концы нод не лежат на бинодали макросистемы, ноды не параллельны друг другу и могут быть сгруппированы в серии. Удаление концов нод от бинодали макросистемы свидетельствует о влиянии размера капли на взаимную растворимость компонентов. Увеличение или уменьшение растворимости зависит от того, какой из сосуществующих растворов находится в core-фазе. Непараллельность нод также свидетельствует о размерной зависимости равновесного состава фаз. Разделение нод на серии отображает существование ста-

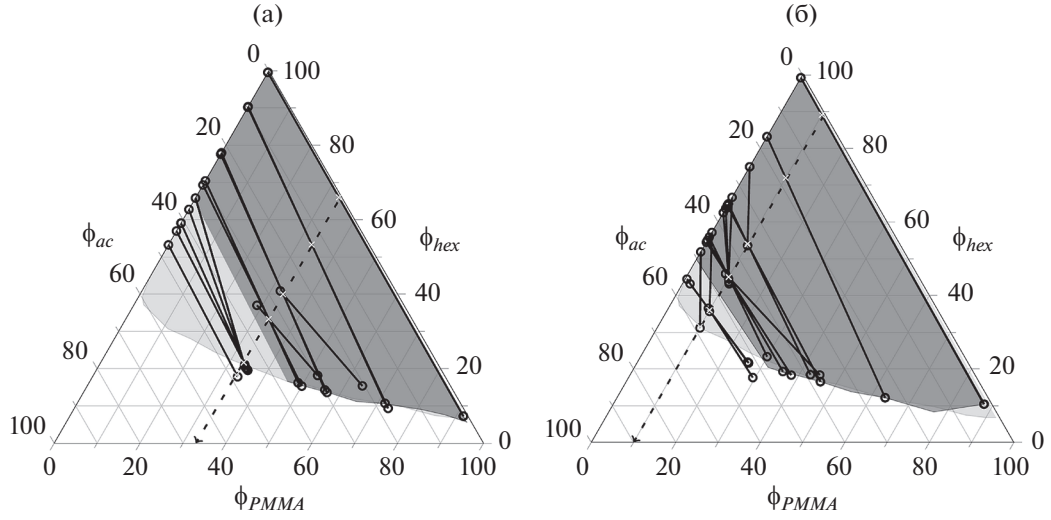


Рис. 3. Ноды core–shell-состояний смеси гексан–ацетон–ПММА при $r = 0.5$ мкм для $\phi_{PMMA} = 33.3$ (а) и 10 об. % (б). Размер кружков пропорционален радиусу core-фазы. Светло-серым цветом указана область гетерогенности макросистемы, темно-серым выделены состояния с $\Delta_{tr}G < 0$.

бильных и метастабильных состояний с разным составом и объемом сосуществующих фаз. На рис. 2 показана энергия Гиббса расслаивания раствора ($\Delta_{tr}G$) core–shell-состояний в зависимости от радиуса капли. Близко расположенные или совмещающиеся точки соответствуют парам состояний полимер в core-фазе и полимер в shell-фазе. Для макросистем эти состояния практически совпадают по энергии и составу фаз. Расхождение их энергии становится заметным при микронных размерах. Радиус core-фазы имеет разные значения для стабильных и метастабильных состояний и тоже зависит от объема капли. Основная группа состояний соответствует минимальным значениям энергии Гиббса расслаивания раствора ($\Delta_{tr}G$), в нее входит макросостояние ($r \to \infty$). указанные состояния соответствуют глобальному равновесию $\Delta_{tr}G < 0$ при уменьшении размеров системы до субмикронных. Ниже $r < 10^2$ мкм они становятся метастабильными по отношению к гомогенному состоянию.

Группа необычных состояний с $\Delta_{ttr}G \approx -0$, лежащая практически на одной прямой внутри области гетерогенности, показана на рис. 1. Они обнаруживаются для составов близких к $\phi_{ac} \approx \phi_{hex} \approx \phi_{PMMA}$, метастабильны относительно глобального равновесия (рис. 2) и немного выгоднее гомогенного состояния. От множества других гетерогенных состояний отличаются тем, что полимер присутствует в заметной концентрации в обоих сосуществующих растворах. Поскольку они найдены и у макросистем, они не являются следствием размерных эффектов. Без подтверждения реальности подобных состояний их можно рассматривать как артефакт модели Флори–Хаггинса с использованными параметрами [30]. Серия расчетов для капель с фиксированным радиусом и концентрацией полимера показана на рис. 3. Диаграмма демонстрирует ноды core–shell-состояний капель радиусом 0.5 мкм для двух составов с фиксированной концентрацией ПММА (33.3 и 10 об. %), соответствующие разному составу растворителя. При малых концентрациях гексана (осадителя) на диаграммах видны только парные ноды, относящиеся к двум термодинамически выгодным состояниям (полимер в core-фазе или полимер в shell-фазе). Ноды менее выгодных метастабильных состояний появляются при увеличении количества гексана. Анализ функции $G(n_{1c}, n_{2c}, n_{3c})$ дает до трех и более таких состояний, и их число растет при приближении к границе области гетерогенности макросистемы. Реализуемость подобных состояний заслуживает отдельного обсуждения.

Диаграммы, приведенные на рис. 3а и 3б, демонстрируют, что концентрация полимера ϕ_{PMMA} влияет на границы области расслаивания. Гомогенный раствор является глобальным термодинамическим равновесием для капель с $r = 0.5$ мкм, $\phi_{PMMA} = 33.3$ об. % (рис. 3а) при $\phi_{ac} > 35$ об. %, или $\phi_{PMMA} = 10$ об. % (рис. 3б) при $\phi_{ac} > 50$ об. %.

Данную закономерность уточняет рис. 4. На нем показана область составов, образующих core–shell-состояния с $\Delta_{tr}G < 0$. Как видно, сосуществующие растворы конкурируют за положение в core–shell-структуре. При малом количестве ПММА наиболее выгодным является размещение полимера в core фазе, при высоком – в

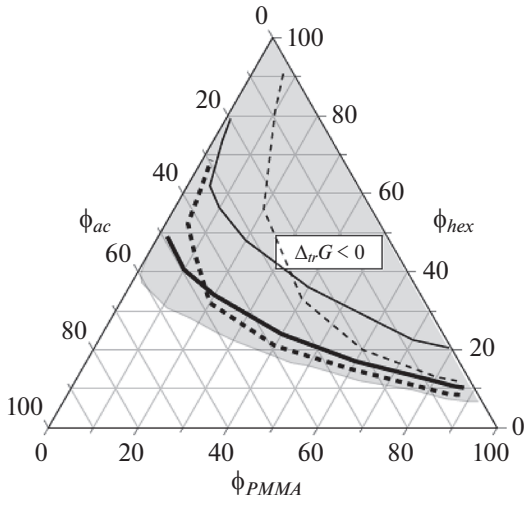


Рис. 4. Область составов, в которой термодинамически выгодны ($\Delta_{tr}G < 0$) состояния с ПММА в core-фазе (сплошная линия) или с ПММА в shell-фазе (пунктир). $r = 50$ (тонкие линии) и 500 нм (полужирные).

shell-фазе. Какое из этих состояний соответствует глобальному равновесию при промежуточных концентрациях полимера, зависит от состава и объема смеси. Система обладает бистабильностью, если перестановка сосуществующих фаз приводит к равным или сопоставимым $\Delta_{tr}G$. Область конкуренции стабильных core–shell состояний разного типа (полимер в ядре и полимер в оболочке) расширяется с увеличением объема и в пределе совпадает с областью гетерогенности макросистемы.

И вне, и внутри области $\Delta_{tr}G < 0$ (рис. 4), могут находиться другие метастабильные состояния (их можно видеть на рис. 2 и 3). Для некоторых из них величина $\Delta_{tr}G$ заметно выше нуля (рис. 2). Распад гомогенного раствора с образованием таких состояний термодинамически невыгоден и маловероятен. Тем не менее, подобные метастабильные состояния в каплях могут возникать при быстром испарении или конденсации летучих компонентов из внешней среды. Переход системы между разными состояниями может стимулировать внешнее воздействие, например, деформация [18, 38].

Би- и мультистабильность мелких капель полимерного раствора может быть важна при производстве полимерных частиц с заданной структурой: полых сфер, полимерных капсул, микрогранул или массивных пористых материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На фазовое равновесие в малом объеме оказывают существенное влияние множество параметров, которые не имеют значения для макросистем: объем и состав смеси, форма системы и межфазных границ, поверхностные свойства компонентов. Представленные на диаграммах (рис. 1, 3, 4) результаты демонстрируют зависимость от объема и состава смеси гексан–ацетон–ПММА области расслаивания, состава сосуществующих фаз, возможности возникновения и количества метастабильных состояний, отсутствующих в макросистемах.

Применение фазовых диаграмм, построенных для макросистем, становится не совсем корректным уже для субмикролитровых объемов полимерсодержащего раствора. Проблема решается детальным моделированием каждого конкретного случая либо поиском закономерностей, позволяющих прогнозировать отклик системы на изменение соответствующих параметров.

На основе приведенных результатов можно сформулировать ряд таких закономерностей. Уменьшение объема смеси приводит к увеличению области гомогенности за счет роста растворимости полимера, граница этой области зависит от объема системы и исходного состава смеси; к зависимости равновесного состава фаз от их положения в core–shell-структуре и разнонаправленному отклонению от состава сосуществующих фаз в макросистеме; к возникновению мультистабильности и конкуренции стабильных и метастабильных равновесных состояний с сопоставимыми энергиями, но разным составом сосуществующих фаз. В случае смеси гексан–ацетон–ПММА полимер может содержаться при глобальном равновесии как в ядре, так и в оболочке core–shell-структуры.

Перечисленные закономерности получены при моделировании конкретной смеси и в общем случае могут иметь более сложный характер. Например, замена гексана компонентом с более высоким поверхностным натяжением может привести к исчезновению свойства бистабильности. В связи с этим для обобщения необходимо рассмотреть смеси, содержащие компоненты с разными свойствами. Тем не менее, описанные закономерности имеют общую термодинамическую природу и в разной степени могут воспроизводиться для других полимерсодержащих растворов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Института металлоорганической химии РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
2. *Qiu L., Zhu N., Feng Y., Michaelides E.E., Żyła G., Jing D., Zhang X., Norris P.M., Markides C.N., Mahian O.* // Phys. Rep. 2020. V. 843. № 2. P. 1.

3. *Jabbareh M.A., Monji F.* //Calphad. 2018. V. 60. P. 208.
4. *Ghasemi M., Zanolli Z., Stankovski M., Johansson J.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 41. P. 17387.
5. *Satoh N., Nakashima T., Yamamoto K.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1959.
6. *Grünwald M., Lutker K., Alivisatos A.P.* // Nanoletters. 2012. V. 13. № 4. P. 1367.
7. *Fedoseev V.B., Shishulin A.V., Titaeva E.K., Fedoseeva E.N.* // Phys. Solid State. 2016. V. 58. № 10. P. 2095.
8. *Guisbiers G., Buchaillot L.* // Phys. Lett. A. 2009. V. 374. № 2. P. 305.
9. *Yan Z., Taylor M.G., Mascareno A., Mpourmpakis G.* // Nano Lett. 2018. V. 18. № 4. P. 2696.
10. *Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // J. Eng. Phys. Thermophy. 2020. V. 93. № 4. P. 802.
11. *Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // Tech. Phys. Lett. 2020. V. 46. P. 938.
12. *Calvo F.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 42. P. 27922.
13. *Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Самсонов М.В., Самсонов В.М.* // Физ.-хим. аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. № 11. P. 364.
14. *Park J., Lee J.* // Calphad. 2008. V. 32. № 1. P. 135.
15. *Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 3. P. 436.
16. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
17. *Tovbin Y.K.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 1. P. 1.
18. *Shishulin A.V., Fedoseev V.B.* // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 3. P. 340.
19. *Paul D.R., Robeson L.M.* // Polymer. 2008. V. 49. № 15. P. 3187.
20. *Rao J.P., Geckeler K.E.* // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. № 7. P. 887.
21. *Fedoseeva E.N., Fedoseev V.B.* // Condens. Matter Interphases. 2020. № 22 (3). P. 397.
22. *Gawande M.B., Goswami A., Asefa T., Guo H., Biradar A.V., Peng D.-L., Zboril R., Varma R.S.* // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. № 21. P. 7540.
23. *Wu C., Ying A., Ren S.* // Colloid Polym. Sci. 2013. V. 291. № 4. P. 827.
24. *Chesnokov S.A., Chechet Y.V., Yudin V.V., Abakumov G.A.* // High Energ. Chem. 2019. V. 53. № 5. P. 413.
25. *Kovylin R.S., Vlasova O.V., Baten'kin M.A., Kulikova T.I., Chesnokov S.A.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 9. P. 1748.
26. *Lenshina N.A., Arsenyev M.V., Baten'kin M.A., Chesnokov S.A.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 9. P. 1741.
27. *Yilmaz L., McHugh A.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 31. № 4. P. 997.
28. *El-Gendi A., Abdalla H., Ali S.* // Aust. J. Basic Appl. Sci. 2012. V. 6. № 5. P. 62.
29. *Chalykh A.E., Gerasimov V.K.* // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 1. P. 59.
30. *Lai J.Y., Lin S.F., Lin F.C., Wang D.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 4. P. 607.
31. *Wei Y.M., Xu Z.L., Yang X.T., Liu H.L.* // Desalination. 2006. V. 192. № 1–3. P. 91.
32. *Nivedita S., Ahamed D., Joseph S.* // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. № 13. P. 5431.
33. *Fedoseev V.B.* // Tech. Phys. Lett. 2021. V. 47. № 2. P. 135.
34. *Kaptay G.* // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. № 24. P. 8320.
35. *Аскадский А.А., Размадзе Т.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1991. V. 33. № 5. P. 1141.
36. *Чалых А.Е., Бусыгин В.Б., Степаненко В.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. V. 41. № 11. P. 1843.
37. *Fedoseev V.B.* // Phys. Solid State. 2015. V. 57. № 3. P. 599.
38. *Vshivkov S.A.* // Polymer Science A. 2009. V. 51. № 8. P. 858.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 5, с. 301–306

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:542.953

ВЛИЯНИЕ СОМОНОМЕРОВ НА СВОЙСТВА СОПОЛИЭФИРОВ БУТИЛЕНСУКЦИНАТА

© 2021 г. А. Г. Потапов[a,*], И. К. Шундрина[b]

[a] Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, Россия
[b] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 7, Россия
**e-mail: potapov@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.
После доработки 27.04.2021 г.
Принята к публикации 11.05.2021 г.

Изучены свойства тройных сополимеров бутиленсукцината с содержанием 5 и 10 мол. % звеньев алифатических диолов и дикарбоновых кислот в качестве третьего сомономера. Сополимеры имеют пониженные прочностные характеристики по сравнению с полибутиленсукцинатом. Теплота плавления, температура стеклования, модуль упругости, предел текучести и прочность на разрыв сополимеров незначительно понижаются с увеличением массового содержания звеньев третьего сомономера. Вытяжка сополимеров при прочностных испытаниях не приводит к их деформационному упрочнению. Скорость разложения сополимеров во влажном грунте повышается в 1.5–3.0 раза по сравнению с полибутиленсукцинатом и растет с увеличением доли третьего сомономера.

DOI: 10.31857/S2308112021050114

Полибутиленсукцинат и терполимеры на его основе уже давно известны как упаковочные полимерные материалы, обладающие хорошими потребительскими качествами [1]. Физические и механические характеристики этих полимеров во многом схожи со свойствами традиционных полиолефинов. Ряд марок таких полимеров был выведен на рынок и занял определенную нишу в качестве упаковочных материалов. В последующие годы большой объем разработок был направлен на улучшение процесса синтеза, изучение влияния разных факторов на свойства этих полимеров [2–5] и композиционных материалов на их основе [4, 6–11]. Из-за особенностей поликонденсации (обратимость реакции, необходимость поддержания стехиометрического состава для получения полимеров с высокой молекулярной массой) многие исследования содержали информацию о полимерах, имеющих низкие или средние молекулярные массы [2, 3, 12]. Для увеличения молекулярной массы и придания полимерам необходимых потребительских качеств использовали удлинители полимерной цепи [1]. На свойства полимеров и композитов на их основе, в общем случае, воздействуют композиционный состав сополимеров, строение сомономеров, а также количество и вид наполнителей. При этом тип сомономеров влияет на температурные переходы в аморфной фазе полимеров, в частности на температуру стеклования [13]. В качестве сомономеров применяют соединения, которые содержат две и более функциональных групп, способных взаимодействовать либо со спиртовыми группами диолов, либо карбоксильными группами дикарбоновых кислот [14–16]. Совместная поликонденсация нескольких сомономеров, включая также соединения, содержащие и гетероатомы, остается основным методом модификации свойств полиэфиров и значительно расширяет области их применения [17–20]. Такие исследования продолжаются перманентно [21–25].

Заведомо более высокая стоимость любых биоразлагаемых полимеров по сравнению с такими традиционными полимерами как ПЭ, ПП, ПЭТФ препятствовала их распространению на рынке полимерной упаковки и тары разового или непродолжительного применения. Другой преградой оказалось использование полимерной упаковки на основе ПЭ с добавлением солей переходных металлов, способствующих быстрой деструкции полимера под воздействием солнечного света. Однако со временем стала понятна фиктивная биоразлагаемость таких полимерных изделий: без воздействия УФ-излучения деструкции полимера не происходит, и такие изделия накапливаются в воде, земле и на свалках. При

деструкции же образуются микрочастицы пластика, которые могут передаваться по пищевой цепи, а также происходит накопление переходных металлов в почве. В этой связи, применение действительно биоразлагаемых полимеров для тары и упаковки не только сохраняет актуальность, но и является безальтернативным способом понижения воздействия полимерных отходов на окружающую среду из-за практической невозможности исключить их попадание в нее. Среди всех биоразлагаемых промышленных полимеров, те, которые на основе янтарной кислоты, неизбежно будут востребованы на рынке полимерной упаковки ввиду относительной простоты технологий их получения и использования различных непищевых сырьевых источников как ископаемых, так и возобновляемых.

В настоящей работе получены терполимеры на основе полибутиленсукцината с рядом сомономеров – гомологов янтарной кислоты и бутандиола, а также изучено влияние композиционного состава на свойства этих полимеров. Такие полимеры имеют высокую молекулярную массу, приемлемую для практического использования их в качестве упаковочных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алифатические диолы – 1,4-бутандиол (C_4-диол), этиленгликоль (C_2-диол), 1,3-пропандиол (C_3-диол), 1,3-бутандиол (*изо*-C_4-диол), 1,6-гександиол (C_6-диол) и дикарбоновые кислоты – янтарная (C_4-кислота), гександиовая (C_6-кислота), октандиовая (C_8-кислота), декандиовая (C_{10}-кислота), додекандиовая (C_{12}-кислота), представленные коммерческими источниками, имели чистоту 99% или выше; применяли их без дополнительной очистки. Бутоксид титана(IV) имел чистоту 99%.

Полибутиленсукцинат (**ПБС**) и терполимеры получали поликонденсацией янтарной кислоты и 1,4-бутандиола в отсутствии или присутствии различного количества третьего сомономера (диола или дикарбоновой кислоты) следующим образом.

Трехгорлый реактор из нержавеющей стали наполняли аргоном и в токе аргона загружали эквимольное количество дикарбоновой кислоты (или смесь двух кислот) и диола (или смеси двух диолов), вводили бутоксид титана(IV) при мольном соотношении кислота (или сумма двух кислот)/Ti = 800. Реакционную смесь нагревали до 170°C и выдерживали 2 ч при заданной температуре при перемешивании под аргоном. Затем температуру реакционной смеси поднимали до 210°C и удаляли образующуюся воду потоком азота в течение 16 ч. Образующиеся полиэфиры использовали без очистки.

Характеристическую вязкость [η] полимеров в хлороформе определяли с помощью вискозиметра Уббелоде. Среднечисловую молекулярную массу полимеров рассчитывали по формуле $M_n = 3290\,[\eta]^{1.54}$ [26].

Исследования методом ДСК осуществляли на приборе “Netzsch STA 409” при скорости нагревания 10 град/мин в потоке гелия 50 мл/мин. Калибровку температуры и теплового потока проводили в соответствии со стандартом ISO 11357-1 по температуре плавления и энтальпиям фазовых переходов стандартных веществ из калибровочного набора от “NETZSCH” (C_6H_5COOH – 99.5%, $RbNO_3$ – 99.99%, In – 99.99%, Sn – 99.99%, Bi – 99.9995%, Zn – 99.999%). Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения “NETZSCH Proteus Thermal Analysis”.

Динамический механический анализ выполняли на приборе “DMA 242 C NETZSCH” в режиме натяжения и интервале температуры от –120 до 120°C при нагревании образцов в токе аргона со скоростью 3 град/мин. Сканирование 10 мм полосок полимерных пленок проводили при частоте 1 Гц и амплитуде осцилляций 10 мкм. Температуру стеклования находили по положению максимума модуля потерь.

Образцы для механических испытаний (толщиной ~0.5 мм) готовили методом горячего прессования. Форма лопаток – тип № 5 ГОСТ-11262-80 (ASTM 638-02a). Испытания осуществляли на испытательной машине “EZTest” (“SHIMADZU”) при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения траверсы 50 мм/мин. Для каждого полимера проводили 5–7 испытаний, результаты которых усредняли. Модуль упругости рассчитывали по начальному линейному участку кривой “напряжение–удлинение”. Стандартные отклонения полученных значений модуля упругости составили 6–9 МПа. Относительные погрешности определения относительного удлинения при разрыве ε и разрывной прочности σ_p лежали в пределах 3 и 2% соответственно.

Образцы для испытаний на разложение в грунте (грунт предварительно подвергали температурной обработке для удаления микроорганизмов) готовили методом горячего прессования. Образцы (линейные размеры 40.0 × 5.0 × 0.5 мм) массой ~0.125 г помещали в почву с pH 7.0 и выдерживали при комнатной температуре и влагоемкости почвы 50–60% в течение определенного времени. Степень разложения устанавливали по потере массы образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все полиэфиры были синтезированы в одинаковых условиях в присутствии бутоксида титана(IV) в качестве катализатора и без использования растворителей. Молекулярная масса полученных полимеров находится в интервале (40–70) × × 10^3 (табл. 1). Как видно, молекулярная масса полимеров, по-видимому, не зависит от типа и содержания третьего сомономера, а определяется, скорее всего, степенью удаления побочных продуктов поликонденсации (воды), а это может неконтролируемо варьироваться при синтезе полимеров.

Полибутиленсукцинат характеризуется температурой плавления около 114°C и температурой стеклования около –24°C (соответствует максимуму модуля потерь E'' по результатам ДМА). Температура плавления сополимеров не зависит от типа третьего сомономера, а также длины последовательности звеньев $-CH_2$ в этих сомономерах, но на нее оказывает влияние мольное содержание третьего сомономера, т.е. она понижается до 110 ± 1 и 105 ± 0.5°C при содержании третьего сомономера 5 и 10 мол. % соответственно. Это указывает на то, что фрагменты полимерных молекул, содержащие три разных мономера, не вступают в сокристаллизацию с основным полимером.

Значения молекулярных масс сополимеров с содержанием звеньев третьего мономера 5 и 10 мол. % близки значениям M_n гомополимера ПБС и колеблются в пределах (40–70) × 10^3 (табл. 1). Это относится и к значениям температуры плавления, которые составляют 109–111°C для сополимеров с 5%-ным количеством сомономеров и 104–105°C с 10%-ным их содержанием. Аналогичная тенденция проявляется и для величин теплоты плавления – они естественно ниже в случае более низкоплавких сополимеров с большим содержанием сомономеров.

Также заметно незначительное понижение температуры стеклования сополимеров с 10%-ным количеством звеньев сомономера особенно в ряду кислот C_6–C_{12}, обусловленное, очевидно, увеличением длины метиленовых цепочек в кислотных звеньях (таблица).

Деформационно-прочностные кривые сополимеров, содержащих 5 и 10 мол. % третьего сомономера, показаны на рис. 1. Видно, что для всех сополимеров с содержанием 5 мол. % сомономера (кроме 1,3-бутандиола) вид деформационных кривых несколько изменяется по сравнению с ПБС. Так, кривая ПБС показывает, что в области пластической деформации (до относительного удлинения ~200%) одновременно наблюдается некоторое упрочнение полимера: после достижения предела текучести происходит постепенное увеличение напряжения, тогда как для других полимеров напряжение практически не меняется. Такое же поведение деформационных кривых прослеживается и при более высоком содержании третьего сомономера (рис. 1в, 1г). В сополимере, содержащем звенья 1,3-бутандиола, причиной роста напряжения при пластической деформации может быть уменьшение взаимной подвижности полимерных цепей за счет тормозящего влияния боковых групп CH_3.

Введение третьего сомономера уменьшает модуль упругости сополимера по сравнению с ПБС (рис. 2а). Это особенно заметно при увеличении количества третьего сомономера до 10 мол. %: чем длиннее метиленовая цепочка третьего сомоно-

Таблица 1. Влияние третьего сомономера на свойства полибутиленсукцината

Третий сомономер	$M_n \times 10^{-4}$	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	T_g, °C
–	5.8	114.3	55.6	–24
Содержание сомономера 5 мол. %				
C_2-диол	4.9	110.5	49.0	–24
C_3-диол	5.5	110.0	50.0	–25
изо-C_4-диол	4.1	111.0	52.0	–24
C_6-диол	6.8	109.0	50.0	–27
C_6-кислота	4.4	110.0	55.0	–26
C_8-кислота	4.6	110.0	49.0	–30
C_{10}-кислота	5.5	109.0	51.0	–31
C_{12}-кислота	4.9	109.0	51.0	–32
Содержание сомономера 10 мол. %				
C_2-диол	4.5	106.0	45.0	–23
C_3-диол	5.2	105.0	46.0	–26
изо-C_4-диол	4.7	105.0	42.0	–24
C_6-диол	5.1	105.0	45.0	–31
C_6-кислота	4.8	104.0	47.0	–34
C_8-кислота	4.6	104.0	44.0	–35
C_{10}-кислота	5.7	104.0	45.0	–37
C_{12}-кислота	5.3	104.0	45.0	–38

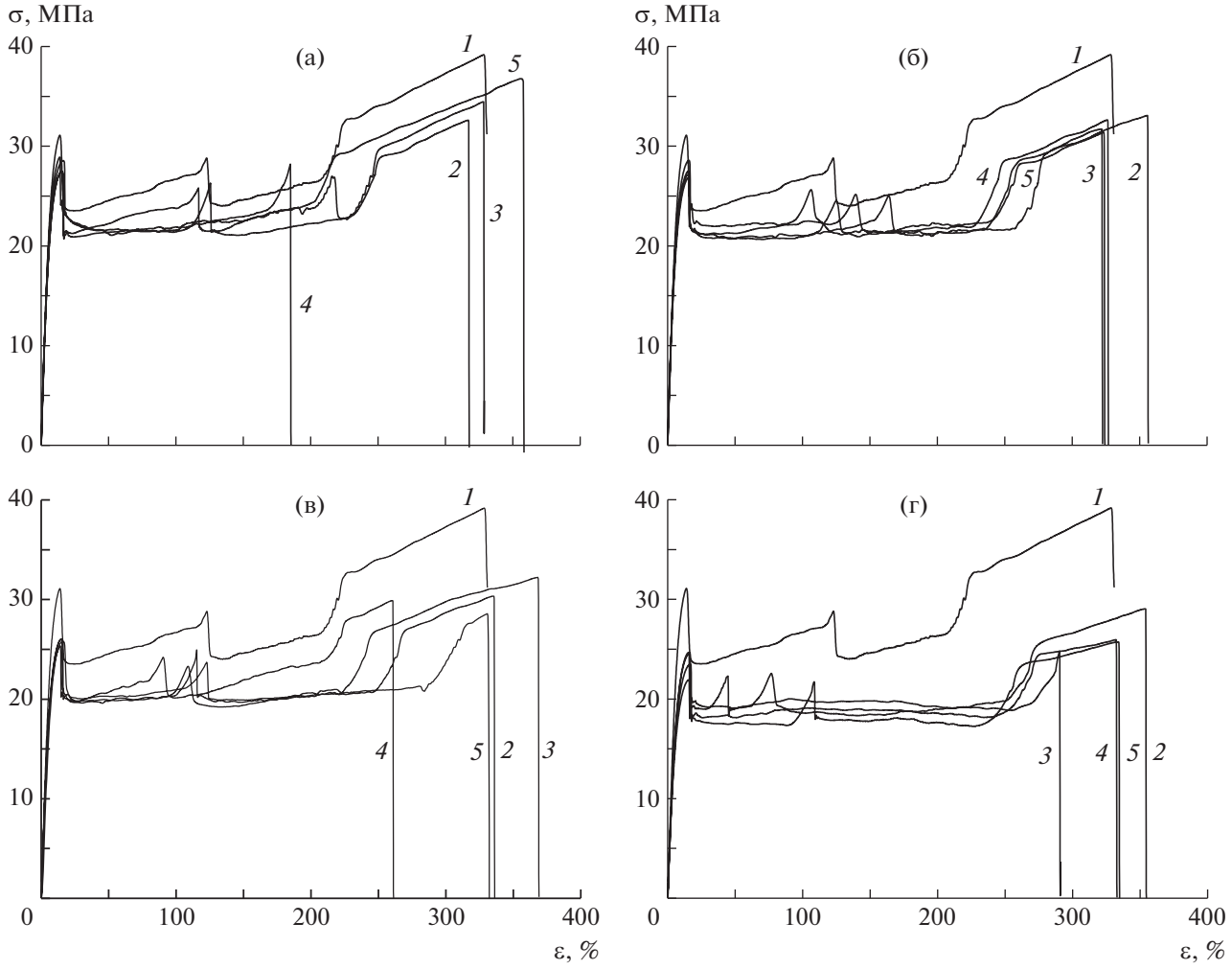


Рис. 1. Деформационно-прочностные кривые для сополимеров, содержащих 5 (а, б) и 10 мол. % (в, г) третьего сомономера: а, в – ПБС (*1*), C_2-диол (*2*), C_3-диол (*3*), *изо*-C_4-диол (*4*) и C_6-диол (*5*); б, г – ПБС (*1*), C_6-кислота (*2*), C_8-кислота (*3*), C_{10}-кислота (*4*) и C_{12}-кислота (*5*).

мера, тем в бóльшей степени падает модуль упругости, величина которого линейно понижается с увеличением массового содержания третьего сомономера. Это имеет место как для диолов, так и для дикислот. Такое поведение модуля упругости, скорее всего, связано с уменьшением доли кристаллической фазы в сополимере при изменении содержания третьего сомономера.

В случае дикислот, как третьего сомономера, значения величин предела текучести и разрывной прочности понижаются при увеличении содержания третьего сомономера (рис. 3). В отличие от дикислот, зависимость указанных свойств от массового содержания использованных диолов, в целом, является более сложной (рис. 3б).

Значит, такие свойства тройных сополимеров ПБС как температура стеклования, теплота плавления, модуль упругости, предел текучести и прочность на разрыв зависят от содержания третьего сомономера и, как правило, незначительно понижаются при содержании последнего в пределах 5–10 мол. %.

При попадании в окружающую среду полимерные материалы будут находиться в разных климатических, почвенных или водных условиях. Вместе с тем, скорость их ассимиляции будет определяться многими условиями, наиболее важным из которых является наличие бактерий, способных разлагать данные полимеры. Хорошо известно, что распространение этих бактерий не повсеместно. Поэтому важно знать, с какой скоростью такие полимеры будут разлагаться без участия бактерий и воздействия солнечного света. На рис. 4 показана скорость потери массы поли-

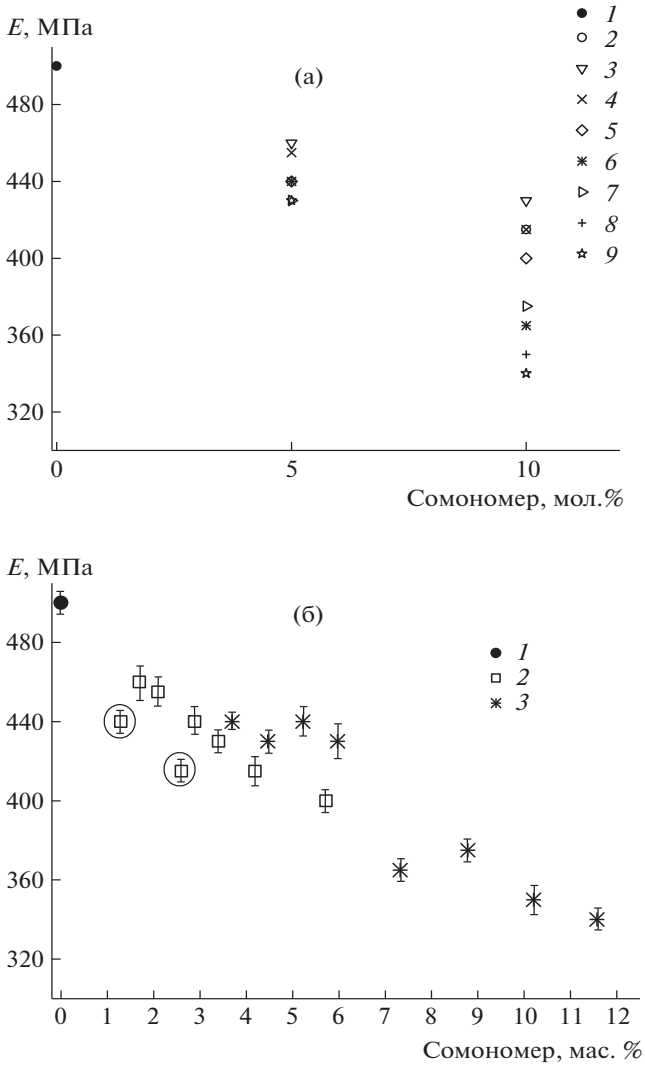


Рис. 2. Зависимости модуля упругости полимеров от мольного (а) и массового (б) содержания сомономеров ПБС (*1*), ПБС–диолы (*2*) и ПБС–кислоты (*3*) (данные для этиленгликоля обведены кругом); а – ПБС (*1*), C_2-диол (*2*), C_3-диол (*3*), *изо*-C_4-диол (*4*), C_6-диол (*5*), C_6-кислота (*6*), C_8-кислота (*7*), C_{10}-кислота (*8*) и C_{12}-кислота (*9*).

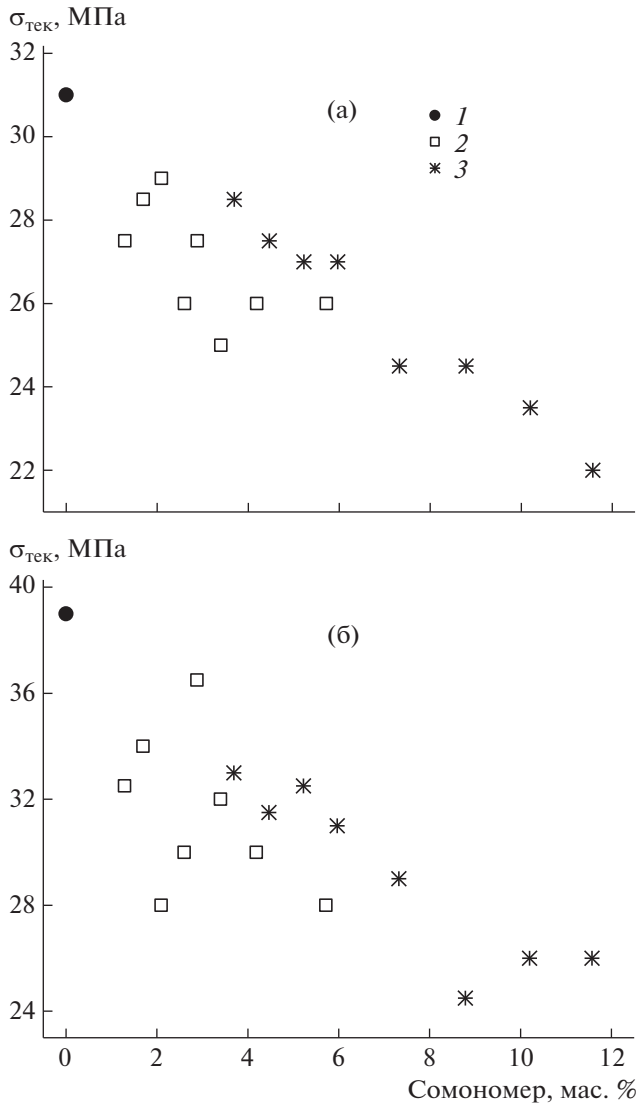


Рис. 3. Влияние содержания звеньев сомономеров на предел текучести $\sigma_{тек}$ (а) и разрывную прочность $\sigma_р$ (б) полимеров: *1* – ПБС, *2* – ПБС–диолы, *3* – ПБС–кислоты.

мерами во влажной почве, предварительно подвергнутой термической обработке для обеззараживания. При умеренной температуре при отсутствии бактерий основным путем разложения полимеров можно назвать их гидролиз влагой, содержащейся в почве. В таких условиях скорость потери массы образцом ПБС составляет немногим более 1% за 6 месяцев (рис. 4а). Введение 5 мол. % третьего сомономера в полимер повышает величину потери массы в 1.5–2.0 раза. При дальнейшем росте содержания третьего сомономера до 10 мол. % потеря массы в 2–3 раза увеличивается по сравнению с образцом ПБС (рис. 4б). При этом наибольшая потеря массы наблюдается для полимеров, в состав которых входят фрагменты кислот с бóльшей молекулярной массой. Это обусловлено более высоким содержанием в таких сополимерах доли аморфной фазы, более доступной для диффузии влаги и других соединений, способствующих деструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект

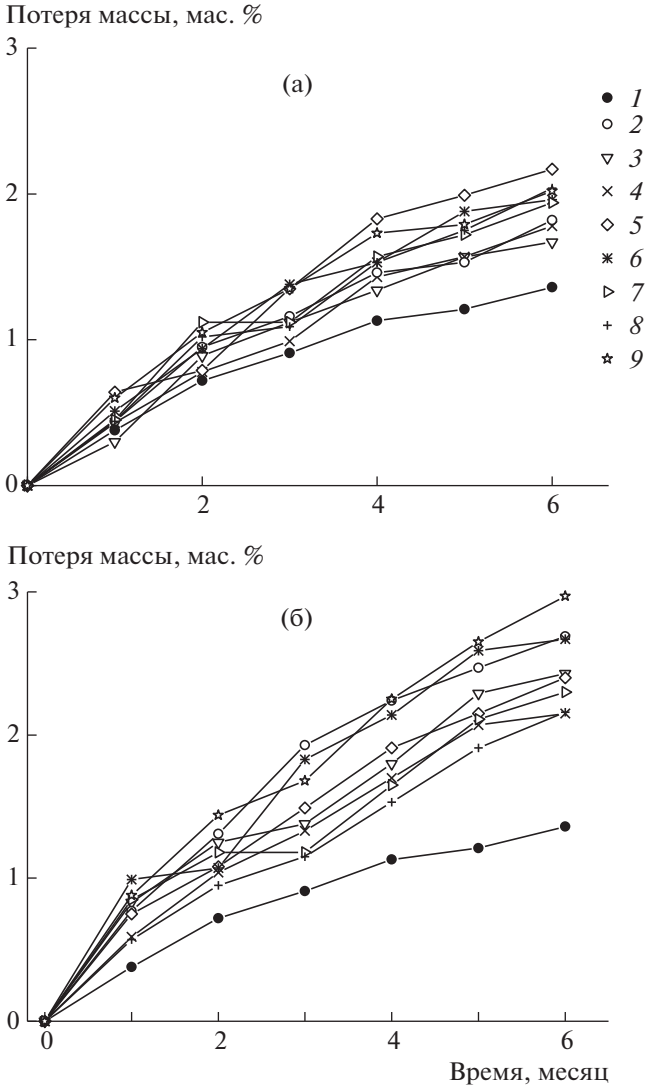


Рис. 4. Зависимости потери массы сополимерами от продолжительности выдержки в грунте 5 (а) и 10 мол. % (б) сомономера: *1* – ПБС, *2* – C_2-диол, *3* – C_3-диол, *4* – *изо*-C_4-диол, *5* – C_6-диол, *6* – C_6-кислота, *7* – C_8-кислота, *8* – C_{10}-кислота, *9* – C_{12}-кислота.

№ АААА-А21-121011390055-8) и госзадания Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (проект № АААА-А21-121011490013-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fujimaki T.* // Polym. Degrad. Stab. 1998. V. 59. P. 209.
2. *Yoo Y., Ko M.-S., Han S.-I., Kim T.-Y., Im S., Kim D.-K.* // Polym. J. 1998. V. 30. P. 538.
3. *Bikiaris D.N., Papageorgiou G.Z., Achilias D.S.* // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. P. 31.
4. *Vassiliou A.A., Bikiaris D., Mabrouk K.E., Kontopoulou M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. P. 2010.
5. *Chen C.H., Yang C.S., Chen M., Shih Y.C., Hsu H.S., Lu S.F.* // eXPRESS Polym. Let. 2011. V. 5. P. 284.
6. *Ratto J.A., Stenhouse P.J., Auerbach M., Mitchell J., Farrell R.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 6777.
7. *Shih Y.F., Chen L.S., Jeng R.J.* // Polymer. 2008. V. 49. P. 4602.
8. *Zhu S., Zhao Y., Qiu Z.* // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 124. P. 4268.
9. *Zhou W., Wang X., Wang P., Zhang W., Ji J.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 130. P. 4075.
10. *Potapov A.G., Shundrina I.K.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 4. P. 585.
11. *Hongsriphan N., Pinpueng A.* // J. Polym. Environ. 2019. V. 27. P. 434.
12. *Nikolic M.S., Djonlagic J.* // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 74. P. 263.
13. *Pan C., Lu J., Wu B., Wu L., Li B.G.* // J. Polym. Environ. 2017. V. 25. P. 1051.
14. *Oishi A., Zhang M., Nakayama K., Masuda T., Taguchi Y.* // Polym. J. 2006. V. 38. № 7. P. 710.
15. *Tham W.H., Wahit M.U., Kadir M.R.A., Wong T.W., Hassan O.* // Rev. Chem. Eng. 2016. V. 32. P. 201.
16. *Wang G., Jiang M., Zhang Q., Wang R., Tong X., Xue S., Zhou G.* // Polym. Degrad. Stab. 2017. V. 143. P. 1.
17. *Mincheva R., Delangre A., Raquez J.M., Narayan R., Philippe Dubois P.* // Biomacromolecules. 2013. V. 14. P. 890.
18. *Meng F., Qiu Z.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 96290.
19. *Genovese L., Lotti N., Gazzano M., Siracusa V., Rosa M.D., Munari A.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 132. P. 191.
20. *Liverani L., Piegat A., Niemczyk A., Fray M.E., Boccaccini A.R.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 81. P. 295.
21. *Guidotti G., Soccio M., Siracusa V., Gazzano M., Salatelli E., Munari A., Lotti N.* // Polymers. 2017. V. 9. P. 724.
22. *Han J., Shi J., Xie Z., Xu J., Baohua B.* // Materials. 2019. V. 12. P. 1507.
23. *Debuissy T., Pollet E., Averous L.* // Eur. Polym. J. 2017. V. 87. P. 84.
24. *Bautista M., Ilarduya A.M., Alla A., Vives M., Morato J., Munoz-Guerra S.* // Eur. Polym. J. 2016. V. 75. P. 329.
25. *Stępień K., Miles C., McClain A., Wiśniewska E., Sobolewski P., Kohn J., Puskas J., Wagner H.D., Fray M.E.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 10623.
26. *Bikiaris D.N., Achilias D.S.* // Polymer. 2008. V. 49. P. 3677.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 5, с. 307–321

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.3

ЭФФЕКТ "ПАМЯТИ" В ПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO_2

© 2021 г. А. О. Роенко[a,*], Е. С. Трофимчук[b], А. В. Ефимов[b], Г. А. Армеев[b], Н. И. Никонорова[b], А. Ю. Николаев[c], А. Л. Волынский[b]

[a] *Государственный университет "Дубна" 141982 Дубна, Университетская ул., 19, корп. 1, Россия*

[b] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, 1, Россия*

[c] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия*

** e-mail: dudnik@physics.msu.ru*

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.
После доработки 13.04.2021 г.
Принята к публикации 27.05.2021 г.

Структурно-механическими методами изучена динамика восстановления открыто-пористой структуры в пленках ПЭВП, предварительно одноосно деформированных в среде сверхкритического CO_2 с последующей усадкой в продольном направлении, при их повторном растяжении на воздухе. Процесс усадки сопровождается сближением ламелей и исчезновением ориентированной фибриллярной структуры. При этом величина относительной усадки может достигать 70–80%. Методами атомно-силовой микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния обнаружено, что такие полимерные образцы "помнят" величину деформации в CO_2 и при их повторном растяжении на воздухе, который не является физически активной средой, восстанавливают фибриллярно-пористую структуру крейзов с близкими параметрами. Явление такой "памяти" позволяет использовать пленки ПЭ, предварительно сформированные по механизму межкристаллитного крейзинга с последующей их релаксацией в свободном состоянии, как "заготовки" для получения мезопористых материалов с объемом пор порядка 30 об. % для применения в разных областях, в частности в качестве паропроницаемых мембран.

DOI: 10.31857/S2308112021050126

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, обладающие свойствами "памяти" структуры, в настоящее время все больше находят применение в самых разных областях от медицины до робототехники в качестве устройств малоинвазивной хирургии, манипуляторов, сенсоров, "умных" мембран и т.д. [1–3]. Длинноцепочечная природа макромолекул во многом определяет существование подобной "памяти" благодаря своему большому конформационному набору и, следовательно, метастабильных состояний [4]. Такие неравновесные состояния для полимеров систем могут быть заморожены, длительно существовать в определенных условиях и изменяться под воздействием различных внешних факторов, таких как температура, влажность, pH, приложение механического напряжения, электрического или магнитного поля, облучение и т.п. Проявления эффекта "памяти" структуры наблюдают, например, при кристаллизации [5, 6], когда полимерный расплав "помнит" предыдущую кристаллическую структуру. Полимеры с так называемой памятью формы способны возвращаться к своей исходной геометрии из временного деформированного (неравновесного) и зафиксированного состояния [7–9]. Большие (сотни процентов) обратимые деформации, характерные для некоторых частично кристаллических полимеров, построенных по типу жесткоэластичных систем (хард-эластики) [10–12], также можно рассматривать в качестве своеобразного проявления "памяти" структуры. Для них в условиях первого цикла механического нагружения появляется новая пористая структура, которая при релаксации в свободных условиях исчезает, возвращаясь к исходной, а при повторной деформации восстанавливается. В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих обратимость деформаций хард-эластиков:

энергетическая (обратимость упругой деформации) [10, 13], энтропийная (обратимость высокоэластической деформации) [11, 14] и их сочетание [15, 16].

Растяжение твердых аморфных и частично кристаллических полимеров в присутствии физически активных жидких сред (углеводородов, алифатических спиртов и их водных растворов, и других), происходящее через образование крейзов, представляет еще один фундаментальный механизм, который позволяет реализовать большие обратимые деформации [14, 17]. Известно [18–21], что для частично кристаллических полимеров при определенных условиях одноосное растяжение протекает по механизму межкристаллитного (или делокализованного) крейзинга. В данном случае формирование фибриллярно-пористой структуры происходит в межкристаллитных областях одновременно и достаточно однородно по всему объему образца. Характерные размеры формирующихся щелевидных пор составляют 5–20 нм в ширину и до 150 нм в длину в зависимости от степени деформации [21]. Основным условием реализации механизма межкристаллитного крейзинга является структурная неоднородность полимера на микроуровне и значительное различие механических свойств аморфной и кристаллической фаз. Такое условие, например, выполняется для пленок из ПЭВП. При этом важно отметить, что механизм крейзинга можно реализовать даже для изотропных полимерных пленок и волокон.

Ранее особенности протекания межкристаллитного крейзинга пленок ПЭВП и описание эволюции формирующейся фибриллярно-пористой структуры были приведены в ряде работ [21–23]. Было показано, что вклад механизма крейзинга в общую деформацию выше в случае одноосного растяжения пленок в направлении экструзии. На начальном этапе кристаллические ламели полимера разворачиваются, изгибаются, затем происходит их раздвижение и рост величины большого периода, и в межламеллярной аморфной области образуется система разобщенных фибрилл. Толщина ламелей на данной стадии практически не изменяется, а деформация возрастает только путем увеличения длины фибрилл. На высоких степенях деформации (300–400%) наблюдается фрагментация ламелей и повышение вклада сдвигового механизма деформации. Полученные таким образом мезопористые пленки ПЭВП обладают хорошей жидкостной и паропроницаемостью, поэтому рассматриваются перспективными в качестве микрофильтрационных материалов для различных сепарационных и мембранных систем, а также “дышащих” материалов [23].

Одна из основных проблем осуществления крейзинга заключается в необходимости использовать жидкие среды, которые обычно являются токсичными, легко воспламеняющимися органическими жидкостями. В последнее время проводятся исследования по изучению возможностей осуществления крейзинга в экологически чистых средах, например, в эмульсиях на водной основе с содержанием органической фазы не более 5 об. % [24], а также сверхкритическом CO_2 [25–27]. В работе [27] подробно изучены особенности протекания межкристаллитного крейзинга в сверхкритическом CO_2 для экструдированной пленки ПЭВП методами рентгеноструктурного анализа и осуществлена визуализация эволюции фибриллярно-пористой структуры методом атомно-силовой микроскопии. Было показано, что деформация полимерной пленки в сверхкритической среде протекает так же, как в жидкой среде. Важное отличие состоит в том, что удаление сверхкритического CO_2 из объема пор происходит практически мгновенно после снижения давления до 0.1 МПа, при этом сохраняется “нативная” сформировавшаяся в процессе крейзинга нанопористая структура. Однако такая фибриллярно-пористая структура не стабильна и достаточно быстро исчезает при снятии растягивающего напряжения в результате усадки (сжатия) в продольном направлении (величина относительной усадки достигала 80%). Кроме того, повторное растяжение на воздухе подобных пленок ПЭВП после релаксации приводит к восстановлению открыто-пористой структуры.

Ранее явление “низкотемпературной” усадки высокодисперсной структуры, сформированной по механизму крейзинга, после удаления жидкой среды из крейзов было подробно изучено [14, 28–30]. На примере пленок ПЭТФ [28] и различных частично кристаллических полимеров [29, 30] было показано, что такие образцы после усадки и высушивания в свободном состоянии при повторном растяжении даже на воздухе восстанавливают микрофибриллярную структуру крейзов, характеризуются высокоразвитой поверхностью и имеют хорошую жидкостную и газовую проницаемость. Однако со временем после усадки и релаксации структура крейза может самопроизвольно залечиваться вплоть до исчезновения границ раздела и восстановления механических свойств полимерного материала [14]. В этом случае подразумевается, что происходит исчезновение (залечивание) образовавшихся в крейзах новых межфазных поверхностей в результате взаимной диффузии полимерных цепей или их фрагментов через границы раздела. Особенность данного процесса заключается в том, что он очень длителен и может занимать несколько месяцев. Это связано с высокой вязкостью полимерных сред и низкой скоростью протекающих диффузи-

онных процессов. Похожие явления усадки и постепенного (в течение года) залечивания межфазной поверхности наблюдали для жестко-эластических полимеров [10].

Цель настоящей работы заключается в исследовании динамики восстановления фибриллярно-пористой структуры пленок ПЭВП, предварительно деформированных в среде сверхкритического CO_2 с последующей усадкой и релаксацией в свободных условиях, при их повторном растяжении на воздухе в условиях 0.1 МПа, 25°C методами рентгеноструктурного анализа, динамометрии и атомно-силовой микроскопии для визуализации данного процесса, а также в установлении способности к паропроницаемости для демонстрации свойств образцов с эффектом “памяти” пористой структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки ПЭВП (“Дорхимзавод”, Москва, СССР; $M_w = 200 \times 10^3$, $T_{пл} = 130$°C, степень кристалличности 70%) толщиной 75 мкм, полученные методом экструзии. Структурно-механические характеристики исходной пленки ранее были подробно изучены в работе [27]. Она имеет слабо ориентированную ламелярную кристаллическую *a*-текстуру, характеризующуюся большим периодом 24 $нм^{-1}$. Пределы вынужденной эластичности пленки в направлении экструзии и в перпендикулярном направлении близки и составляют 21–23 МПа.

Одноосную деформацию пленок ПЭВП осуществляли в сверхкритическом CO_2 при 10 МПа и 35°C в специально сконструированном вытяжном устройстве высокого давления [25, 27]. Полимерный образец размером 45 × 45 мм зажимали в вытяжное устройство и помещали в ячейку высокого давления, которую термостатировали в течение 30 мин при 35°C и заполняли CO_2 (чистота 99%). Рабочее давление составляло 10 МПа. Далее пленку растягивали вдоль направления экструзии до степени деформации $\varepsilon = 50$–200%. Скорость растяжения 25%/мин. Удаление CO_2 из ячейки проводили с максимально возможной скоростью около 6 мл/с. Затем вытяжное устройство с деформированной пленкой вынимали из ячейки, и полимерный образец фиксировали при помощи специальных рамок-зажимов.

Для получения так называемых “заготовок” ПЭВП образцы после растяжения в среде CO_2 до определенной степени деформации разгружали в этих же условиях путем вращения ручки вытяжного устройства в противоположном направлении до исходной длины. Далее образец извлекали из ячейки, освобождали из зажимов и давали релаксировать в свободном состоянии в стандартных условиях в течение 1 недели. Величину относительной остаточной деформации определяли как отношение остаточной деформации после усадки к длине исходного образца, относительную усадку α (%) – как отношение значения обратимой деформации, отнесенное к значению предварительной деформации образца. Пленки после релаксации повторно растягивали в стандартных условиях на воздухе до необходимой степени деформации и фиксировали по периметру при помощи рамок-зажимов.

Для образцов после одноосного растяжения и после усадки определяли пористость как величину приращения объема по отношению к исходному объему (dV/V_0, где V_0 – исходный объем образца). Объем находили из геометрических размеров. Измерения проводили при давлении 0.1 МПа после удаления деформированного образца из ячейки высокого давления.

Механические испытания образцов ПЭВП в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 6 × 20 мм проводили в стандартных условиях на воздухе на универсальной разрывной машине “Instron-4301” в режиме одноосного растяжения и циклического нагружения в режиме растяжение–усадка. Скорость растяжения 10 мм/мин.

Топографию поверхности образцов исследовали методом АСМ в контактном режиме на атомно-силовом микроскопе “Solver PRO-M”. Для исключения возникновения капиллярных сил между образцом и иглой кантилевера измерения проводили в воде. Вода не смачивает гидрофобный ПЭВП, не проникает в объем пор и не изменяет структуру деформированной пленки. В качестве контактного зонда был выбран чип PNP-DB с кантилеверами прямоугольной формы (100 и 200 мкм длиной) и жесткостью 0.48 и 0.06 Н/м соответственно. Обработку и анализ АСМ-изображений осуществляли при помощи программного обеспечения FemtoScan Online (Advanced Technologies Center, Russia) [31]. Используя полученные АСМ-изображения поверхности ПЭВП (рис. 1а), определяли величину большого периода *L* как суммарное значение поперечного размера ламели/стопок ламелей и продольного размера поры (вдоль направления растяжения), и периода *d* как суммарное значение поперечного размера фибриллы (ее диаметр) и поперечного размера поры (перпендикулярно направлению растяжения). Учитывая особенности формирования результатов АСМ, а именно, возможного влияния формы кантилевера на ширину объектов, данные параметры были измерены с помощью соответствующих сечений поверхности как расстояние между парами максимальных значений, что дает те же значения *L* и *d* (рис. 1б, 1в). Для каждой степени деформации было проведено около 1000 изменений *L* и *d*. По полученным данным строили гистограмму распределения по раз-

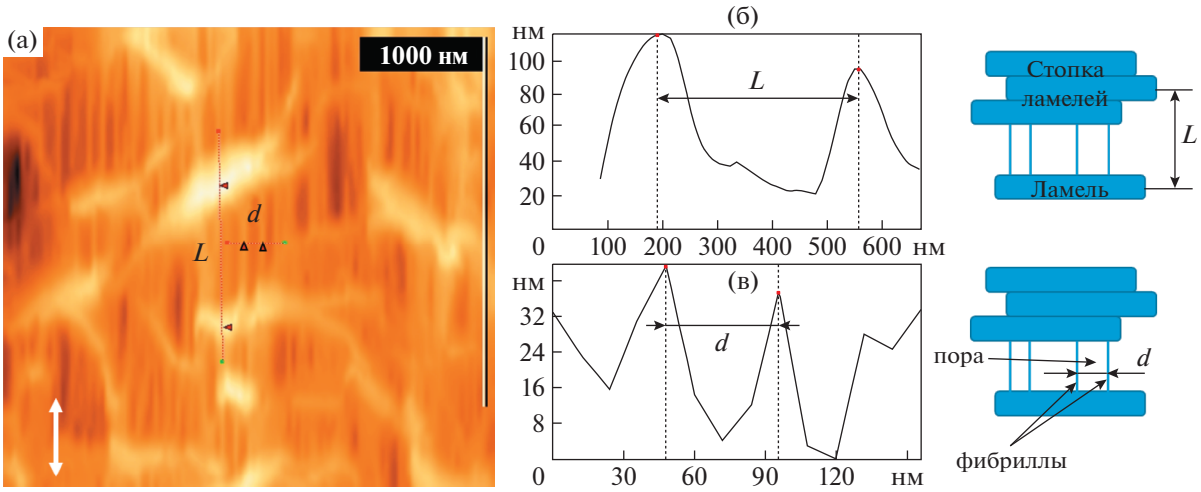


Рис. 1. Пример измерения параметров L и d. а: АСМ-изображение размером 1.3 × 1.3 мкм поверхности ПЭВП после растяжения в среде сверхкритического CO_2 на 280% (направление растяжения указано белой стрелкой); б, в – поперечные сечения соответствующих параметров L (б) и d (в) и их схематичное изображение. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

мерам в программе OriginPro 2015 с применением фильтрации функцией Гаусса.

Структуру полимерных образцов исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. С этой целью полимерные пленки фиксировали в специальных зажимах при необходимой деформации. Съемку проводили на установке ДИКСИ в Курчатовском комплексе синхротронно-нейтронных исследований с длиной волны излучения 0.1445 нм и расстоянием 2.2 м до детектора “Dectris Pilatus3R 1M”. Время экспозиции образцов 120–500 с. В качестве эталонного образца использовали бегенат серебра. Картины рассеяния строили при помощи программы Fit2D. Размер пикселя составлял 172 мкм. Кривые распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в зависимости от величины вектора рассеяния $I(q)$ в экваториальном и меридиональном направлениях строили путем интегрирования с помощью программы Fit2D с учетом фонового рассеяния. Интегрирование проводили в прямоугольнике – в интервале ±0.3 нм$^{-1}$ (высота прямоугольника) и 0.05–1.2 нм$^{-1}$ (длина прямоугольника). Пример такого интегрирования при получении экваториального распределения интенсивности показан на рис. 2. Вектор рассеяния q рассчитывали по формуле $q = 4\pi\sin(\varphi)/\lambda$, где φ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновского излучения. Полученные кривые нормировали на интенсивность первичного пучка, поглощение, экспозицию и толщину образца. Значение константы Порода k для кривой экваториального рассеяния, измеренное в абсолютных единицах, определяли, используя эталонный образец ПЭВП (Луполен). Паропроницаемость образцов изучали в ячейке, сконструированной на факультете биоинженерии и биоинформатики МГУ, схема которой представлена на рис. 3. Характеристики датчика измерения влажности и температуры представлены в табл. 1.

Печать корпуса ячейки была выполнена на 3D-принтере “MakerBot Replicator 2X” из АБС-пластика (АБС-пруток 1.75 мм, MakerBot, Нью-Йорк). Слои ячейки соединены магнитами, которые размещены в углах. Треугольная форма позволяет приоткрывать ячейку и производить замену жидкости без полного снятия всех слоев конструкции. Плата Arduino Nano и датчик

Таблица 1. Характеристики датчика HYT 939

Параметр	Относительная влажность	Температура
Диапазон измерений	от 0 до 100%	от –40 до +125°C
Точность	±1.8*%	±0.2**°C
Время отклика	< 10 с	< 10 с
Дрейф характеристик	< ±0.5% / год	< ±0.5°C / год

* Точность для диапазона 0–80%.

** Точность для диапазона 0–60°C.

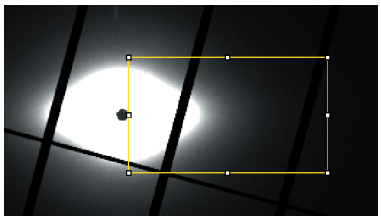


Рис. 2. Область интегрирования малоугловой картины рассеяния в экваториальном направлении для образца ПЭВП, деформированного в сверхкритическом CO_2 на 150%.

влажности разнесены на расстояние 2–3 см, что практически исключает нагрев датчика от работающей продолжительное время платы. Рабочий объем жидкости в ячейке 5 мл. Для эксперимента была использована дистиллированная вода. Среднее значение температуры, при которой проводили измерения, составляло 27.0 ± 0.4°C. За результат измерений принимали величину относительной влажности, установившуюся над образцом через 1 ч эксперимента, значение которой пересчитывали в абсолютную влажность. Для пустой ячейки без воды и образца величина абсолютной влажности составляла 7.78 г/м^3 (соответствует относительной влажности 27.2% при температуре 27°C); для ячейки с водой, но без полимерных образцов абсолютная влажность достигала 20.09 г/м^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение механических свойств пленок ПЭВП после усадки

Одноосная деформация исходной пленки ПЭВП на воздухе вдоль направления экструзии протекает с образованием не резкой шейки, т.е. с формированием некоторого локального сужения на рабочей части образца. Шейка начинает формироваться примерно при степени деформации 10% и напряжении около 23 МПа, когда на кривой растяжения наблюдается предел текучести (рис. 4, кривая *1*). Далее происходит постепенный переход всей рабочей части полимерного образца в шейку, чему на кривой соответствует плато. При этом деформация ПЭВП на воздухе не сопровождается существенным развитием пористости (ее величина не более 10 об. %). Однако формирующаяся структура имеет некоторую способность к обратимым деформациям, но величина ее

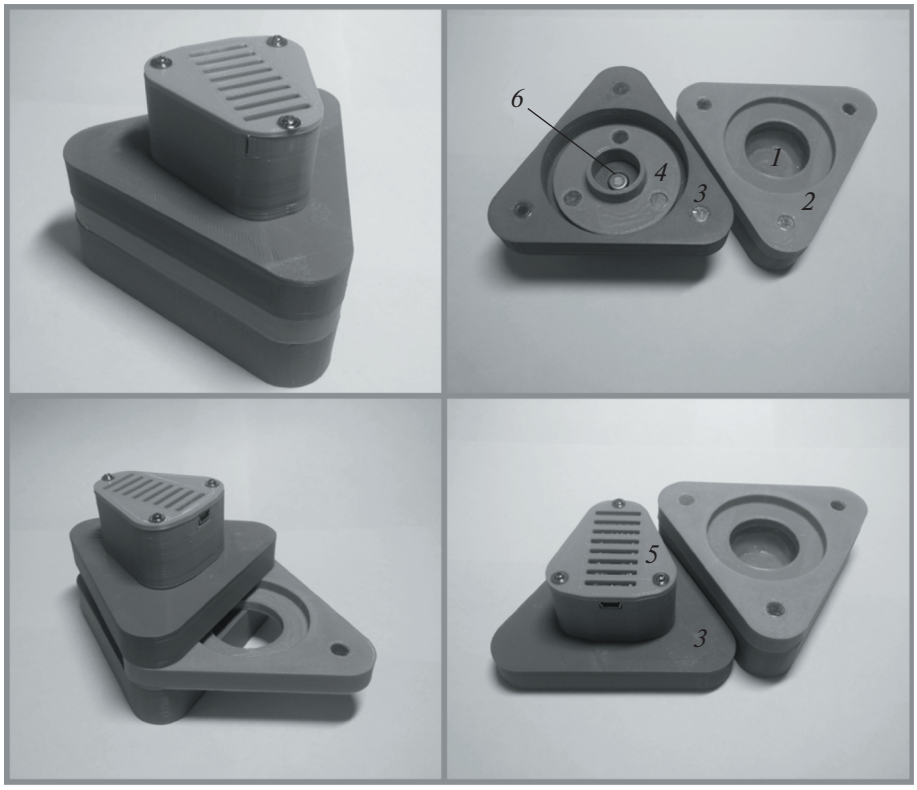


Рис. 3. Образец ячейки HYT 939 для измерения паропроницаемости: *1* – емкость для жидкости (воды), *2* – держатель для зажима с пленкой, *3* – крышка ячейки, *4* – внутренний ограничитель, *5* – плата Arduino Nano в корпусе, *6* – датчик относительной влажности и температуры.

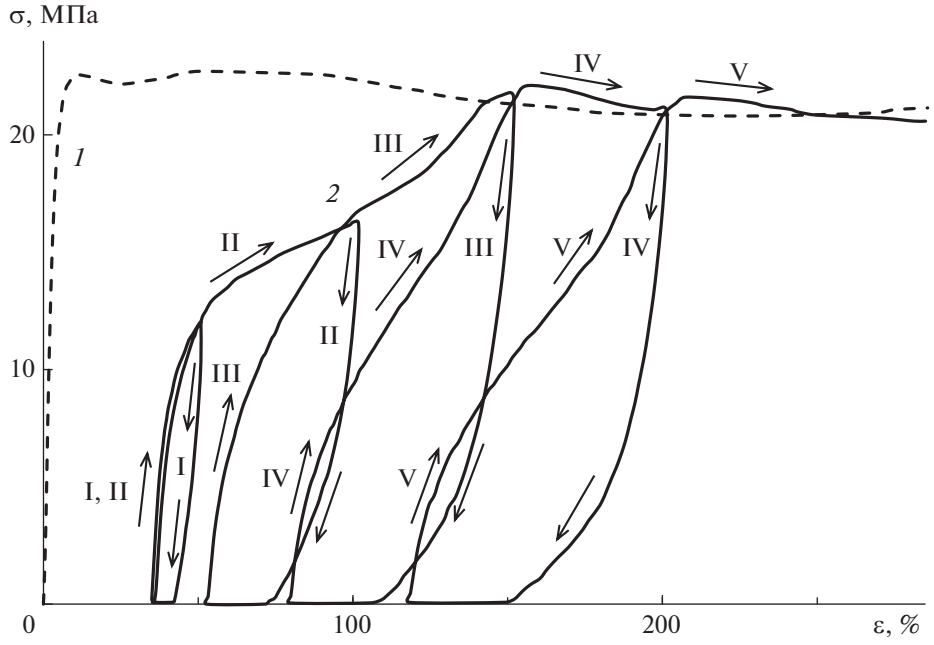


Рис. 4. Деформационные кривые, полученные на воздухе для исходного образца ПЭВП при первом растяжении (*1*) и в циклическом режиме нагружения (циклы I–V) для образца полимера после предварительно растяжения на 150% в среде сверхкритического CO_2 и последующей усадки (*2*). Кривая *2* сдвинута по оси деформаций на величину остаточной деформации пленки (35%).

относительной усадки быстро уменьшается с ростом степени деформации, например, для ε = = 150–200% усадка не превышает 35–38%.

Совершенно иначе при растяжении себя ведет пленка ПЭВП, предварительно деформированная в среде сверхкритического CO_2 по механизму межкристаллитного крейзинга [25–27] с последующей усадкой в продольном направлении в тех же условиях и удалением из нее СК-среды в свободном ненапряженном состоянии. На рис. 4 (кривая *2*) представлена динамометрическая кривая для подобного образца в режиме циклических нагружений. Видно, что при повторном растяжении для пленки ПЭВП наблюдается эффект деформационного размягчения, а именно, кривая до степени деформации предварительного растяжения (в данном случае 150%) лежит в области меньших напряжений. Модуль упругости пленки значительно уменьшается с 640 до 230 МПа, что может быть связано с наличием остаточных пор в образце после усадки. При этом на кривой появляются два предела текучести. Считается [28], что до первого предела происходит разрушение сетки физических связей, которые могли образоваться при удалении среды из крейзов при сушке в свободном состоянии. Действительно, если провести повторное растяжение пленки до достижения первого предела и усадить (цикл I на рис. 4, кривая *2*), то образец полностью восстанавливает свои размеры, и кривая его следующего растяжения совпадает с начальной кривой. Далее до второго предела, который наблюдается при степени деформации, соответствующей предварительному растяжению, происходит деформация более податливого материала крейзов, сформировавшегося после первого растяжения. При этом образец сохраняет способность к большим усадкам, но наблюдается постепенное нарастание остаточной деформации (циклы II и III на рис. 4, кривая *2*) и постепенное уменьшение модуля упругости пленки, что может быть связано с увеличением количества пор, оставшихся после усадки. Затем при степени деформации, равной предварительному растяжению, кривая повторного растяжения *2* совпадает с кривой первого растяжения *1*. Следовательно, можно говорить о том, что пленка ПЭВП “помнит”, до какой деформации она была деформирована по механизму крейзинга. Дальнейшее растяжение полимерного образца (выше его предварительной деформации 150%) сопровождается значительной боковой контракцией (сужением), постепенно приближаясь к геометрическим параметрам шейки. Аналогичное поведение пленок ПЭВП, предварительно деформированных в сверхкритическом CO_2 по механизму крейзинга с последующей усадкой, описано в работе [27]. Там указывалось, что повторная деформация таких образцов на воздухе происходит однородно вплоть до достижения величины первого растяжения, когда повторная динамометрическая кривая совпадает с кривой растяжения исходной пленки ПЭВП.

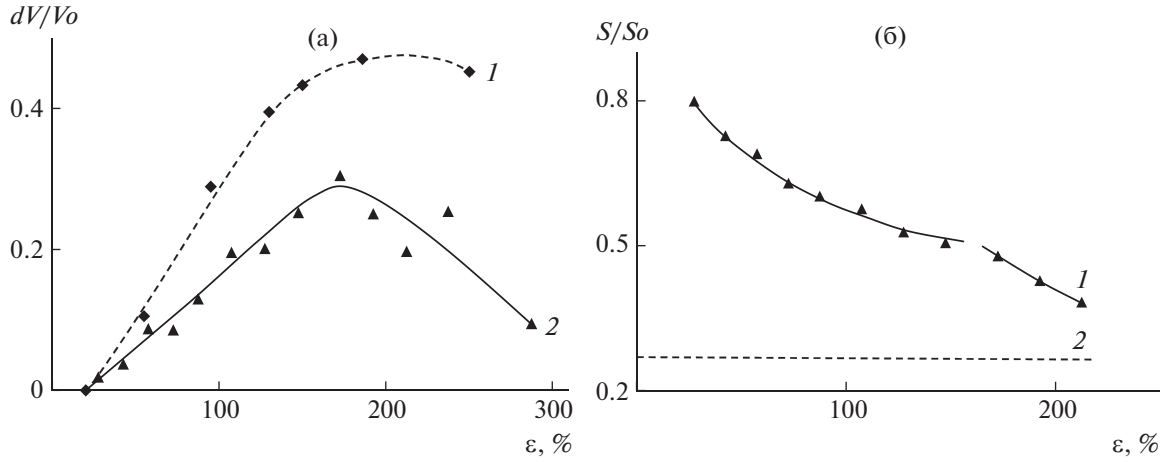


Рис. 5. а – Зависимость приращения объема при первом растяжении ПЭВП в сверхкритическом CO_2 (*1*) и повторном растяжении на воздухе пленки, предварительно деформированной на 150% с последующей усадкой в среде сверхкритического CO_2 (*2*) от степени деформации; б – зависимость изменения площади поперечного сечения при повторном растяжении на воздухе пленки ПЭВП после усадки (*1*) от степени деформации и уровень изменения площади поперечного сечения полимера в шейке (*2*).

В процессе динамометрических испытаний было обнаружено, что при повторном растяжении на воздухе образцы ПЭВП деформируются достаточно однородно и становятся белыми, что может быть связано с интенсивным порообразованием. Необходимо напомнить, что схожим образом происходит первое растяжение полимерной пленки в среде сверхкритического CO_2 [25–27]. Рассмотрим, как осуществляется восстановление объемной пористости пленок после усадки при повторной деформации на воздухе (рис. 4а). В этом случае до 150% (это значение соответствует деформации предварительного растяжения в сверхкритическом CO_2) наблюдается приращение объема пленки примерно на 30 об. %, а затем пористость начинает быстро уменьшаться. Это кардинально отличается от характера зависимости пористости ПЭВП при первом растяжении в сверхкритической среде, при котором величина пористости возрастает примерно до $\varepsilon = 200\%$, а затем практически остается постоянной (рис. 5а, кривая *1*). Кроме того, в присутствии активной сверхкритической среды максимальная величина приращения объема полимерной пленки в 1.5 раза выше, чем на воздухе. С более низкой активностью среды, по-видимому, также связано значительное уменьшение площади поперечного сечения образцов вследствие их боковой контракции при повторном растяжении на воздухе и восстановлении пористой структуры (рис. 5б). Это указывает на рост доли необратимой сдвиговой деформации, что объясняет постепенное уменьшение относительной усадки повторно деформируемого образца при механических испытаниях в циклическом режиме нагружения (цикл IV на рис. 4, кривая *2*). По достижении деформации при первом растяжении боковая контракция становится более выраженной, и площадь поперечного сечения образцов быстро приближается к геометрическим параметрам шейки.

Таким образом, при исследовании механического поведения пленки ПЭВП, предварительно одноосно деформированной по механизму межкристаллитного крейзинга в среде сверхкритического CO_2 с последующей его релаксацией в свободных условиях, показано, что такой образец “помнит” свое первое растяжение, и его повторное удлинение на воздухе в стандартных условиях происходит путем восстановления пористой структуры, которая также сохраняет способность к большим обратимым деформациям.

Структурно-морфологические исследования эффекта структурной памяти пленок ПЭВП

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния были исследованы формирование и эволюция пористой структуры пленки ПЭВП после усадки в процессе повторного ее растяжения на воздухе в стандартных условиях. На рис. 6 представлены малоугловые картины и соответствующие им распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в экваториальном направлении для структурно различных образцов. Ранее в работах [17, 19] отмечали, что образование пористой структуры по механизму межкристаллитного крейзинга в среде сверхкритического CO_2 приводит к резкому (на несколько порядков) увеличению интенсивности рассеяния рентгеновского излучения по сравнению с исходным недеформированным полимером (рис. 6, кривые *1*, *2*). При этом значительно изменяется фор-

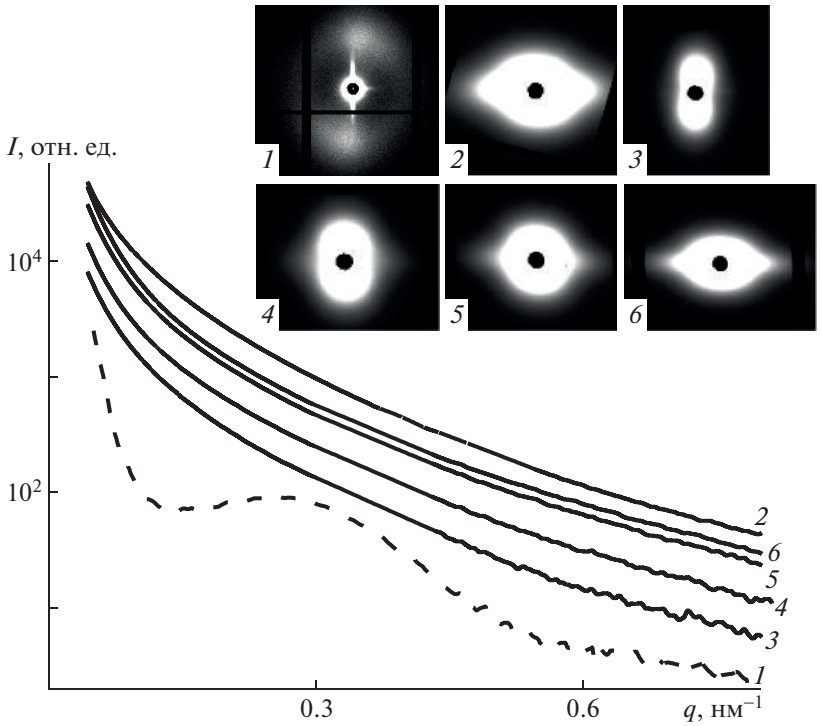


Рис. 6. Экваториальные кривые рассеяния и малоугловые рентгенограммы для исходной пленки ПЭВП (*1*), образца полимера, растянутого на 150% в среде сверхкритического CO_2 (*2*) и после релаксации в свободном состоянии (*3*), а также образцов ПЭВП, растянутых повторно на воздухе до деформации 50 (*4*), 75 (*5*) и 140% (*6*). Направление растяжения и усадки образцов *2*–*6* – вертикальное.

ма картины рассеяния. Для исходной пленки она представляет собой кольцевой рефлекс малой интенсивности с достаточно яркими рефлексами каплеобразной формы на меридиане (рис. 6, рентгенограмма *1*). После растяжения картина малоуглового рентгеновского рассеяния становится похожей на ромб, вытянутый вдоль экватора (рис. 6, рентгенограмма *2*), в котором можно выделить два типа рассеяния. Интенсивное практически изотропное рассеяние от стенок крейзов (разобщенные стопки ламелей) локализовано в области углов <0.6–0.7 $нм^{-1}$. Менее интенсивное анизотропное рассеяние, вытянутое вдоль экватора, обычно относят к рассеянию от системы ориентированных в направлении растяжения и разделенных пустотами фибрилл, соединяющих противоположные стенки крейзов. Кривая распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в экваториальном направлении для пористой пленки (рис. 6, кривая *2*) имеет диффузный характер. Это может свидетельствовать об отсутствии строго упорядоченной фибриллярно-пористой структуры в крейзах и существовании некоторого распределения по величинам расстояний между центрами фибрилл.

После усадки образца, предварительно деформированного в сверхкритической среде, на картине малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 6, рентгенограмма *3*) пропадает рассеяние, вытянутое в экваториальном направлении, а на меридиане оно, напротив, становится более выраженным (напоминает по форме дольки арахиса). В области углов $q < 0.3$ $нм^{-1}$ интенсивность рассеяния в меридиональном направлении выше, чем в экваториальном при фиксированных значениях q. Это указывает на то, что в процессе усадки фибриллярно-пористая структура исчезает, однако, по-видимому, границы крейзов остаются. Однако в меридиональном направлении рассеяние сохраняет свой диффузный характер, что свидетельствует об отсутствии периодической ламелярной структуры и о том, что нарушенная при первом растяжении в сверхкритическом CO_2 периодичность ламелей в процессе усадки не восстанавливается. Такой характер рассеяния указывает на наличие в образцах ПЭВП после усадки неоднородностей, расположенных своей длинной осью перпендикулярно направлению первого растяжения. Можно предположить, что эти "схлопнувшиеся" крейзы содержат какое-то количество микропустот. Отметим, что интенсивность рассеяния в меридиональном направлении растет с увеличением остаточной деформации после усадки.

При повторном растяжении на воздухе подобных пленок после усадки уже при небольших

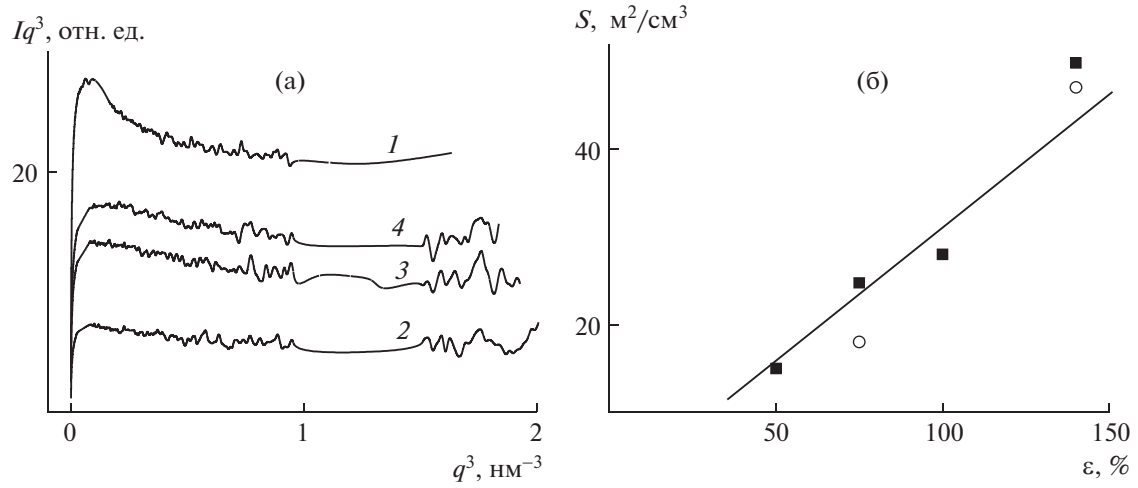


Рис. 7. а – Экваториальные кривые рассеяния в координатах Порода (q^3–Iq^3) для образца ПЭ, растянутого на 150% в среде CO_2 (*1*), образца ПЭ, растянутого на 150%, затем после релаксации в свободном состоянии и растянутого повторно на воздухе до деформации 50 (*2*), 100 (*3*) и 140% (*4*); б – зависимость удельной площади поверхности фибрилл от величины степени деформации ПЭВП при повторном растяжении на воздухе: светлые точки – стандартные лопатки, темные – широкие пленки.

значениях деформации (50%) на картине рассеяния возникает экваториальный штрих (рис. 6, рентгенограмма *4*), достаточно хорошо ориентированный в направлении растяжения. Это может свидетельствовать о скачкообразном характере возникновения системы ориентированных фибрилл, разделенных пустотами, характерной для крейзов. С повышением степени деформации увеличивается интенсивность экваториального рассеяния (рис. 6, кривые *4*–*6*), что указывает на увеличение объема фибриллизованного материала. При этом меридиональный рефлекс все больше размывается по азимуту (рис. 6, рентгенограммы *5*, *6*). Важно отметить, что картины и интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в экваториальном направлении близки для образцов, деформированных впервые в среде сверхкритического CO_2 и повторно на воздухе примерно до одинаковой степени деформации (140–150%). Это является свидетельством того, что фибриллярно-пористая дисперсная структура крейзов восстанавливается при повторном растяжении на воздухе пленок ПЭВП, подвергнутых усадке после первого растяжения.

Площадь поверхности фибрилл, соединяющих стенки крейзов, определяли методом Порода, модифицированным для ориентированных систем [25, 32, 33], анализируя хвостовую часть кривой экваториального рассеяния. Кривые рассеяния в экваториальном направлении в координатах Iq^3–q^3, полученные для образцов ПЭВП, деформированных на 150% в сверхкритическом CO_2 и для повторно растянутых на воздухе до различных степеней деформации, представлены на рис. 7а. Видно, что в области достаточно больших углов рассеяния произведение Iq^3 практически постоянно. Такой ход зависимости согласуется с

Таблица 2. Характеристики микропористой структуры пленок ПЭВП, определенные методом малоуглового рентгеновского рассеяния

Степень деформации,%	$\frac{\Delta V}{V_0}$, отн. ед.	Константа Порода $k \times 10^{-7}$, (моль электронов)^2/см^7	Удельная поверхность фибрилл, м^2/см^3
150*	0.45	0.0278	72
50**	0.06–0.07	0.008	15
75**	0.10	0.0126	25
100**	0.16–0.17	0.01554	28
140**	0.33	0.02106	50

* Первое растяжение пленки ПЭВП в сверхкритическом CO_2.

**Образцы ПЭВП, первоначально деформированные в сверхкритическом CO_2 с последующей релаксацией в свободном состоянии и повторно растянутые на воздухе.

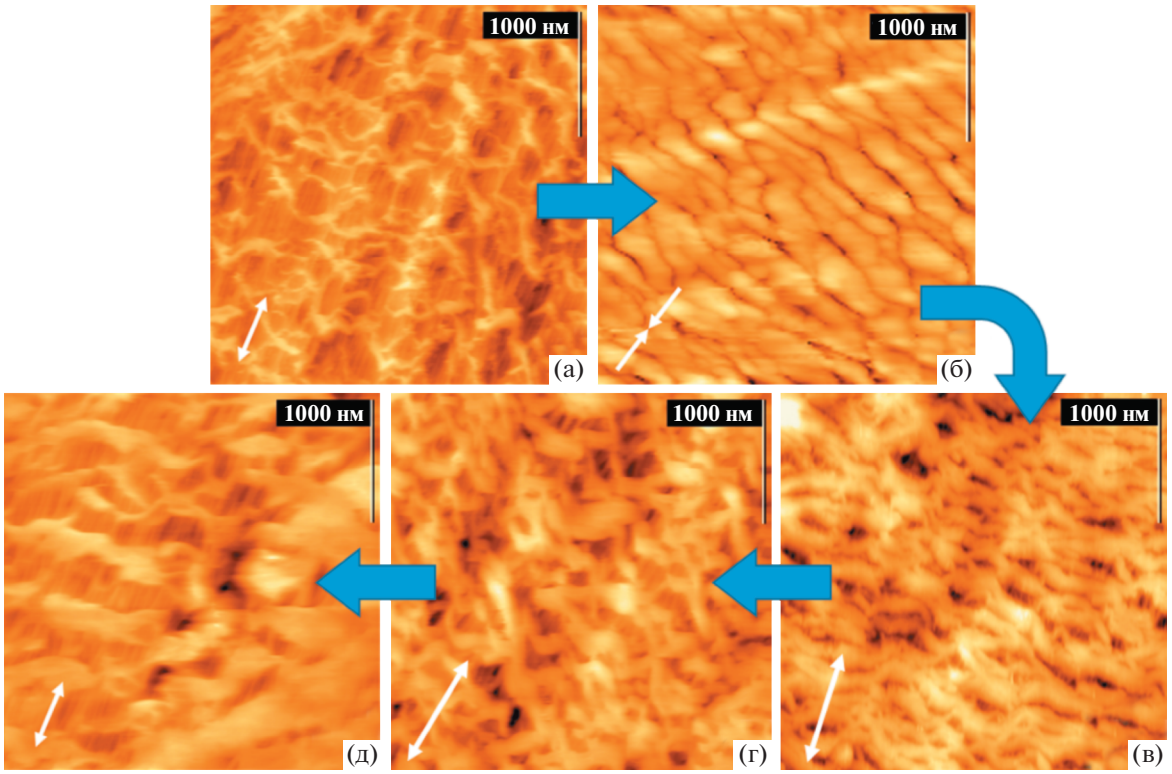


Рис. 8. АСМ-изображения размером 3 × 3 мкм поверхности пленочных образцов ПЭВП после первого растяжения в среде сверхкритического CO_2 на 185% (а), усадки и удаления сверхкритической среды в свободных условиях (б) и повторного растяжения образцов на воздухе в стандартных условиях на 75 (в), 140 (г) и 185% (д). Стрелками указано направление растяжения–усадки полимерных образцов.

теоретическими расчетами функции рассеяния на системе ориентированных фибрилл [32, 33]: $I \sim k/q^3$, где k – константа Порода, величина пропорциональная площади поверхности фибрилл. Константу Порода определяли, экстраполируя зависимость Iq^3 от q^3 к $q = 0$. Полученные значения k, измеренные в абсолютных единицах, приведены в табл. 2. Видно, что константа Порода растет с увеличением степени деформации при повторном растяжении ПЭВП на воздухе. Площадь поверхности фибрилл, отнесенную к единице объема недеформированного образца (S_f), рассчитывали по уравнению [32, 34]:

$$S_f = k\left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right)/(2(\Delta\eta)^2)$$

Здесь $\Delta\eta$ – разность электронных плотностей материала фибрилл и окружающей среды ($\Delta\eta = (z_f/m_f)\rho_f$, где z_f и m_f – сумма зарядов и молекулярная масса звена полимера, $\rho_f = 0.93$ г/см^3 – плотность фибрилл ПЭВП), k – константа Порода, измеренная в абсолютных единицах, V_0 – объем недеформированного образца, ΔV – изменение объема образца при растяжении по сравнению с исходным. Оказалось, что ее значение для пористой пленки ПЭВП, сформированной по механизму крейзинга при первом растяжении в сверхкритическом CO_2, достаточно высока и равна 72 м^2/см^3 (табл. 1). После ее релаксации и повторном растяжении на воздухе величина S_f практически линейно возрастает с увеличением степени деформации (рис. 7б) до 50 м^2/см^3, что указывает на восстановление высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры. Меньшая величина удельной площади поверхности фибрилл при повторном растяжении на воздухе, по-видимому, может свидетельствовать об образовании фибрилл большего диаметра, чем при первом растяжении в более физически активной среде сверхкритического CO_2. Важно отметить, что явление структурной памяти не зависит от исходной геометрии полимерных образцов, на что указывает близость значений S_f (рис.7б), полученных в сходных условиях как для стандартных лопаток (ширина 6.0 мм), так и для широких пленок (ширина 45 мм).

Визуализация эволюции пористой структуры в процессе одноосной деформации по механизму крейзинга, усадки и повторного растяжения пленки ПЭВП была осуществлена методом АСМ. На рис. 8 представлена последовательность изображений таких структурных превращений. Хоро-

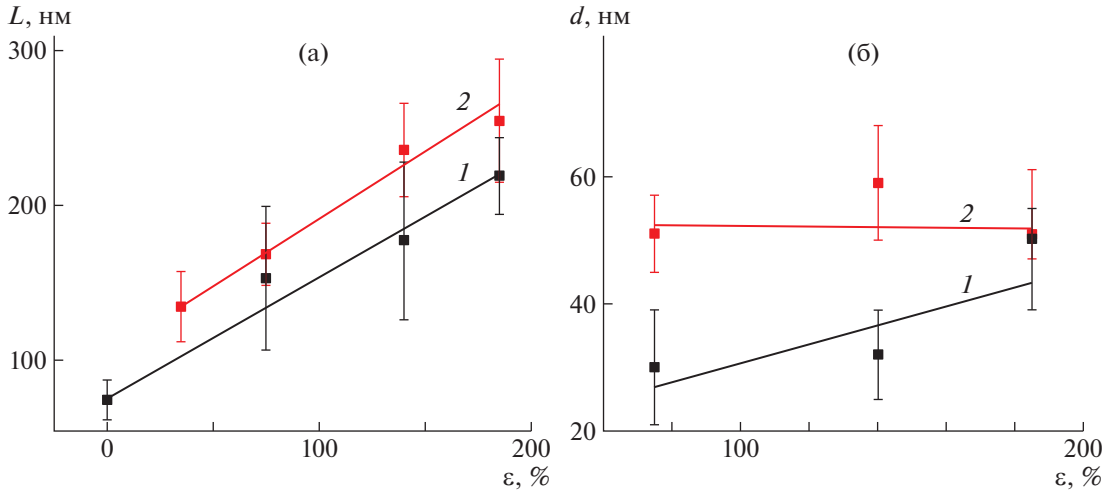


Рис. 9. Зависимости средних величин расстояний между центрами разошедшихся ламелей (а) и центрами разобщенных фибрилл после первого растяжения пленки ПЭВП в среде сверхкритического CO_2 (*1*) и повторного растяжения на воздухе в стандартных условиях (*2*) (б). Первая точка на рис. 9а (кривая *2*) – для образца после первого растяжения в сверхкритическом CO_2 на 185% с последующей его усадкой и релаксацией в свободном состоянии.

шо видно (рис. 8а), что в процессе одноосной деформации исходной пленки ПЭВП в физически активной среде сверхкритического CO_2 происходит раздвижение ламелей или их стопок и формирование между ними в аморфных межкристаллитных областях системы ориентированных разобщенных фибрилл, что указывает на формирование в пленке ПЭВП фибриллярно-пористой структуры по механизму межкристаллитного (или делокализованного) крейзинга, которую ранее наблюдали в работах [27, 29, 30]. При этом сами ламели или остаются ориентированными своей длинной стороной перпендикулярно направлению растяжения, или разворачиваются на угол примерно 40°–50°. Кроме того, происходит фрагментация (разлом) некоторых ламелей, которая усиливается с ростом степени деформации. На рис. 9 представлены зависимости средних величин расстояний между центрами разошедшихся ламелей (L) и центрами разобщенных фибрилл (d). Видно, что с повышением степени деформации значение L линейно увеличивается, и к $\varepsilon = 185\%$ оно достигает 220 нм (для исходной недеформированной пленки – 70 нм). При этом величина d с учетом точности измерений в процессе растяжения изменяется не столь значительно от 30 до 50 нм. Достаточно большой разброс в значениях L и d объясняет диффузный характер кривых распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для деформированных пленок и в меридиональном, и экваториальном направлениях (рис. 6).

Усадка такой пористой пленки в продольном направлении при снятии механического напряжения происходит самопроизвольно и приводит к исчезновению фибриллярной структуры. На АСМ-изображении образца ПЭВП после усадки и релаксации (рис. 8б) видно формирование некоторой складчатой структуры, в которой складки своей длинной стороной преимущественно ориентированы перпендикулярно направлению первого растяжения полимерной пленки, что также ранее наблюдали в работах [27, 29, 30]. Естественно предположить, что формирование подобной структуры происходит вследствие сближения ламелей и “схлопывания” крейзов.

Как видно на АСМ-изображениях пленок после усадки, представленных на рис. 8в–8д), повторное растяжение на воздухе в стандартных условиях действительно, приводит к восстановлению фибриллярно-пористой структуры аналогично той, которая сформировалась в процессе первого растяжения в сверхкритическом CO_2 по механизму межкристаллитного крейзинга. Однако даже на относительно небольших степенях деформации 75% уже наблюдается разобщение ламелей и формирование между ними фибрилл. Отметим, что величина L несколько быстрее возрастает с удлинением образца при повторной деформации (рис. 9а, кривая *2*), чем при первом растяжении в более активной среде. Это, по-видимому, связано с менее однородной деформацией по всей площади полимерной пленки, что приводит к достижению больших локальных величин ε. Среднее значение d составляет порядка 50–60 нм и, напротив, практически не изменяется с ростом деформации (рис. 9б, кривая *2*). При этом его величина несколько выше, чем при первом растяжении, что, возможно, связано с более низкой активностью среды повторного растяжения, а также

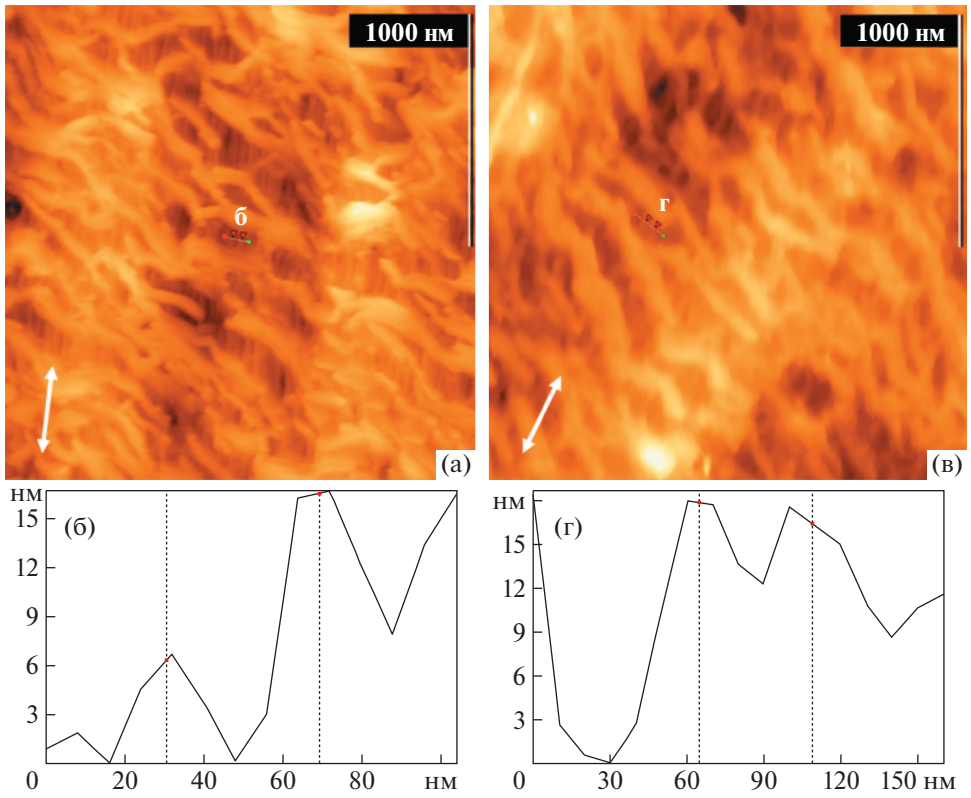


Рис. 10. АСМ-изображения размером 2 × 2 мкм поверхности ПЭВП (а, в) и поперечные сечения вдоль выбранных направлений, указанных на микрофотографиях (б, г), после первого растяжения пленки в среде сверхкритического CO_2 на 70% (а, б) и после растяжения пленки в сверхкритическом CO_2 на 140% с последующей ее усадкой до 70% (в, г).

с более низкой степенью вытяжки полимера в фибриллах из-за небольшого уровня напряжений, при которых происходит их формирование.

Механизм таких больших обратимых деформаций в настоящее время остается до конца не ясным. Предполагается [14, 34], что движущей силой, вызывающей усадку, может являться упругость фибрилл энтропийной природы как в каучуках. И в таком случае большие обратимые деформации фибриллизованного материала крейзов являются высоэластическими. В пользу этой теории указывается, что в условиях изометрического нагрева в пленке, деформированной по механизму крейзинга, происходит рост механических напряжений аналогично каучукам. Кроме того, это предположение позволяет легко объяснить постепенное залечивание фибриллярно-пористой структуры крейзов после их усадки и восстановление механических свойств исходного полимерного материала со временем. Однако такой механизм не объясняет эффект структурной памяти, а именно, почему при повторном растяжении усаженный полимер “помнит” степень деформации своего первого растяжения.

Другое предположение обратимости деформаций при межкристаллитном крейзинге заключается в том, что фибриллы в процессе усадки сохраняют свою контурную длину, а именно, они каким-то образом сворачиваются, оставаясь в межкристаллитном пространстве [30]. При таком механизме фибриллы должны представлять собой некоторые стабильные объекты, которые при повторном растяжении просто разворачиваются, восстанавливая свою первоначальную длину. Однако такой механизм не объясняет, почему параметры фибриллярно-пористой структуры зависят от активности среды, в которой осуществляется повторная деформация. Например, значения объемной пористости и удельной поверхности фибриллизованного материала крейзов при первом растяжении в активном сверхкритическом CO_2 примерно в 2 раза выше, чем при повторном растяжении на воздухе.

Для выяснения этого вопроса методом АСМ исследовали морфологию пленок одной степени деформации, но одна из них была получена путем первого растяжения в сверхкритическом CO_2 на 70% (рис. 10а), а другая путем растяжения в сверхкритическом CO_2 на 140% с последующей усадкой до 70% (рис. 10в). Отметим, что полученные изображения и структурные параметры пленок, а именно, среднее расстояние между центрами

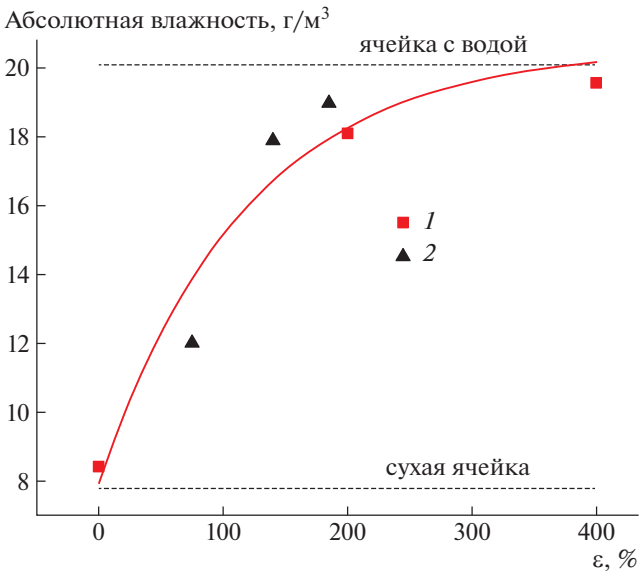


Рис. 11. Зависимость абсолютной влажности от степени деформации пленок ПЭВП: полученные при первом растяжении в сверхкритическом CO_2 (*1*) и при повторной деформации на воздухе (*2*), после предварительной деформации в сверхкритическом CO_2 и последующей усадки. Время экспозиции 1 ч.

разошедшихся стопок ламелей (порядка 160–165 нм) и центрами между разобщенных фибрилл (порядка 40 нм) достаточно близки (рис. 10б, 10г). При этом для образца, претерпевшего частичную усадку, сохраняются тяжи разобщенных фибрилл, ориентированных в направлении деформации, и не наблюдается каких-либо изогнутых фибрилл. Это может быть свидетельством того, что фибриллы не сворачиваются и находятся в натянутом состоянии, т.е. обладают упругостью. По-видимому, свою структурную память пленки после усадки сохраняют все-таки не при помощи свернутых фибрилл, а в данном процессе также участвует и кристаллический каркас полимера, который изменяется при деформации в физически активной среде.

Таким образом, методами малоуглового рентгеновского рассеяния и АСМ показано, что фибриллярно-пористая структура в ПЭВП, возникающая как при первом растяжении в физически активной среде сверхкритического CO_2, так и при повторной деформации на воздухе этой же пленки после усадки и релаксации, возникает по механизму межкристаллитного крейзинга, и ее параметры близки. Можно предположить, что подобные образцы после релаксации можно рассматривать в качестве своего рода “заготовок” для получения мезопористых “дышащих” паропроницаемых мембран ПЭВП.

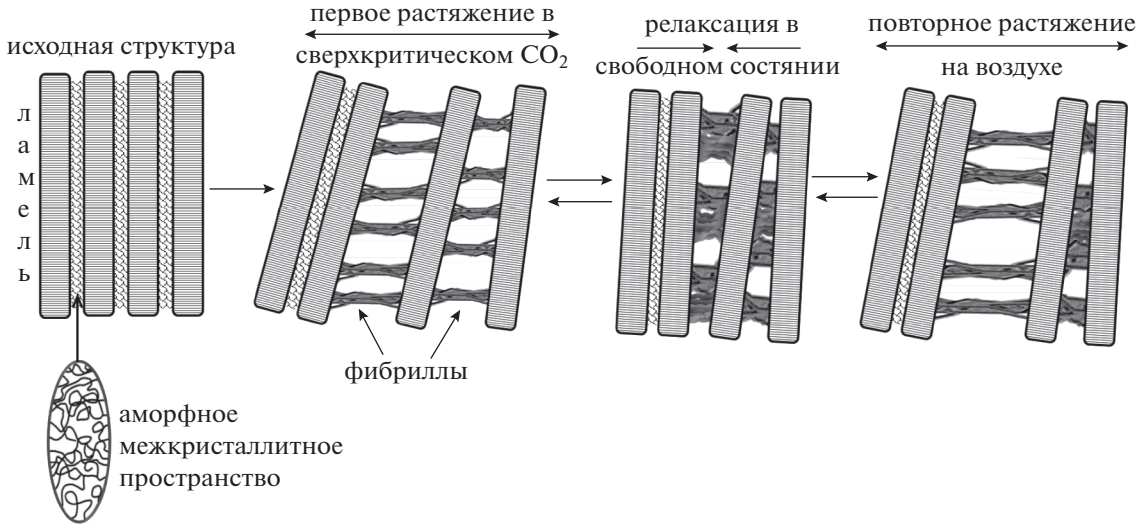
Паропроницаемость пористых пленок ПЭВП

В работе была изучена паропроницаемость различных пористых образцов ПЭВП, полученных как в процессе первого растяжения исходной полимерной пленки в среде сверхкритического CO_2, так и путем повторного растяжения “заготовок” на воздухе. Качественную оценку паропроницаемости подобных пористых материалов проводили, используя экспресс-методику, ранее описанную в работе [27]. В ней каждые 10 с в течение 1 ч измеряют влажность над полимерным образцом, разделяющим ячейку с водой и камеру низкой влажности (в данном эксперименте ее относительная влажность составляла 27%). На рис. 11 представлена зависимость значений абсолютной влажности, установившихся над различными образцами ПЭВП через 1 ч, от степени деформации. Для сравнения приведены значения абсолютной влажности в ячейке без полимерного образца в насыщенном паре над водой (около 20 г/м^3) и в “сухой” ячейке без воды (около 8 г/м^3). Исходная недеформированная пленка ПЭВП не является паропроницаемой, влажность над ней близка к значениям для “сухой” ячейки. Одноосная деформация полимера в среде сверхкритического CO_2 или повторное растяжение “заготовки” на воздухе в стандартных условиях приводит к возникновению открыто-пористой структуры, проницаемой для паров воды. Видно, что влажность закономерно возрастает с повышением ε, достигая своей максимальной величины при 400% порядка 20 г/м^3, когда значительная доля полимерного материала приобрела высокодисперсную фибриллярно-пористую структуру по механизму крейзинга. Величина влажности над пленками через 1 ч экспозиции в ячейке определялась только степенью деформации полимера и не зависела от метода получения пористой структуры. А именно, образцы, полученные после первого растяжения исходной пленки в CO_2 и после повторной деформации “заготовок” на воздухе до одинаковых степеней деформации, имеют близкие значения паропроницаемости, что может указывать на близкие значения параметров формирующейся открыто-пористой структуры ПЭВП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии показано, что фибриллярно-пористая структура в ПЭВП, возникающая как при первом растяжении в физически активной среде сверхкритического CO_2, так и при повторной деформации на воздухе этой же пленки после усадки и релаксации, возникает по механизму межкристаллитного крейзинга, и ее параметры близки. Описан и методом АСМ визуализирован процесс формиро-

вания открыто-пористой структуры в пленках ПЭВП, предварительно одноосно деформированных среде сверхкритического CO_2 с последующей релаксацией в свободном состоянии, в результате повторного растяжения на воздухе. В этом случае полимерные образцы "помнят" свое первое растяжение и восстанавливают пористую структуру, сформированную по механизму межкристаллитного крейзинга, путем раздвижения ламелей и образования в межламелярной области системы ориентированных и разобщенных фибрилл нанометрового уровня дисперсности (суммарная величина ширины поры и диаметра фибриллы составляет порядка 50 нм). Методом малоуглового рентгеновского рассеяния установлена корреляция размеров пористой структуры с данными АСМ. Ниже представлена предполагаемая схема описанных структурных перестроек в экструдированной пленке ПЭВП при ее одноосной деформации и усадке в среде сверхкритического CO_2 и последующем повторном растяжении на воздухе.



В процессе первого растяжения наряду с обратимыми деформациями по механизму крейзинга (раздвижение ламелей с образованием системы разобщенных фибрилл) для частично кристаллических полимеров обычно происходит необратимая деформация по сдвиговому механизму, доля которой увеличивается с ростом деформации.

При относительно небольших деформациях (до 200%) сдвиг происходит в основном в межкристаллитном пространстве. В данном случае ламели разворачиваются и выстраиваются в виде паркетной структуры под углом 40°–50°. На более высоких степенях деформации (выше 250%) начинается фрагментация (слом) самих ламелей. В связи с этим, как было показано методами малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 6) и АСМ (рис. 8б), после усадки такой полимерной пленки ее исходная структура, а именно, периодичность (большой период) ламелей, не восстанавливается. Хотя благодаря сокращению проходных макромолекул при усадке происходит частичное выравнивание ламелей, т.е. разворот к их исходной ориентации. Деформированный кристаллический каркас не позволяет крейзам полностью "схлопнуться", что может объяснить существование остаточных пустот в образце ПЭВП после релаксации. Возможно, именно изменениями структуры кристаллического каркаса полимера в процессе первого растяжения в физически активной среде обусловлена его "память". При этом до некоторой степени деформации усадка фибрилл, по-видимому, имеет преимущественно энтропийную природу. Однако уменьшение механического напряжения в полимере сопровождается облегчением теплового движения, поэтому при сближении фибрилл нельзя исключить образования коагуляционных контактов их боковыми поверхностями, что дополнительно приводит к усадке и снижению поверхностной энергии. Ранее в работе [15] была проведена оценка уменьшения поверхностной энергии в процессе усадки жестко-эластической пленки полипропилена, которая составила около 40%. Таким образом, в результате усадки формируется новая, структурно модифицированная аморфная фаза, содержащая остаточные поры и коагуляционную сетку из фибрилл. Повторное растяжение такого полимерного образца происходит через разрушение коагуляционной сетки и формирование новых фибрилл между повторно разобщающимися ламелями, что способствует восстановлению первоначальной пористой структуры.

Полученные после одноосного растяжения в сверхкритической среде и последующей релакса-

ции в свободном состоянии пленки можно рассматривать как своего рода “заготовки” для формирования паропроницаемых пористых полимеров при повторном растяжении на воздухе. Такие “заготовки” обладают свойствами жестко-эластических материалов, хранятся на воздухе и могут быть рекомендованы для получения мезопористых материалов различного назначения, например “дышащих” паропроницаемых мембран ПЭВП.

Предварительную структурную модификацию пленочных образцов производили на оборудовании Института элементоорганических соединений РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Благодарим за сотрудничество Д.В. Багрова (кафедра биоинженерии биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова) за помощь в проведении измерений методом атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 20-13-00178).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ionov L.* // Langmuir. 2015. V. 31. № 18. P. 5015.
2. *Lendlein A., Balk M., Tarazona N.A., Gould O.E.C.* // Biomacromolecules. 2019. V. 20. P. 3627.
3. *Zhang C., Cai D., Liao P., Su J.-W., Deng H., Vardhanabhuti B., Ulery B.D., Chen S.-Y., Lin J.* // Acta Biomaterialia. 2021. V. 122. P. 101.
4. *Chandran S., Baschnagel J., Cangialosi D., Fukao K., Glynos E., Janssen L.M.C., Müller M., Muthukumar M., Steiner U., Xu J., Napolitano S., Reiter G.* // Macromolecules. 2019. V. 52. P. 7146.
5. *Sangroniz L., Cavallo D., Müller A.J.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 12. P. 4581.
6. *Muthukumar M.* // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 100. P. 101184.
7. *Hu J., Zhu Y., Huang H., Lu J.* // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 1720.
8. *Jiang Z.-C., Xiao Y.-Y., Kang Y., Pan M., Li B.-J., Zhang S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. № 24. P. 20276.
9. *Zare M., Prabhakaran M.P., Parvin N., Ramakrishna S.* // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 706.
10. *Sprague B.S.* // J. Macromol. Sci. B. 1973. V. 8. № 1. P. 157.
11. *Li Y.X., Lin Y.F., Su F.M., Chen X.W., Lv F., Meng L.P., Zhang Q.L., Li L.B.* // Macromol. Mater. Eng. 2017. V. 302. № 10. P. 1700178.
12. *Lin Y., Li X., Chen X., An M., Zhang Q., Wang D., Chen W., Sun L., Yin P., Meng L., Li L.* // Polymer. 2019. V. 184. P. 121930.
13. *Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Бобровский А.Ю., Bukošek V.* // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. № 9. С. 1787. *Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Bobrovsky A.Yu., Bukošek V.* // Phys. Solid State. 2012. V. 54. P. 1907.
14. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* Surface phenomena in the structural and mechanical behaviour of solid polymers. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.
15. *Chou C. J., Hiltner A., Baer E.* // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 369.
16. *Wittkop M., Kreitmeier S., Göuritz D.* // Acta Polymerica. 1995. V. 46. № 4. P. 319.
17. Crazing in Polymers / Ed. by *H.H. Kausch*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. V. 2
18. *Volynskii A.L., Arzhakova O.V., Yarysheva L.M., Bakeev N.F.* // Polymer Science B. 2000. V. 42. № 3–4. P. 70.
19. *Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Chvalun S.N., Volynskii A.L.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 100. P. 233.
20. *Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Rukhlya E.G., Volynskii A.L.* // Polymer. 2019. V. 161. P. 151.
21. *Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Bagrov D.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 458.
22. *Arzhakova O.V., Prishchepa D.V., Dolgova A.A., Volynskii A.L.* // Polymer. 2019. V. 170. P. 179.
23. *Yarysheva A., Rukhlya E., Grokhovskaya T., Dolgova A., Arzhakova O.* // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. P. 48567
24. *Arzhakova O.V., Kopnov A.Yu., Nazarov A.I., Dolgova A.A., Volynskii A.L.* // Polymer. 2020. V. 186. P. 122020.
25. *Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Volynskii A.L., Bakeev N.F., Nikitin L.N., Khokhlov A.R., Ozerina L.A.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 7. P. 546.
26. *Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Никитин Л.Н., Никонорова Н.И., Волынский А.Л., Хохлов А.Р., Бакеев Н.Ф.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2013. Т. 8. № 4. С. 36. *Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikitin L.N., Nikonorova N.I., Volynskii A.L., Khokhlov A.R., Bakeev N.F.* // Russian Journal of Physical Chemistry. B. 2014. V. 8. P. 1019.
27. *Dudnik A.O., Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Rukhlya E.G., Nikitin L.N., Yaminsky I.V., Volynskii A.L.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 3. P. 1129.
28. *Синевич Е.А., Праздничный А.М., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. Соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1499.
29. *Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Kechek'yan P.A., Rukhlya E.G., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Chvalun S.N., Volynskii A.L.* // Polymer. 2019. V. 169. P. 234.
30. *Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva A.Y., Nikishin I.I., Volynskii A.L.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 6. P. 2338.
31. *Yaminsky Y., Filonov A., Sinitsyna O., Meshkov G.* // Nanoindustry. 2016. V. 2. P. 42.
32. *Paredes E., Fischer E.W.* // Macromol. Chem. 1979. V. 180. № 11. P. 2707.
33. *Brown H.R., Mills P.J., Kramer E.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 9. P. 1857.
34. *Булаев В.М.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1986.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 5, с. 322–333

МЕДИЦИНСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ЭКСПОЗИЦИИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ НА СТРУКТУРУ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

© 2021 г. С. Г. Карпова[a,*], Ю. В. Тертышная[a,b,c], М. В. Подзорова[a,c], А. А. Попов[a,c]

[a] *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук*
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

[b] *Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ*
109428 Москва, 1-й Институтский пр., 5, Россия

[c] *Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*
117997 Москва, Стремянный пер., 36, Россия

**e-mail: karpova@sky.chph.ras.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.
После доработки 20.04.2021 г.
Принята к публикации 04.05.2021 г.

Методом электроформования получены нетканые композиционные материалы на основе полилактида и натурального каучука. С помощью оптической микроскопии показано влияние натурального каучука на диаметр и геометрию элементарного волокна. Зондовым методом электронного парамагнитного резонанса и методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы особенности кристаллической и аморфной фазы в образцах. Добавление 5, 10 и 15 мас. % каучука в матрицу полилактида провоцирует резкий рост молекулярной подвижности зонда и повышает энтальпию плавления волокна. Экспозиция в водной среде при 45 и 70°C в течение 3 и 5 ч оказывает сильное влияние на структурно-динамические параметры волокон, выражающееся в резком понижении времени корреляции и увеличении энтальпии плавления.

DOI: 10.31857/S2308112021050060

Использование биодеградируемых и биосовместимых частиц и волокон создает дополнительные преимущества при разработке нового поколения терапевтических систем, имплантируемых в живой организм. Поэтому сегодня основная часть исследований, направленных на разработку биоразлагаемых композиций в медицине, посвящена созданию материалов для тканевой инженерии. Микро- и наночастицы на основе биоразлагаемых материалов имеют широкий спектр применения в качестве компонентов инновационных форм или самостоятельных систем для транспорта лекарственных веществ при реализации противовоспалительной, противоопухолевой и тромболитической терапии, а также при ранозаживляющих процедурах. Биоразлагаемые волокнистые полимерные материалы могут быть использованы при производстве матов для семян, укрывного материала, воздухопроницаемой упаковки и т.д. [1, 2]. Одним из инновационных способов получения ультратонких волокон является метод электроформования полимерных растворов и расплавов [3]. Данная технология позволяет создавать разнообразные по форме и морфологии материалы с высокой удельной поверхностью и пористостью, адекватными механическими свойствами и широким диапазоном структурно-динамических и диффузионных характеристик. Матрицы из ультратонких и наноразмерных волокон представляют большой интерес для медицины и сельскохозяйственного сектора с точки зрения создания функциональных материалов с биосовместимостью, биорезорбцией, эффективностью и безопасностью для живых организмов и окружающей среды. Функциональность таких материалов обусловлена высоким отношением поверхности к объему отдельного волокна.

Структурная организация ультратонких волокон и их последующая сборка в виде ансамблей, матов, скаффолдов и композиционных матриц имеют большое значение. Такие характеристики волокон, как степень ориентации макромолекул, кристалличность, величина диаметра, геометрия поперечного сечения, пористость и другие определяют не только механические свойства фибриллярных материалов, но и их функциональные характеристики, среди которых можно выделить скорость и механизм деградации макромолекул, а также сорбционную емкость.

Полилактид (**ПЛА**) – полиэфир, получаемый из возобновляемого сырья. Кристаллический полилактид по своим свойствам аналогичен полипропилену и полиэтилену, но у него есть преимущества: биосовместимость и биоразлагаемость [5–8]. Под воздействием агентов окружающей среды полилактид разлагается на диоксид углерода и воду. Интерес к полилактиду растет, и в настоящее время активно ведутся исследования по изучению пленочных и волокнистых материалов [9–11]. В своей работе [10] F. Yang с соавторами изучали морфологию волокон полилактида и их потенциал в инженерии нервной ткани. В свою очередь, A. Nicosia с соавторами [11] сообщили о производстве волокнистого мата из полилактида и полигидроксибутирата (**ПГБ**) с антимикробными свойствами для фильтрации аэрозольных частиц.

Натуральный каучук – это один из наиболее известных природных полимеров, который получают из млечного сока каучуконосных растений. Благодаря своим свойствам, натуральный каучук широко применяется для создания композиционных материалов [12, 13]. В работах [14, 15] показано, что натуральный каучук активно разрушается микроорганизмами, создавая положительный эффект с точки зрения экологии. Нетканое волокно ПЛА–натуральный каучук обладает повышенной, по сравнению с чистым ПЛА, эластичностью, оставаясь экологичным и биоразлагаемым [16, 17].

Цель настоящей работы – изучение структурообразования нетканых волокнистых материалов на основе смесей полилактида и натурального каучука, полученных методом электроформования, с применением структурно-динамических методов анализа. Большой научный и практический интерес предоставляет выбор оптимальных режимов обработки материалов ввиду того, что агрессивное действие температуры, облучения и окислителя, наряду с обеззараживанием материала и уничтожением патогенных микроорганизмов, могут привести к существенному ухудшению его свойств. Стерилизация возможна физическими (действие высоких значений температуры, давления, ультрафиолетового облучения), механическими (обработка поверхности), химическими (стерилизация газами, химическими растворами) и биологическими (применение антибиотиков) методами. Взаимное влияние кристаллических и аморфных областей в биоразлагаемых полимерах и их композициях остается достаточно сложной и малоизученной проблемой современного полимерного материаловедения. Изучение полимерной матрицы ПЛА с добавками впервые позволило интерпретировать на молекулярном уровне воздействие ряда факторов (таких как температура и экспозиция в водной среде) на структурно-динамические характеристики волокон ПЛА–натуральный каучук.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали L-Полилактид марки “4032D” фирмы “Nature Works” (США) с молекулярной массой 1.7×10^5 и плотностью 1.24 г/см^3, а также натуральный каучук марки “SVR 3L” от “Vietnam Rubber Group” (Вьетнам) с содержанием летучих веществ не более 0.8 мас. %. Формовочные растворы представляли собой растворы смеси ПЛА и натурального каучука с содержанием последнего 0, 5, 10 и 15 мас. % в хлороформе (Закрытое акционерное общество “Вектон”, Россия). Нетканые волокна ПЛА–натуральный каучук получали методом электроформования.

Спектры ЭПР (*X*-диапазона) регистрировали на автоматизированном ЭПР-спектрометре. Для того чтобы избежать эффектов насыщения, значение микроволновой мощности в резонаторе поддерживали ниже 7 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции была существенно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0.5 Гс. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО. Радикал вводили в волокна из паров при температуре 70°C (что выше температуры стеклования ПЛА). Концентрация радикала в полимере не превышала 10^{-3} моль/л. Спектры спинового зонда в области медленных движений ($\tau > 10^{-9}$ с) анализировали в рамках модели изотропного броуновского вращения с помощью программы, описанной в работе [18]. При моделировании спектров использовали следующие главные значения *g*-тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия радикала: $g_{xx} = 2.0096$, $g_{yy} = 2.0066$, $g_{zz} = 2.0025$; $A_{xx} = 7.0$ Гс, $A_{yy} = 5.0$ Гс, $A_{zz} = 35.0$ Гс. Отметим, что величину A_{zz} определили экспериментально из ЭПР-спектров нитроксильного радикала в полимере при 77 K, и она не сильно отличалась от значения, приведенного в работе [19]. Время корреляции вращения зонда τ в области быстрых вращений ($5 \times 10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) находили из спектров ЭПР по формуле [20]

$$\tau = \Delta H_+ [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] 6.65 \times 10^{-10} \quad (1)$$

Здесь ΔH_+ – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле; I_+/I_- – отношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле. Ошибка измерения τ составляла ±5%.

Теплофизические характеристики образцов определяли на приборе “DSC 204 F1 Netzsch” (Германия). Скорость сканирования составляла 10 град/мин, навеску варьировали в пределах 5–6 мг, калибровку осуществляли по индию с температурой плавления $T_{пл} = 156.6$°C. Точность измерения $T_{пл} = 0.1$°C. Степень кристалличности $\alpha_{кр}$ рассчитывали как

$$\alpha_{кр}(\%) = 100 \times \Delta H_{пл}/\Delta H^*_{пл}, \quad (2)$$

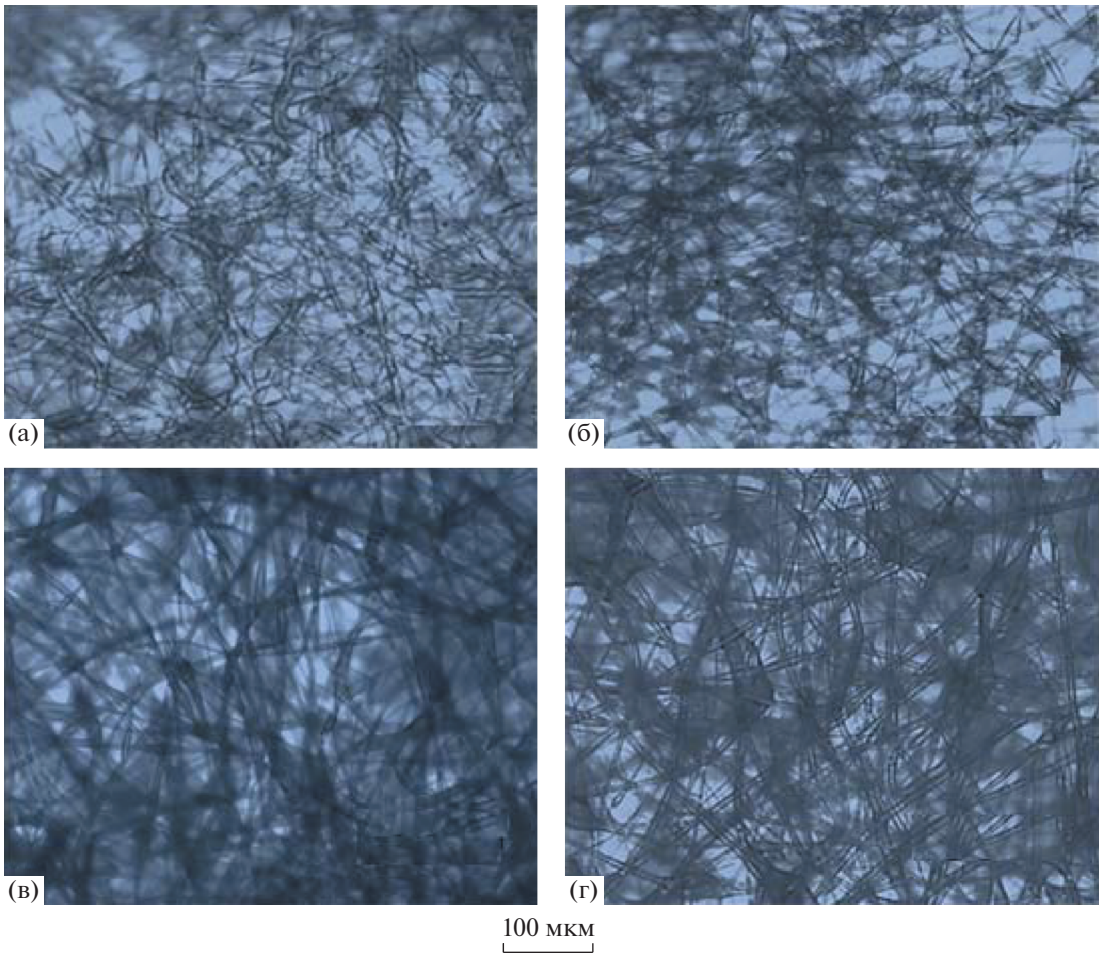


Рис. 1. Оптические микрофотографии волокнистых материалов из ПЛА (а) и ПЛА–натуральный каучук (б–г) в проходящем свете. Содержание натурального каучука 5 (б), 10 (в) и 15 мас. % (г).

где $\Delta H^*_{пл}$ – теплота плавления идеального кристалла ПЛА, $\Delta H^*_{пл} = 93.1$ Дж/г [21].

Морфологию композиционных материалов исследовали методом оптической микроскопии. Микрофотографии образцов снимали при увеличении 20 на оптическом поляризационном микроскопе “Olympus CX-43” (Япония), снабженном камерой “FHDU2CMOS6”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Форма волокна ПЛА/НК

На начальном этапе работы методом оптической микроскопии была изучена морфология нетканых волокон различного состава. На рис. 1. представлены микрофотографии волокнистых материалов ПЛА и ПЛА–натуральный каучук. Заметно, что с добавлением натурального каучука в матрицу ПЛА морфология образцов меняется. Испарение летучего растворителя – это неравновесный процесс, вследствие чего геометрические параметры элементарного волокна неодинаковы. Морфология смеси ПЛА–натуральный каучук с содержанием последнего 5 мас. % близка к морфологии чистого ПЛА (рис. 1а, 1б). При добавлении 10 и 15 мас. % натурального каучука геометрия волокнистой структуры меняется (рис. 1в, 1г). Диаметр волокон лежит в интервале от 4 до 8 мкм в каждом из образцов, но по мере увеличения содержания натурального каучука средний диаметр элементарного волокна немного увеличивается. При содержании натурального каучука 15 мас. % видны дефекты веерного типа (рис. 1г).

ДСК термограммы волокон ПЛА–натуральный каучук

При смешении ПЛА с натуральным каучуком наряду с изменением морфологии ультратонких волокон следует ожидать изменения их теплофизических и структурных характеристик. Теплофизические характеристики волокон были изучены методом ДСК. Термограммы волокон ПЛА–

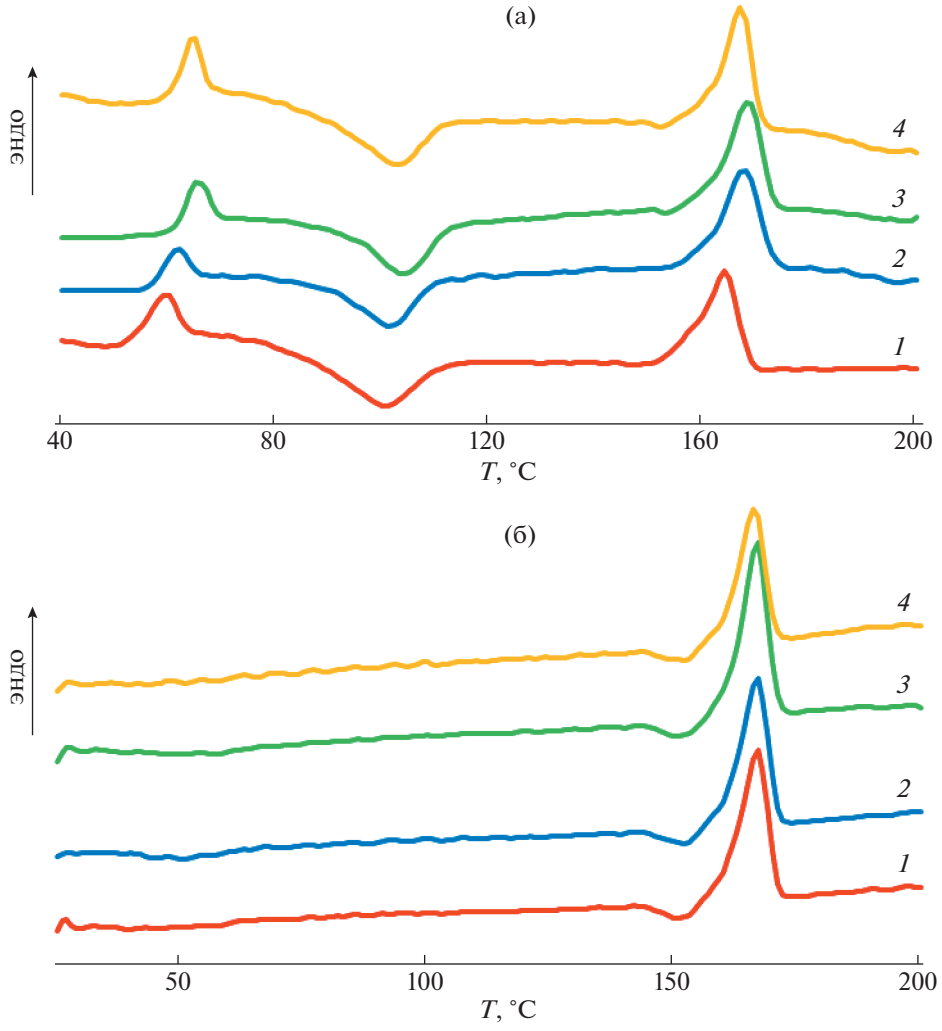


Рис. 2. Термограммы волокон ПЛА–натуральный каучук до (а) и после отжига при 70°C в течение 5 ч (б). Содержание натурального каучука 0 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*) и 15 мас. % (*4*).

натуральный каучук показаны на рис. 2. В исходных полимерах в рассматриваемой температурной области имеют место стеклование, докристаллизация и плавление кристаллитов. Данные по энтальпии плавления ΔH для композиций ПЛА–натуральный каучук представлены на рис. 3. Видно, что добавление в полимер натурального каучука обусловливает рост ΔH. Частицы натурального каучука пластифицируют структуру ПЛА, давая возможность распрямиться цепям с достаточно выпрямленной конформацией, создавая паракристаллические (возможно, кристаллические) структуры. Цепи распрямляются, поскольку волокна ПЛА имеют неравновесную структуру и в них не завершен процесс кристаллизации. Переход аморфно-кристаллической системы к минимуму свободной энергии облегчается, когда макромолекулы получают достаточную подвижность. Абсолютному минимуму свободной энергии соответствует бесконечно большой продольный размер кристаллита, и кристаллиты стремятся увеличить продольный размер, чтобы понизить свою свободную энергию. В работе [22] представлена формула $\beta = h/L = \sqrt{2}/k$, где h – расстояние между концами цепей, L – длина цепи, k – длина сегмента, β – степень выпрямленности цепи. Если β больше критического значения, то цепь стремится распрямиться, если меньше – свернуться. Добавление натурального каучука ослабляет межмолекулярное взаимодействие цепей ПЛА и способствует распрямлению части данных цепей, при этом возрастает доля паракристаллитов и, как результат, повышается энтальпия.

В таблице 1 представлены значения ΔH, $T_{пл}$, температуры докристаллизации $T_{кр}$ и стеклования T_c для всех изучаемых композиций. Для исходных образцов имеют место бимодальные пики (эндо- и экзо-): плавления и докристаллизации.

Характерной особенностью термограмм плавления полимера является смещение пиков плавления, кристаллизации и температуры стеклования в область более высоких значений температуры с ростом доли натурального каучука, за исключением его содержания 15%. Во всех композициях высокотемпературные пики фиксируются при температуре 164–168°C, и с ростом доли натурального каучука $T_{пл}$ повышается (рис. 2а). Аналогичные изменения наблюдаются для $T_{кр}$ (100–104°C) и T_c (60–65°C). Эндо-пики соответствуют температуре плавления наиболее совершенных кристаллов, экзо-пики характеризуют процесс образования паракристаллитов (возможно кристаллитов), что свидетельствует о наличии большой доли выпрямленных цепей в полимере. Важно, что данные по энтальпии плавления, полученные методом ДСК, дают информацию как о доле кристаллической фазы, так и о паракристаллических структурах (структуры из выпрямленных цепей с двумерным порядком) в волокне. Следует также отметить, что смеси ПЛА–натуральный каучук являются несовместимыми. При совместимости полимеров в смеси температура стеклования компонентов значительно меняется. В нашем случае эти изменения невелики.

Таким образом, термограммы плавления и данные энтальпии плавления волоконного материала ПЛА–натуральный каучук показывают, что с ростом концентрации натурального каучука в волокне значительно возрастает ΔH, повышается температура стеклования от 60 до 65°C, имеют место процессы докристаллизаци при T = 100–104°C и плавления при T = 164–168°C, что свидетельствует о взаимодействии между макромолекулами ПЛА и натурального каучука.

Термофизические характеристики кристаллической фазы композиций ПЛА–натуральный каучук после экспозиции в водной среде

Регулирование транспортных процессов в полимерах с учетом их морфологических особенностей является одной из актуальных проблем физикохимии полимеров. Исследование взаимодействия полимерных материалов с водой важно по многим причинам, но главными остаются две: взаимодействие играет важную роль в процессах, обеспечивающих жизнедеятельность человека, и оно влияет на эксплуатационные свойства полимерных материалов. Так как ПЛА используется в различных температурных условиях, необходимо было установить степень структурных изменений при температуре ниже и выше температуры стеклования ПЛА.

Как отмечалось ранее, волокна ПЛА имеют неравновесную структуру, что приводит к незавершенности процесса кристаллизации. Переход аморфно-кристаллической системы к минимуму свободной энергии облегчается при отжиге полимера ниже температуры плавления, когда макромолекулы получают достаточную подвижность. Из кинетической теории кристаллизации известно, что размер кристаллитов L при изотермическом отжиге зависит от времени отжига по закону $L \sim B \times \log t$, где t – время отжига, B – температурный параметр.

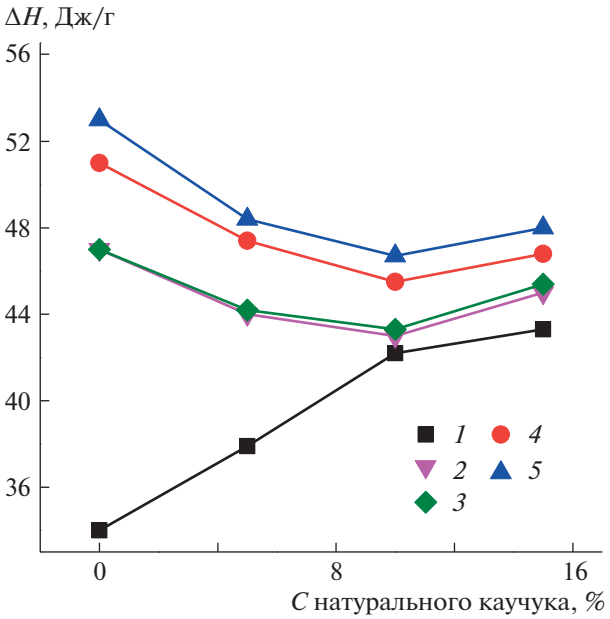


Рис. 3. Зависимость ΔH от состава волокон: *1* – исходный образец; *2–5* – образцы, отожженные в воде при 45 (*2*, *4*) и 70°C (*3*, *5*). Время отжига 5 (*2*, *3*) и 3 ч (*4*, *5*).

Волокна после отжига в водной среде сушились в течение двух суток. Термограммы ДСК волокон ПЛА до и после отжига при 70°C в течение 5 ч представлены на рис. 2 (схожие по виду термограммы получены после отжига при 45 и 70°C в течение 1, 3 и 5 ч). Вид термограмм резко меняется после отжига: в изучаемой температурной области исчезают признаки стеклования и докристаллизации полимера. Видно, что термическая обработка в водной среде переводит кристаллическую фазу ультратонких волокон в более стабильное состояние с более высокой степенью кристалличности (см. рис. 3). Аналогичные результаты были представлены ранее для систем ПГБ–ПЛА и ПГБ–MnCl–тетрафенилпорфирин [23, 24].

Используя метод ДСК, рассмотрим более подробно влияние натурального каучука на кристаллическую фазу волокон ПЛА после воздействия воды при повышенной температуре (рис. 2, 3). Известно, что концентрация натурального каучу-

Таблица 1. Энтальпия плавления и кристаллизации, а также значения температуры плавления, докристаллизации и стеклования ультратонких волокон ПЛА–натуральный каучук по данным ДСК

Содержание натурального каучука, мас. %	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	$T_с$, °C
0	34.0	164	34.5	100	60
5	37.9	166	31.0	102	63
10	42.2	168	29.5	104	64
15	43.3	166	29.0	102	65
После отжига в водной среде при 45°C в течение 3 ч					
0	51.0	166	–	–	–
5	47.4	166	–	–	–
10	45.5	167	–	–	–
15	46.8	167	–	–	–
После отжига в водной среде при 45°C в течение 5 ч					
0	47	166	–	–	–
5	44	167	–	–	–
10	43	167	–	–	–
15	45	167	–	–	–
После отжига в водной среде при 70°C в течение 3 ч					
0	53.0	167	–	–	–
5	48.4	167	–	–	–
10	46.7	167	–	–	–
15	48.0	168	–	–	–
После отжига в водной среде при 70°C в течение 5 ч					
0	47.0	167	–	–	–
5	44.2	167	–	–	–
10	43.3	167	–	–	–
15	45.4	167	–	–	–

ка в аморфных областях образцов выше, чем исходно заданные значения 5, 10 и 15%, поскольку они рассчитаны на всю массу образца, а натуральный каучук локализуется в аморфной прослойке, доля которой уменьшается с ростом его концентрации в полимере. После экспозиции в течение 1, 3 и 5 ч при температуре 45 и 70°C термограммы волокон резко изменились по сравнению с исходными (рис. 2). Процессы докристаллизации и стеклования в изучаемой температурной области теперь отсутствуют. После удаления воды в волокне остаются гидратированные комплексы. Молекулы воды двояким образом воздействуют на структуру полимера. С одной стороны, они оказывают пластифицирующее действие, что позволяет кристаллитам увеличить свои размеры, а с другой – с ростом концентрации гидратированных комплексов происходит снижение плотности упаковки макромолекул в аморфных областях волокон (и паракристаллитах), в результате чего энтальпия системы снижается, хотя, согласно формуле, приведенной выше, доля предельно выпрямленных цепей должна возрастать.

Результаты эксперимента, приведенные на рис. 3 и в таблице, показывают, что энтальпия плавления волокон после экспозиции в водной среде возрастает, причем особенно значительно в ПЛА. Однако она снижается с ростом концентрации натурального каучука в полимере до 10% и несколько увеличивается при более высоком его содержании. Экспозиция в водной среде в течение 3 ч при 70°C приводит к более сильному по-

вышению ΔH, чем при 45°C. После отжига в водной среде в течение 5 ч при этих значениях температуры энтальпия плавления понижается, что объясняется накоплением гидратированных комплексов, которые разрыхляют структуру паракристаллитов.

Сопоставление термограмм волокон до и после экспозиции в водной среде при повышенной температуре демонстрирует, что такая экспозиция сильно изменила структуру полимера: в изучаемой температурной области уже не происходит стеклования образца и не идут процессы докристаллизации (рис. 2). Можно заключить, что молекулы воды, уменьшая межмолекулярное взаимодействие в волокне, обусловливают процессы распрямления цепей и их сегрегацию в паракристаллические структуры (возможно в кристаллиты), вследствие чего растет энтальпия плавления волокна. При более длительной экспозиции (5 ч) наблюдается снижение энтальпии плавления вследствие накопления достаточно большой концентрации гидратированных комплексов, которые вносят дефекты в кристаллические и паракристаллические структуры. Добавление натурального каучука к ПЛА немного снижает ΔH после экспозиции в водной среде из-за появления дополнительных дефектов, которые вносят гидратированные комплексы натурального каучука в паракристаллические структуры (ДСК их уже не фиксирует). Однако в волокнах с содержанием натурального каучука 10 и 15% прослеживается стабилизация энтальпии плавления. По-видимому, в данном случае образуются частицы натурального каучука достаточно большого размера и, как результат, их концентрация практически не возрастает.

Ранее в работах [24–27] было показано, что экспозиция в водной среде пленочных образцов ПЛА–ПГБ и хитозана с ПГБ приводит к гидрофилизации системы, ее сорбционная емкость, благодаря высокому сродству воды к молекулам данного полисахарида, резко возрастает, и одновременно усиливается пластифицирующее действие воды на ПГБ. В этом случае экспоненциально возрастают коэффициенты диффузии воды и низкомолекулярных соединений.

Таким образом, данные по энтальпии плавления нетканых волокон ПЛА–натуральный каучук показывают, что экспозиция в водной среде при температуре 45 и 70°C, обусловливает значительный рост энтальпии плавления, особенно в волокнах ПЛА. С ростом времени экспозиции в водной среде (до 5 ч) ΔH уменьшается вследствие накопления гидратированных комплексов. Добавление 5 и 10% натурального каучука в систему приводит к небольшому уменьшению энтальпии плавления, а введение 15% – к стабилизации ΔH после экспозиции в водной среде в течение 3 и 5 ч при 45 и 70°C. Закономерности изменения ΔH при воздействии воды при 45 и 70°C одинаковы.

Динамические характеристики аморфной фазы ПЛА–натуральный каучук. Абсорбция воды в волокнах

Совокупность результатов исследований особенностей термофизического поведения предполагает, что при смешении ПЛА и натурального каучука возникает достаточно сложная гетерогенная структура. Смещение T_c и $T_{пл}$ на термограммах плавления указывает на достаточно сильное взаимодействие между молекулами ПЛА и натурального каучука. Структура аморфных областей в значительной степени определяется долей кристаллических и паракристаллических образований. При добавлении натурального каучука к ПЛА растет доля кристаллитов и паракристаллических структур, что приводит к изменению структурного и динамического состояния аморфных областей. Молекулярную динамику таких областей удобно исследовать методом ЭПР с использованием стабильных радикалов. Спектры ЭПР радикала ТЕМПО в матрицах ПЛА и натурального каучука имеют сложный вид и представляют собой суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с временами корреляции τ_1 и τ_2, где τ_1 характеризует молекулярную подвижность в более плотных, а τ_2 в менее плотных аморфных областях (рис. 4). В работе рассчитано время корреляции по спектрам ЭПР ($5 \times 10^{-11} < \tau_2 < 10^{-9}$ с). Зависимость τ_2 от состава композиции имеет нелинейный характер. Так, если τ_2 в ПЛА составляло $\sim 90 \times 10^{-10}$ с, то добавление 5% натурального каучука в композицию приводит к снижению τ_2 почти в 3 раза, а при добавлении 15% время корреляции уменьшается более чем на порядок (до 7×10^{-10} с). При отжиге для цепей с достаточно высокой степенью выпрямленности цепей β реализуется возможность принять предельно выпрямленную конформацию, поэтому при повышенных значениях температуры увеличиваются степень кристалличности и содержание паракристаллических структур и происходит рост доли аморфной фазы с высокой степенью выпрямленности цепей. Как результат, концентрация радикала уменьшается и повышается его подвижность, а следовательно, и молекулярная подвижность, так как проникновение радикала в плотные аморфные прослойки затруднено. Интересно сопоставить времена корреляции для образцов разного состава, полученных в результате комбинированного воздействия воды и температуры. На рис. 5 видно, что воздействие воды и отжига на волокна раз-

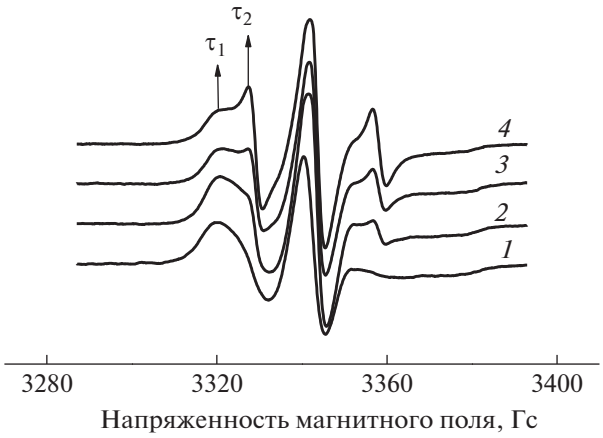


Рис. 4. Спектры ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО для образцов ПЛА–натуральный каучук с содержанием последнего 0 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*) и 15 мас. % (*4*). Пояснения в тексте.

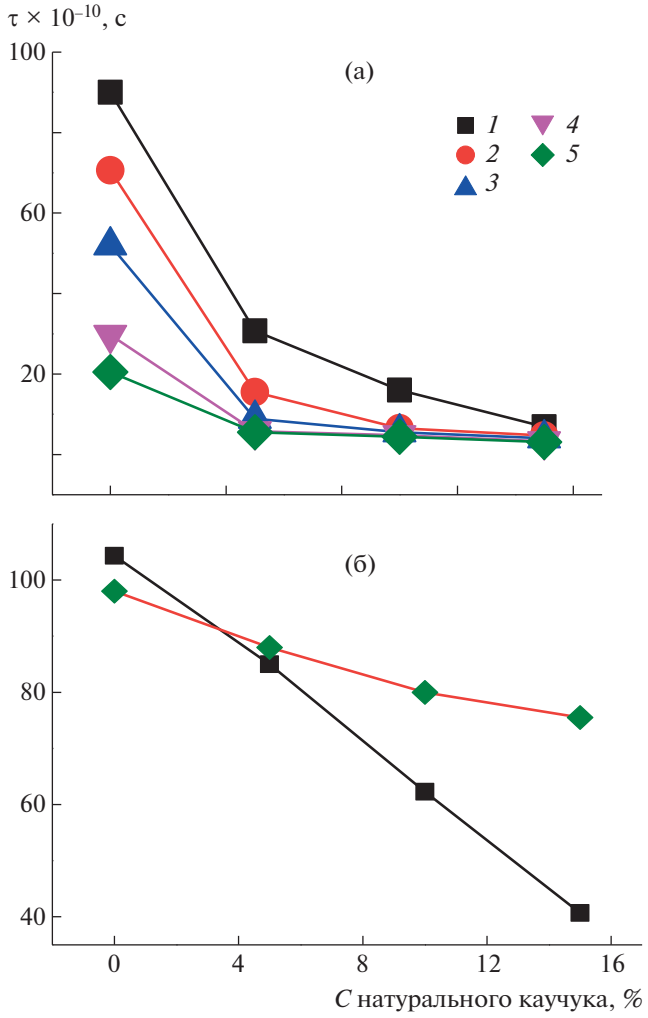


Рис. 5. Зависимости времени корреляции τ от состава композиции ПЛА–натуральный каучук после отжига в воде при 70°C, рассчитанные из спектров ЭПР (а) и по программе NLSL (б). Время отжига 0 (*1*), 1 (*2*), 2 (*3*), 3 (*4*) и 4 ч (*5*).

личного состава приводит к снижению времени корреляции радикала (наиболее резко в ПЛА), а значит, к росту молекулярной подвижности в аморфных областях, доля же плотных областей, непроницаемых для радикала, при этом возрастает. Пластифицирующее действие воды, наиболее интенсивно реализующееся в аморфных областях волокон, в комбинации с повышенной температурой создают благоприятные условия для завершения дополнительной кристаллизации, приводят к более упорядоченному состоянию межкристаллитных областей и к перераспределению соотношения между “рыхлой” и плотной фазами ПЛА в пользу последней.

На рис. 3 видно, что добавление натурального каучука к ПЛА влечет рост степени кристалличности и содержания паракристаллических структур, однако наблюдаемые изменения не должны сопровождаться столь значительными изменениями молекулярной подвижности в аморфных областях. Чтобы объяснить полученные закономерности, были получены данные об изменении концентрации радикала C (рис. 6), энергии активации E_a (рис. 7) и параметра I^{+1}/I^{+2}, который характеризует соотношение медленной к быстрой составляющей в спектрах ЭПР (рис. 8). Видно, что добавление натурального каучука в ПЛА приводит к резкому уменьшению этих параметров. Время корреляции уменьшается более чем на порядок, хотя энтальпия плавления возрастает только в 1.5 раза. После экспозиции в водной среде время корреляции в ПЛА уменьшилось почти в 5 раз, а ΔH возросла только на ~30% (после 5 ч при 70°C). Уменьшение энтальпии плавления с ростом концентрации натурального каучука после экспозиции волокна в водной среде должно сопровождаться ростом молекулярной подвижности и концентрации радикала, однако наблюдается обратная картина (рис. 5, 6). Был сделан расчет равновесной концентрации радикала, адсорбированного в одинаковых по массе образцах волокон ПЛА–натуральный каучук с использованием программного обеспечения фирмы “Bruker–Winer and Simfonia”. Видно, что концентрация радикала в волокнах ПЛА является самой высокой, при добавлении 5% натурального каучука в композицию она резко уменьшается (почти в 2 раза). При бóльшем содержании натурального каучука в смеси изменение концентрации радикала сглаживается. После экспозиции в вод-

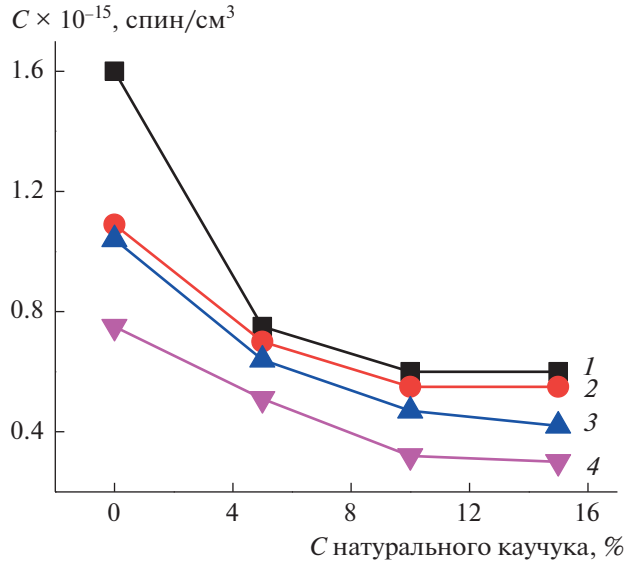


Рис. 6. Зависимость концентрации радикала от состава композиции ПЛА–натуральный каучук после отжига в воде при 70°С: *1* – исходный образец, *2–4* – отожженный образец. Время отжига 2 (*2*), 3 (*3*) и 5 ч (*4*).

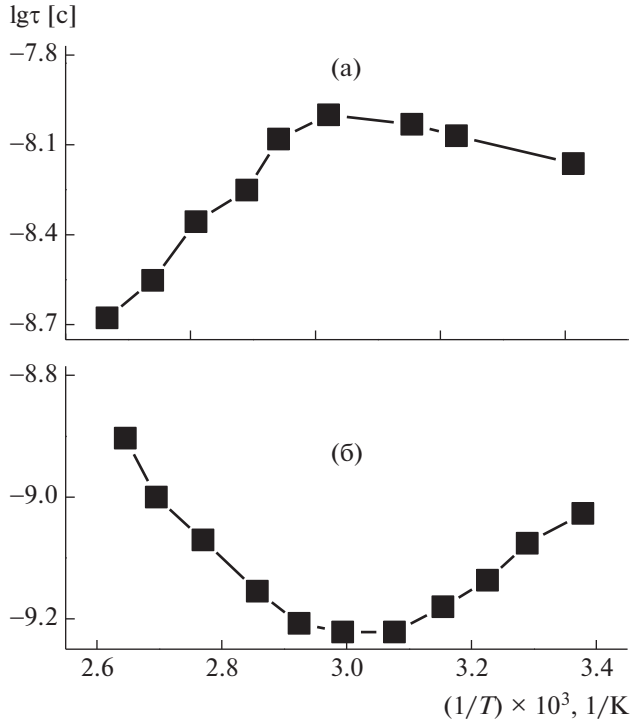


Рис. 7. Температурная зависимость времени корреляции в ПЛА (а) и смеси ПЛА–натуральный каучук (б).

ной среде концентрация радикала во всех изучаемых полимерах уменьшается, причем особенно сильно в ПЛА. Таким образом, с ростом времени выдержки полимера в водной среде при повышенной температуре радикал все в более низкой концентрации проникает в плотные аморфные области волокон и дает информацию о наиболее рыхлой аморфной фазе.

Уменьшение концентрации радикала с ростом доли натурального каучука в исходных образцах объясняется ростом энтальпии плавления, приводящим к уменьшению доли аморфных областей. В образцах же после экспозиции в водной среде с ростом доли натурального каучука, несмотря на снижение энтальпии плавления, концентрация радикала также уменьшается (хотя должна возрастать). Объяснением могут служить следующие представления о структуре данных волокон. В волокнах есть внутрифибриллярные и межфибриллярные аморфные области, доля которых невелика (рис. 9). Пластифицирующее действие натурального каучука приводит к росту доли предельно выпрямленных цепей, которые в основном, сосредоточены на поверхности фибрилл. Формирующиеся плотные структуры из выпрямленных цепей затрудняют диффузию радикала внутрь фибриллы, и он концентрируется в рыхлых межфибриллярных областях, доля которых невелика. Поэтому после экспозиции волокна в водной среде при повышенной температуре так резко уменьшается время корреляции, концентрация радикала, энергия активации и параметр I^{+1}/I^{+2}, характеризующий отношение доли плотных к доле рыхлых областей (рис. 5–8). Вид-

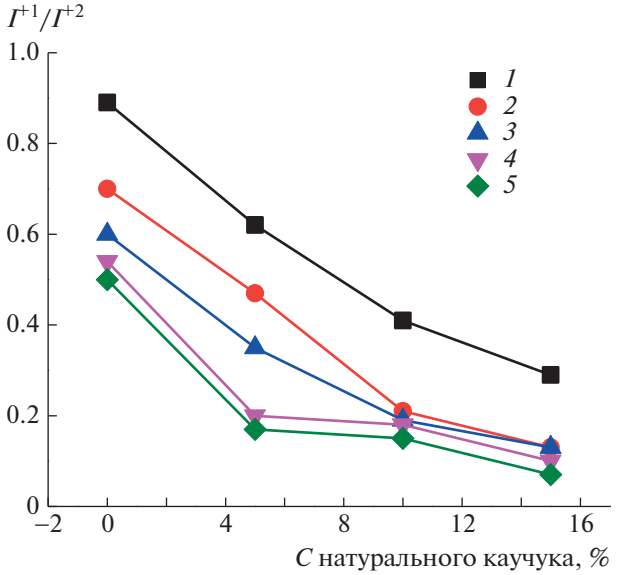


Рис. 8. Зависимость параметра I^{+1}/I^{+2} от состава композиции: *1* – исходный образец; *2–5* – образец, отожженный при 70°С. Время отжига 1 (*2*), 2 (*2*), 3 (*4*) и 5 ч (*5*).

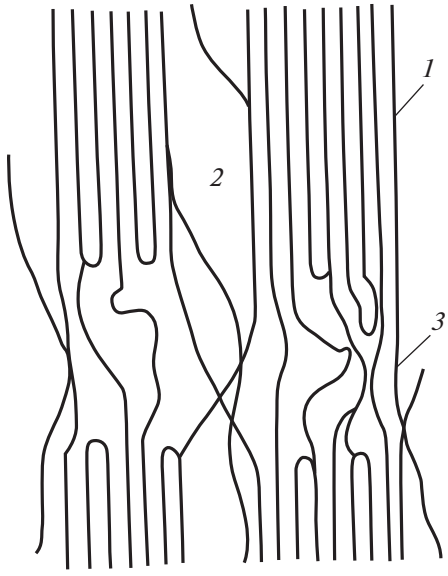


Рис. 9. Фибриллярная структура волокна: *1* – кристаллиты, *2* – межфибриллярные области, *3* – выпрямленные цепи.

но, что добавление натурального каучука в композицию обусловливает резкий рост доли плотных областей, где концентрация радикала чрезвычайно мала.

После отжига в воде при повышенной температуре концентрация плотных областей в полимере возрастает, а концентрация радикала, в свою очередь, снижается (рис. 6). Представленные данные свидетельствуют о резком росте доли плотных областей, концентрация радикала в которых чрезвычайно мала как при смешении полимеров, так и после отжига в водной среде при повышенной температуре вследствие пластифицирующего действия воды и натурального каучука. Похожие закономерности были получены в работах [23–25].

Рассмотрим более подробно закономерности изменения молекулярной динамики в волокнах ПЛА–натуральный каучук при изменении концентрации добавки и времени, а также температуры отжига в водной среде. На рис. 5 видно, что наиболее сильные изменения молекулярной динамики радикала с ростом времени экспозиции в водной среде имеют место в ПЛА, что обусловлено образованием гидратированных комплексов, разуплотняющих структуру (аналогичные закономерности получены при экспозиции в водной среде при 45°С). Однако смешение ПЛА с натуральным каучуком приводит к резкому уменьшению различий во времени корреляции τ, и чем больше натурального каучука в смеси, тем меньше различия в молекулярной подвижности у образцов с разным временем экспозиции в водной среде (независимо от температуры отжига). При воздействии воды в натуральном каучуке также образуются гидратированные комплексы, и структура аморфных областей должна разуплотняться в бóльшей степени, однако этого не наблюдается. Ранее было отмечено, что радикал в основном концентрируется в межфибриллярых областях, так как паракристаллические системы блокируют его проникновение во внутрифибриллярные структуры, и гидратированные комплексы образуются в межфибриллярных областях, доля которых невелика. С ростом концентрации натурального каучука в смеси различия в молекулярной динамике уменьшаются, что можно объяснить образованием все более крупных его частиц с ростом концентрации, в результате чего число частиц, а следовательно, число гидратированных комплексов, возрастает незначительно.

Таким образом, рост энтальпии плавления волокон ПЛА–натуральный каучук при увеличении концентрации последнего (до 10%) сопровождается резким снижением времени корреляции. Рост добавки до 15% сглаживает такие изменения. Экспозиция в водной среде при 45 и 70°С в течение 3 и 5 ч приводит к резкому росту ΔH и снижению τ в ПЛА. Введение 5% натурального каучука в композицию обусловливает уменьшение энтальпии плавления и резкое снижение времени корреляции, хотя в композиции эти изменения значительно меньше, чем в ПЛА, что объясняется накоплением гидратированных комплексов, разрыхляющих паракристаллические структуры в волокне, в первую очередь, в межфибриллярных областях.

В настоящей работе был выполнен эксперимент по выдержке образцов ПЛА–натуральный каучук в дистиллированной воде в течение четырех месяцев. Изучение молекулярной динамики в таких образцах показало, что в ПЛА время корреляции снизилось до 75×10^{-10} с, а в волокнах ПЛА–натуральный каучук увеличилось до $(44–47) \times 10^{-10}$ с. Доля медленной составляющей в ПЛА практически не изменилась, а в волокнах ПЛА–натуральный каучук она увеличилась с 0.3 (0.49) до 0.85% и для волокон всех составов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в ПЛА начинают деструктировать выпрямленные цепи на поверхности микрофибрилл и, как результат, концентрация радикала внутри фибриллы резко возрастает и снижается его молекулярная подвижность.

На рис. 7 представлены температурные зависимости времени корреляции для волокон ПЛА и ПЛА–натуральный каучук. Видно, что при нагревании ПЛА до 60°С время корреляции возрастает, а при более высокой уменьшается. Увеличение

времени корреляции на начальном этапе нагревания обусловлено "размораживанием" все более плотных аморфных областей полимера. Ранее аналогичные зависимости были получены для образцов ПЛА–ПГБ [24]. В смесевых композициях ПЛА–натуральный каучук также прослеживается сложная температурная зависимость времени корреляции. На начальном этапе нагревания время корреляции уменьшается, а после 60°C начинает увеличиваться. Необычные температурные зависимости в ПЛА можно объяснить размораживанием при повышении температуры все более плотных аморфных областей. При температуре ~60°C радикал проникает во все аморфные области, и начинается снижение τ. В смеси ПЛА с натуральным каучуком радикал концентрируется в основном в межфибриллярных рыхлых областях, и именно они определяют энергию активации. На начальном этапе наблюдается снижение τ. При ~60°C начинают размораживаться структуры из выпрямленных цепей, радикал проникает в эти структуры и время корреляции возрастает. Значения энергии активации при содержании натурального каучука в ПЛА 0, 5, 10 и 15% составляют 38, 23, 19 и 8.8 Дж/г. Для ПЛА энергия активации рассчитана на линейном участке зависимости $\lg(\tau)$ от $1/T$ при температуре выше 60°C, а для смесевых композиций на начальном участке нагревания до 60°C. Полученные результаты также свидетельствуют о нахождении радикала в межфибриллярных рыхлых участках волокна. Они свидетельствуют о гетерогенной структуре аморфной части как в ПЛА, так и в смеси ПЛА–натуральный каучук (что также подтверждается тем, что спектры ЭПР представляют собой наложение двух триплетов, см. рис. 4).

Обработкой спектров ЭПР с использованием специальной программы NLSL, аналогично процедуре, описанной в работе [18], было оценено соотношение концентрации различных по плотности областей и рассчитаны времена корреляции в плотных областях (рис. 5б). С ростом концентрации натурального каучука время корреляции в плотных областях также уменьшается, после экспозиции в водной среде в течение 5 ч при 70°C изменения данной величины проявляются слабее, аналогично изменениям быстрой составляющей (рис. 5а).

Таким образом, исследование ультратонких волокон ПЛА–натуральный каучук показало, что при добавлении последнего надмолекулярная структура волокна претерпевает значительные преобразования и, как отклик на них, происходят изменения динамики вращения зонда в аморфных областях и энтальпии плавления.

Методами ЭПР и ДСК показано, что добавление 5, 10 и 15% натурального каучука в композицию приводит к изменению структуры волокна. При добавлении 5% натурального каучука снижаются время корреляции радикала и концентрация радикала в аморфной фазе, и растет энтальпия плавления волокна. С увеличением концентрации натурального каучука (до 15%) в волокне такие изменения ослабевают. Рост времени выдержки полимера в водной среде при повышенной температуре (45 и 70°C) обусловливает снижение концентрации радикала и времени корреляции. Энтальпия плавления меняется нелинейно.

В работе были использованы приборы Центра коллективного пользования Института биохимической физики РАН "Новые материалы и технологии" и Центра коллективного пользования Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lee S.H., Wang S.* // Compos Appl. Sci. Manuf. 2006. V. 37. P. 80.
2. *Graupner N., Herrmann A.S., Mussig J.* // Compos Appl. Sci. Manuf. 2009. V. 40. P. 810.
3. *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и газ, 1997.
4. *Streicher R.M., Schmidt M., Fiorito S.* // Nanomedicine. 2007. V. 2. P. 861.
5. *Holm V.K., Ndoni S., Risbo J.* // J. Food Sci. 2006. V. 71. P. 40.
6. *Piemonte V., Gironi F.* // J. Polym. Environ. 2013. V. 21. P. 313.
7. *Tertyshnaya Y.V., Popov A.A.* // Polymer Science D. 2020. V. 13. № 3. P. 306.
8. *Tertyshnaya Y.V., Levina N.S., Popov A.A., Moskovskii M.N., Izmailov A.Yu.* // Fibre Chem. 2019. V. 51. P. 117.
9. *Tertyshnaya Y.V., Lobanov A.V., Karpova S.G., Pantyukhov P.V.* // J. Molec. Liq. 2020. V. 302. P. 112176.
10. *Yang F., Murugan R., Wang S., Ramakrishna S.* // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 2603.
11. *Nicosia A., Gieparda W., Foksowicz-Flaczyk J., Walentowska J., Wesolek D., Vazquez B., Prodi F., Belosi F.* // Separ. Purif. Tech. 2015. V. 154. P. 154.
12. *Pongtanayut K., Thongpin C., Santawitee O.* // Energy Proced. 2013. V. 34. P. 888.
13. *Xu C., Yuan D., Fu L., Chen Y.* // Polym. Test. 2014. V. 37. P. 94.
14. *Linos A., Berekaa M., Reichelt R., Keller U., Schmitt J., Flemming H.-C., Kroppenstedt R.M., Steinbüchel A.* // Appl. Environ. Microbiol. 2000. V. 66. № 4. P. 1639.
15. *Yikmis M., Steinbüchel A.* // Appl. Environ. Microbiol. 2012. V. 78. № 13. P. 4543.
16. *Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Moskovskiy M.N.* // Polymers. 2021. V. 13. P. 461. https://doi.org/10.3390/polym13030461

17. *Тертышная Ю.В., Шибряева Л.С.* Пат. 2734883 C1 Россия. 2020.

18. *Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H.* // J. Magn. Res. A. 1996. V. 120. P. 155.

19. *Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В.* // Биофизика. 2011. Т. 56. № 3. С. 420.

20. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.

21. *Lim L.-T., Auras R., Rubino M.* // Progr. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820.

22. *Озерин А.Н.* Дисс. ... канд. хим. наук. М.: Научно-исследовательский физико-химический ин-т им. Карпова, 1977.

23. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Lobanov A.V., Popov A.A., Iordanskii A.L.* // Nanotechn. Russ. 2019. V. 14. № 3–4. P. 132.

24. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Popov A.A., Zhul'kina A.L., Iordanskii A.L.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 4. P. 480.

25. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Chvalun S.N., Tyubaeva P.M., Popov A.A., Iordanskii A.L.* // Nanotechn. Russ. 2019. V. 14. № 7–8. P. 367.

26. *Iordanskii A.L., Ol'khov A.A., Karpova S.G., Kucherenko E.L., Kosenko R.Yu., Rogovina S.Z., Chalykh A.E., Berlin A.A.* // Polymer Science. A. 2017. V. 59. № 3. P. 352.

27. *Бычкова А.В., Карпова С.Г., Ольхов А.А., Иорданский А.Л.* / Под ред. М.Я. Мельникова, Л.И. Трахтенберга. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 5, с. 334–343

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОНЕНТОВ И ГРАНИЧНОГО СЛОЯ МЕЖДУ НИМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН–ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 2021 г. Б. Ф. Шклярук[a], В. А. Герасин[a], М. А. Гусева[a,*], В. В. Малетина[a]

[a] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук 119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия*

**e-mail: guseva@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.
После доработки 29.04.2021 г.
Принята к публикации 10.05.2021 г.

Методом экструзии в расплаве приготовлены смеси изотактического ПП и ПЭВП различного состава при двух режимах кристаллизации. Первая серия композиций получена быстрым охлаждением расплава (≈8000 град/мин). Методами РСА и микроскопии установлено, что чистый ПП в данных условиях образует смектическую мезофазу. В отличие от него ПП-компонент в смесях кристаллизуется в виде моноклинных кристаллов α-формы, объединенных в сферолиты диаметром ~4–5 мкм. ПЭ-компонент композиций имеет меньшую энтальпию плавления, чем у чистого ПЭ и уменьшается с ростом содержания ПП в системе. Это может быть обусловлено образованием межфазного слоя, где молекулы ПЭ и ПП перемешаны на молекулярном уровне. Оценка по теории Гелфанда показала, что толщина граничного слоя в композициях первой серии составляет около 30 нм. Вторая серия композиций получена медленным охлаждением расплава (≈2 град/мин). Все образцы данной серии содержат крупные (~80–120 мкм) радиальные сферолиты, но в смесях их размер несколько меньше, чем в чистом ПП. Энтальпия плавления ПЭ- и ПП-компонентов в смесях второй серии не зависит от состава и равна соответствующим значениям для чистых ПЭ и ПП. По-видимому, при медленном охлаждении расплава двух полиолефинов молекулы из межфазного слоя успевают переместиться в соответствующие домены и образуется обычная двухфазная система без “переходной” зоны. Благодаря развитой межфазной зоне в композициях первой серии фазы деформируются совместно, и эти материалы обладают хорошими деформационными свойствами. В композитах второй серии из-за отсутствия протяженного граничного слоя все механические показатели хуже, чем у чистых полимеров и смесей первой серии (“антагонистический эффект”).

DOI: 10.31857/S2308112021050138

ВВЕДЕНИЕ

Цель создания смесей на основе ПЭ и ПП – совмещение положительных качеств ПП (высокая прочность, теплостойкость и формоустойчивость) и ПЭ (высокая гибкость, ударная вязкость) в одном материале. Композициям, состоящим из ПЭ и ПП разного типа, посвящено множество статей. На наш взгляд, важнейшими из них являются два обзора [1, 2], охватывающие широкий круг публикаций по смесям ПЭ–ПП с 1959 по 2019 гг. Несмотря на значительное число работ, некоторые экспериментальные факты, относящиеся к системам ПЭ–ПП, до сих пор не получили четкого объяснения и остаются дискуссионными.

Так, некоторые авторы сообщают о “синергетическом эффекте” в композициях ПЭ–ПП, который проявляется в увеличении модуля упругости или других механических характеристик на величину большую, чем предсказывает правило аддитивности [1–4]. Но для других пар ПЭ–ПП синергизма не обнаружили и даже наблюдали “антагонизм” (существенное уменьшение механических показателей смесей по сравнению с их значениями у исходных полимеров). Морфология и механические свойства композиций ПЭ–ПП зависят как от микроструктуры смешиваемых полимеров (разветвленность ПЭ, изотактичность ПП, длина цепей и т.п.), так и от методов получения смесей. В настоящее время остается неясным, при каких условиях в системах ПЭ–ПП будет происходить увеличение механических характеристик.

В твердом состоянии смеси на основе ПЭ и ПП относятся к термодинамически несовмести-

Таблица1. Характеристики исходных полимеров

Полимер	Марка	Плотность ρ, г/см^3	Вязкость η, Па с (при 190°C)	$M_v \times 10^{-3}$
ПЭВП*	277	0.950	3090	175
ПП**	H250 GP/2	0.910	1410	230

* Производитель Общество с ограниченной ответственностью “Ставролен” и ** Научно-производственное предприятие “Нефтехимия”.

мым, так как при их совмещении любым способом (смешение через раствор, через расплав, полимеризация in situ) общая кристаллическая решетка не образуется. Поскольку ПЭ и ПП близки по химической природе, расплавы данных полимеров частично совместимы, и на границе раздела областей ПЭ и ПП формируется межфазный слой со смешением, близким к молекулярному. [5]. Следует ожидать, что если компоненты смеси кристаллизуются при одинаковой или близких температурах, при охлаждении расплава фазы не успеют разделиться полностью, что позволит улучшить контакт на межфазной границе и структурную однородность таких систем. В связи с этим для исследования были выбраны ПЭ и ПП, имеющие при скорости охлаждения 8 град/мин температуру кристаллизации 114 и 112°C соответственно. Условия переработки и охлаждения (соотношение между скоростью охлаждения и скоростью диффузии макромолекул) оказывают сильное влияние на морфологию и свойства композиций ПЭ–ПП. Данный аспект пока изучен недостаточно, и его изучение составляло одну из задач настоящей работы.

В изотропном состоянии морфология смесей ПЭ–ПП может быть двух типов в зависимости от соотношения компонентов [6]: при содержании второго полимера до $\varphi \approx 30$–40% – обычная дисперсия (домены округлой формы, имеющие размер несколько микрометров, равномерно распределены в изотропной матрице); 2) при $\varphi \approx 40$–60% – система из двух непрерывных матриц. Используя особые приемы экструзии или ориентационной вытяжки, “капли” дисперсной фазы можно растянуть в несколько раз и превратить в волокна нанометрового диаметра [7]. Структурно-механические модели полимерных композитных материалов предсказывают, что волокна с высоким фактором формы обладают гораздо большим усиливающим эффектом, чем изодиаметрические включения [8, 9].

Конечная цель данной работы – установить корреляцию между структурными параметрами и механическими свойствами ориентированных композиций ПЭ–ПП. Метод экструзии в расплаве позволяет получить смеси с любым соотношением компонентов, но некоторые из них разрушаются хрупко и не подходят для ориентационной вытяжки. В связи с этим исследования были начаты с приготовления смесей, имеющих структуру обычной дисперсии. В настоящей статье представлены результаты, полученные для изотропных композиций ПЭ–ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смесей использовали ПЭ высокой плотности и изотактический ПП, основные характеристики которых представлены в табл. 1.

Изучение механизма смешения высоковязких жидкостей показывает, что компоненты наиболее равномерно распределяются по объему смеси, если отношение вязкостей диспергируемой фазы и дисперсионной среды не превышает трех [10–12]. Для исследуемой нами пары полимеров $\eta_{ПЭ}/\eta_{ПП} = 2.2$. С ростом температуры смешения увеличивается подвижность макромолекул, что способствует взаимной диффузии компонентов и повышению структурной однородности системы. Кроме того, при высокой температуре начинается термическое окисление полимеров. Увеличение скорости вращения шнеков и времени смешения может вызвать снижение молекулярной массы смешиваемых полимеров.

В связи с этим приготовление композиций было начато с разработки способа экструзии, обеспечивающего качественное смешение при минимальной термо- и механодеструкции ПЭВП и ПП. Были выбраны следующие параметры смешения: температура смешения 190°C, скорость вращения шнеков 80 об/мин, время смешения 10 мин. В микроэкструдер “MiniLab HAAKE Rheomex CTW5” сначала загружали более вязкий ПЭВП, постепенно добавляя к нему гранулы ПП. Экструзию проводили в атмосфере азота.

Из экструдатов методом горячего прессования при 190°C получали пленки диаметром 60 мм и толщиной 0.35 мм. Первую серию смесей готовили быстрой закалкой в ледяной воде (скорость охлаждения $q \sim 8000$ град/мин), вторую – постепенным охлаждением в прессе со скоростью $q = 2$ град/мин.

С помощью штампа из пленок вырубали двусторонние “лопатки” с размером рабочей части $10 \times 3 \times 0.35$ мм. Приготовленные “лопатки” рас-

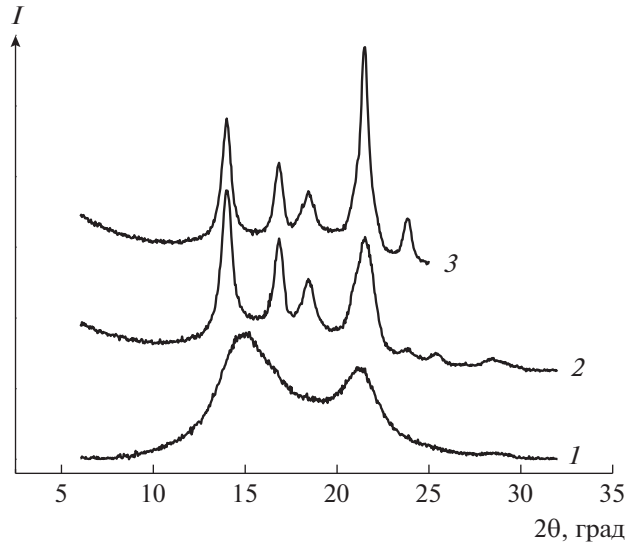


Рис. 1. Дифрактограммы образцов серии 1: *1* – ПП; *2*, *3* – композиция ПП–ПЭВП состава 95 : 5 (*2*) и 70 : 30 (*3*).

тягивали на разрывной машине "TIRAtest-2000" (ГДР) со скоростью 20 мм/мин до разрыва при комнатной температуре. В каждой серии испытывали 7–10 образцов и определяли усредненные механические характеристики: модуль упругости E, предел текучести $\sigma_т$, удлинение в пределе текучести $\varepsilon_т$, прочность на разрыв $\sigma_р$, разрывное удлинение $\varepsilon_р$.

Термодинамические параметры плавления и кристаллизации образцов с разной термической предысторией определяли на калориметре DTAS-30. Термограммы первого нагревания смесей и исходных полимеров с навеской 15–20 мг регистрировали в температурном диапазоне от 20 до 190° С со скоростью нагревания 8 град/мин. Погрешность при определении температуры и энтальпии составляет ±1° и ±5% соответственно.

Рентгенограммы в больших углах дифракции получали на дифрактометре DRON-3 (излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 0.154$ нм). Микрофотографии прессованных пленок и деформированных "лопаток" получали в режиме "на прохождение" на оптическом микроскопе "Bresser Micro 5MP".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура смесей ПЭВП–ПП

В публикации [13] было показано, что если расплав изотактического ПП в пресс-форме толщиной 100 мкм охлаждать со скоростью большей, чем 100 град/с, в нем образуется смектическая мезофаза. Два широких "размытых" максимума в области углов $2\theta \approx 15°$ и 21° на рентгенограмме (рис. 1) и отсутствие каких-либо кристаллических образований на микрофотографиях (рис. 2а) подтверждают, что чистый ПП серии 1 находится в мезоморфном состоянии. Изначально ожидали, что ПП-компонент в смесях серии 1 будет иметь такую же структуру. Тем не менее, на рентгенограммах композиций наблюдаются четко выраженные брэгговские пики при $2\theta = 14.1°$, 16.9°, 18.8° и 21.8°, соответствующие рефлексам 110, 040, 130 и 111/041 α-модификации ПП. На микрофотографиях видны небольшие сферолиты ПП диаметром до 4–5 мкм (рис. 2б).

На рентгенограммах смесей серии 1 также имеются кристаллические рефлексы при $2\theta = 21.5°$ и 23.9°, отвечающие рассеянию от орторомбических кристаллов ПЭВП. Интенсивность этих максимумов возрастает с повышением содержания ПЭВП в смеси.

Данные РСА и микроскопии показывают, что при охлаждении со скоростью 2 град/мин ПП успевает закристаллизоваться в виде крупных (80–120 мкм) сферолитов, состоящих из моноклинных кристаллов α-формы (рис. 3, 4). Добав-

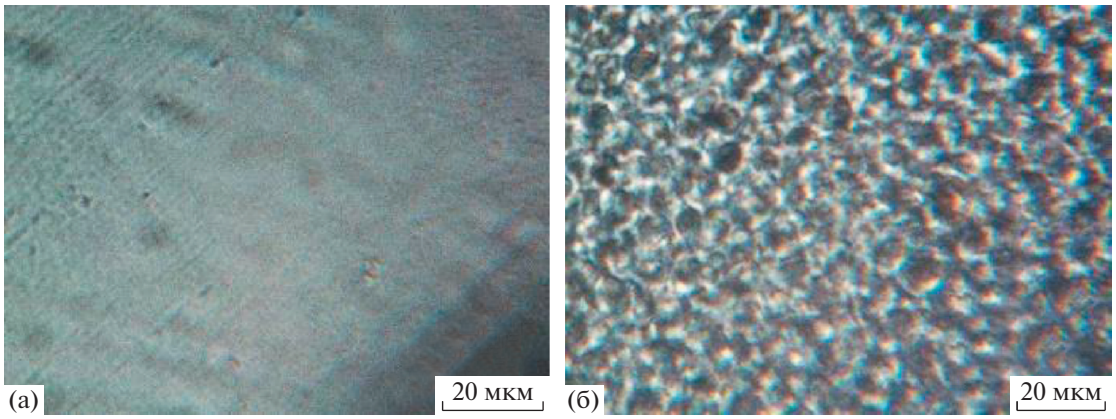


Рис. 2. Оптические микрофотографии пленок серии 1: а – ПП, б – композиция ПП–ПЭВП состава 90 : 10.

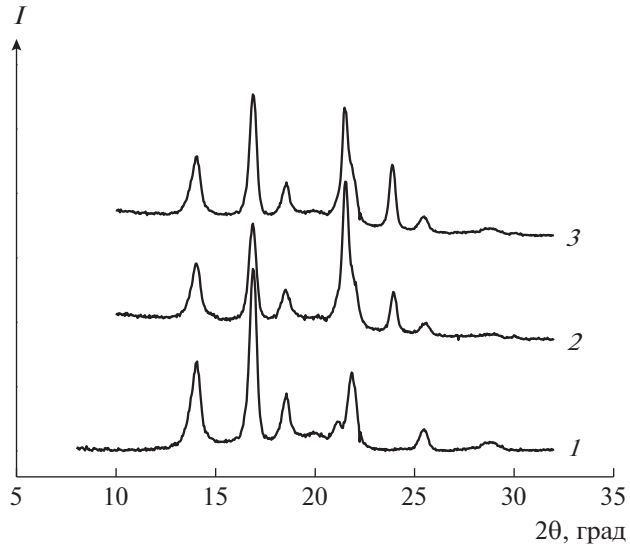


Рис. 3. Дифрактограммы образцов серии 2: *1* – ПП; *2*, *3* – композиция ПП–ПЭВП состава 70 : 30, полученная экспериментально (*2*) и суммированием кривых (*3*).

ление ПЭВП приводит к тому, что размер сферолитов ПП несколько уменьшается, а их границы из-за контакта с "каплями" ПЭ становятся менее ровными (рис. 4б).

Было установлено, что рентгенограммы смесей серии 2, полученные экспериментально, практически совпадают с рентгенограммами, полученными алгебраическим сложением кривых рассеяния для чистых ПЭВП и ПП с учетом соответствующих объемных долей (рис. 3). Это свидетельствует о том, что композиции серии 2 представляют собой простые двухфазные дисперсии, а переходный слой между компонентами имеет очень маленькую толщину.

Термодинамические параметры плавления и кристаллизации смесей

На кривых нагревания (рис. 5) композиций всех составов обеих серий наблюдаются два пика, отвечающих плавлению орторомбических кристаллов ПЭ при 132°C и моноклинных кристаллов ПП при 165°C. Одинарный экзотермический пик при 112°C на кривых охлаждения показывает, что интервалы кристаллизации ПП и ПЭВП перекрываются.

Для серии 1 было обнаружено, что энтальпия плавления ПЭВП в композиции с ПП значительно меньше, чем у чистого ПЭВП (рис. 6а). Особенно низкие значения энтальпии ПЭВП были зарегистрированы для смесей с его малым содержанием ($\varphi_{ПЭ} < 20\%$). Наоборот, энтальпия плавления ПП увеличивается с повышением концентрации ПЭВП в смеси (рис. 6). В композициях серии 2 энтальпии плавления обеих компонент практически не зависят от состава и равны соответствующим значениям для чистых полимеров (рис. 6б).

Согласно теории кристаллизации [14–16], она всегда начинается с образования первичных центров кристаллизации, которые могут быть гомогенными или гетерогенными. Чистый ПП без добавок имеет небольшое число собственных центров кристаллизации, но очень легко поддается воздействию различных нуклеирующих агентов [17–19]. В качестве нуклеатоторов ПП могут выступать как неорганические наполнители (кварц, каолин, тальк, монтмориллонит), так и органические вещества (соли бензойной и стеариновой кислот, терефталевая кислота, производные сорбитола и т.д.). Как правило, введение нуклеаторов в изотактический ПП вызывает увеличение его температуры кристаллизации на 15–25°C, существенное сокращение размеров сферолитов и повышение общей степени кристалличности.

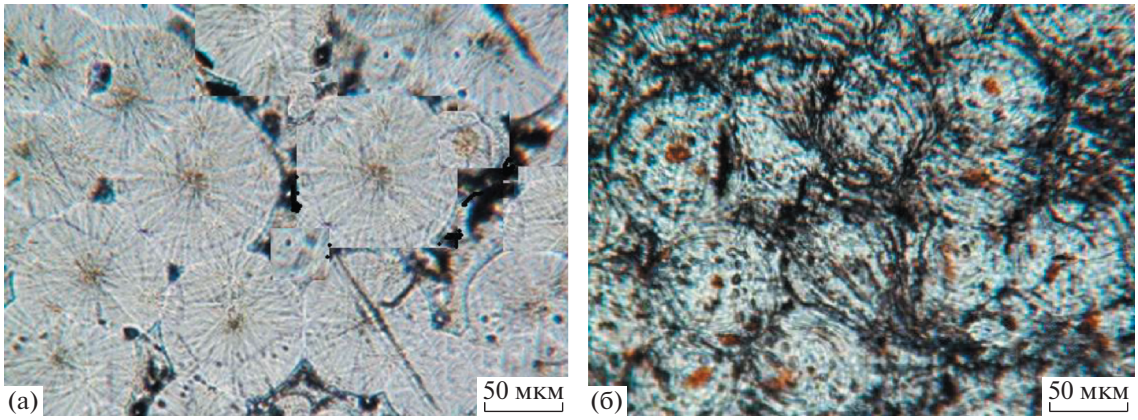


Рис. 4. Оптические микрофотографии пленок серии 2: а – ПП, б – композиция ПП–ПЭВП состава 90 : 10.

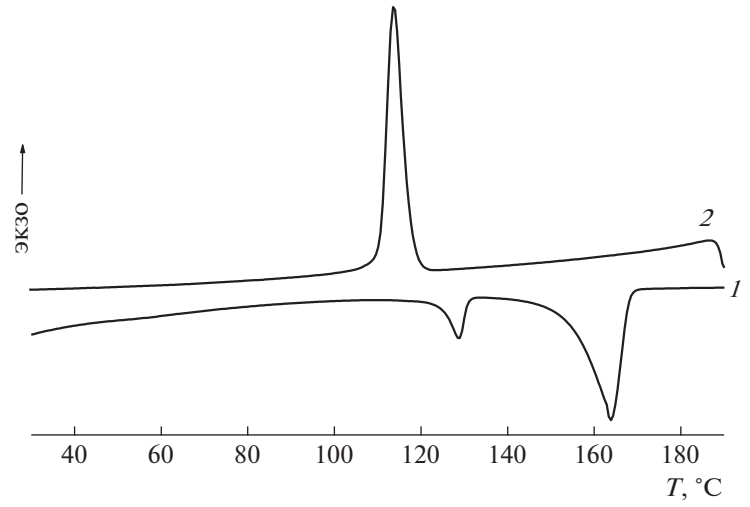


Рис. 5. Термограммы плавления (*1*) и кристаллизации (*2*) композиции ПП–ПЭВП состава 90 : 10.

Кроме того, нуклеаторы могут стимулировать кристаллизацию ПП в β-форме [20, 21].

В исследованных нами композициях ПП–ПЭВП температура кристаллизации ПП не повышалась, а в смесях с высоким содержанием ПЭНП наблюдали даже снижение $T_{кр}$ ПП со 119° до 97°C [4]. По-видимому, в смесях с ПЭ любого вида кристаллизация ПП становится возможной после образования первых кристаллитов ПЭ, которые играют роль гетерогенных зародышей для макромолекул ПП. В ПП, содержащем часто используемые органические нуклеаторы, сферолиты имеют диаметр ~1 мкм [17–19]. В композициях серии 1 средний размер сферолитов ПП несколько больше (3–5 мкм), а в смесях серии 2 – значительно больше (60–90 мкм). Суммируя все данные, можно заключить, что ПЭВП является не очень эффективным агентом нуклеации ПП и способствует его кристаллизации в α-форме.

ПЭ высокой плотности, обладающий линейной структурой, содержит большое количество гомогенных центров кристаллизации и имеет очень высокую скорость кристаллизации [14–16]. В связи с этим многочисленные минеральные наполнители и органические вещества, используемые в качестве эффективных нуклеаторов для других полимеров, практически не влияют на процесс кристаллизации ПЭВП и структуру его кристаллов [22]. Из-за наличия некоторого количества боковых ответвлений кристаллизуется с меньшей скоростью, чем ПЭВП, что делает его более восприимчивым к воздействию разных нуклеирующих агентов [23].

Уменьшение энтальпии плавления ПЭВП в композитах серии 1 может быть вызвано образованием протяженного межфазного слоя на границе с ПП.

Согласно теории Helfand [24, 25], толщина межфазного слоя, возникающего при контакте расплавов двух полимеров, определяется выражением

$$d_{AB} = 2\left(\frac{b_A b_B}{6\chi}\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

где b_A, b_B – длина эффективных сегментов полимеров A и B соответственно, χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса. Параметр χ отражает изменение химического потенциала сегментов A при изменении их окружения с A на B. Величину χ можно определить по значению параметров растворимости полимеров A и B или межфазного натяжения [25]:

$$\gamma_{AB} = \left(\frac{1}{6}\chi\rho_A\rho_B b_A b_B\right)^{\frac{1}{2}} RT \qquad (2)$$

Здесь γ_{AB} – межфазное натяжение, ρ_A, ρ_B – молярная плотность полимеров A и B соответственно, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Для расчетов по формулам (1) и (2) были использованы следующие значения: при $T = 190$°C параметр $\gamma_{AB} = 2.4$ мН/м [26], $\rho_{ПЭ} = 3.14 \times 10^4$ моль/м^3, $\rho_{ПП} = 2.09 \times 10^4$ моль/м^3 [27], $b_{ПЭ} = 1.4$ нм $\approx b_{ПП}$ [28]. В результате расчетов было установлено, что толщина межфазного слоя в смеси расплавов ПЭ и ПП при температуре 190°C составляет ~ 27 нм, что по порядку величины соответствует размеру граничного слоя для других пар полимеров [25]. Следует отметить, что теория Helfand была разработана для невозмущенных расплавов полимеров. В неравновесных условиях под действием механических напряжений в процессе экструзии

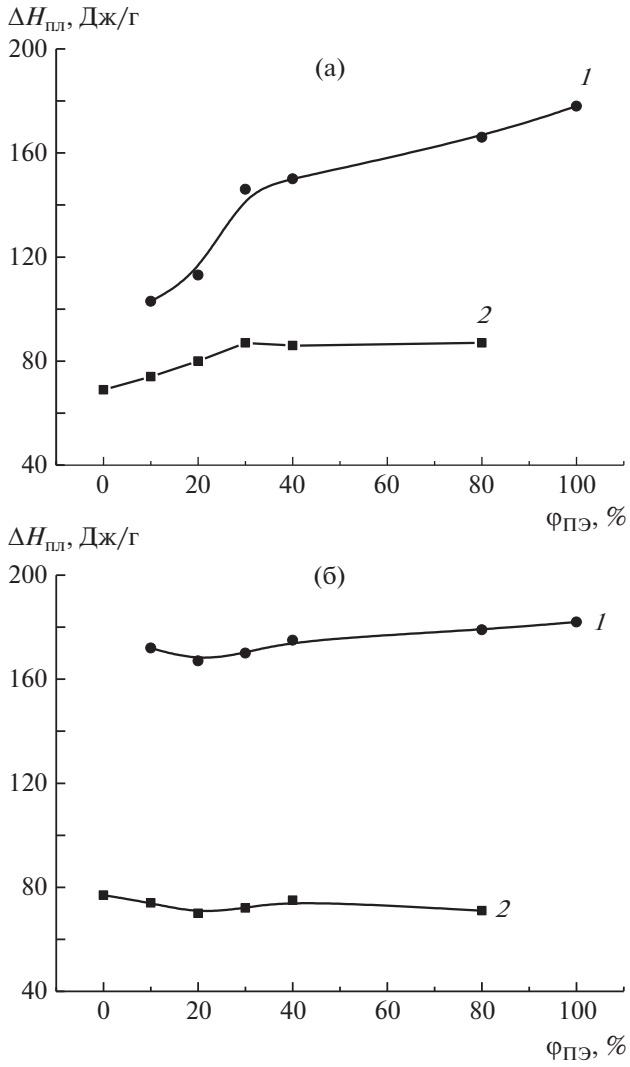


Рис. 6. Зависимости энтальпии плавления ПЭВП (*1*) и ПП (*2*) от содержания ПЭВП в смесях серий 1 (а) и 2 (б).

и формования толщина межфазного слоя может существенно увеличиваться [29].

При охлаждении и кристаллизации расплава смеси полимеров молекулы в граничном слое разделяются и стремятся диффундировать к молекулам своего типа в соответствующие домены. Необходимое для этого время можно оценить на основе теории рептаций [28, 30]. Чтобы воспользоваться диффузионным соотношением, нужно знать коэффициент диффузии в межфазном слое $D_{АВ}$. Если предположить, что он незначительно отличается от коэффициента самодиффузии полиэтилена D_s и имеет такой же порядок величины 10^{-16} м^2/с [28], получим $t \sim (d_{АВ})^2/D_s \sim 7$ с.

При охлаждении расплава со скоростью q = 8000 град/мин понижение температуры от 190 до 120°C (температура начала кристаллизации ПЭВП и ПП) происходит приблизительно за 0.5 с, а при q = 2 град/мин – за 35 мин. Естественно ожидать, что в первом случае в значительной мере удается зафиксировать структуру с широким межфазным слоем, существовавшую в расплаве. Во втором случае макромолекулы ПЭВП и ПП из межфазного слоя успевают диффундировать в соответствующие домены, число сегментов в межфазной области существенно сокращается, и кристаллизация ПЭ- и ПП-компонентов протекает практически независимо друг от друга.

Механические свойства

Деформационные кривые чистых ПП и ПЭВП серии 1 (рис. 7, 8) имеют вид, типичный для кристаллизующихся полимеров и содержат четыре этапа: область упругих деформаций, стадию формирования шейки, стадию распространения шейки по образцу и деформационное упрочнение. У композиции ПП–ПЭВП состава 90 : 10 предельное удлинение немного больше, а у смеси состава 80 : 20 и 70 : 30 немного меньше, чем у чистого ПП. Все эти образцы деформируются с образованием шейки, но композиции ПП–ПЭВП состава 80 : 20 и 70 : 30 имеют более короткую зону деформационного упрочнения, чем чистый ПП и образец 90 : 10. Композиции ПП–ПЭВП состава 60 : 40 и 20 : 80 разрушаются хрупко сразу после достижения верхнего предела текучести.

Определенные из диаграмм растяжения механические характеристики представлены в табл. 2. Модуль упругости исходных ПЭВП и ПП имеет близкие значения, поэтому модуль приготовленных из них композиций практически не зависит от состава и попадает в тот же диапазон значений ($E \approx$ 300–350 МПа). Параметрами, наиболее чувствительными к составу, оказались предел текучести $\sigma_т$ (рис. 9а) и разрывное удлинение $\varepsilon_р$ (рис. 9б). Видно, что экспериментальная зависимость предела текучести от концентрации ПЭВП для композиций, где ПП является матрицей, проходит выше, чем прямая, рассчитанная по правилу аддитивности ($\sigma = \varphi_{ПП}\sigma_{ПП} + \varphi_{ПЭ}\sigma_{ПЭ}$), и достигает максимального значения при $\varphi_{ПЭ} \approx$ 10–20%.

На первый взгляд, такой характер изменения $\sigma_т(\varphi)$ может свидетельствовать о “синергетическом эффекте”. Однако необходимо учесть, что все известные структурно-механические модели [8, 9] предполагают, что структура компонентов в смеси полностью идентична структуре исходных гомополимеров, и это условие не выполняется для композиций с ПП-матрицей. Как уже отмечалось выше, при охлаждении со скоростью 8000 град/мин чистый ПП имеет мезоморфную структуру, тогда как ПП-компонент в смесях с ПЭВП – α-моноклинную. Для пластической деформации твердой кристаллической структуры

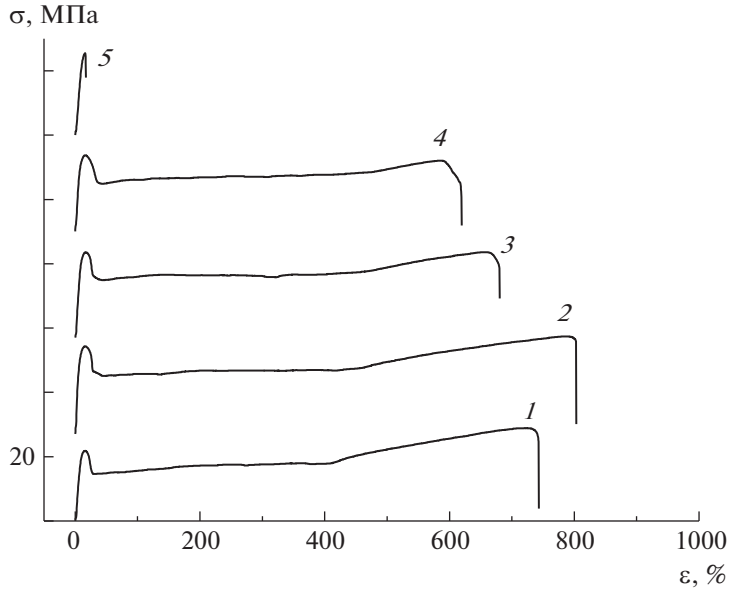


Рис. 7. Диаграммы растяжения образцов серии 1 с матрицей ПП: *1* – ПП; *2–5* – композиция ПП–ПЭВП состава 90 : 10 (*2*), 80 : 20 (*3*), 70 : 30 (*4*) и 60 : 40 (*5*).

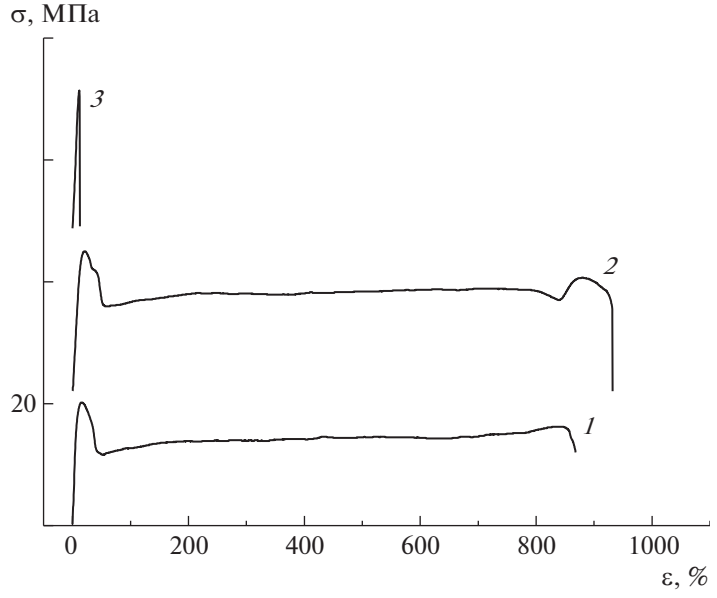


Рис. 8. Диаграммы растяжения образцов серии 1 с матрицей ПЭВП: *1* – ПЭВП (*1*); *2*, *3* – композиция ПП–ПЭВП состава 10 : 90 (*2*) и 20 : 80 (*3*).

необходимы большие нагрузки, чем для деформации менее упорядоченной мезофазы, что приводит к повышению предела текучести композиций.

Кристаллическая структура ПЭ-компонента в смесях с ПП практически такая же, как у чистого ПЭВП, поэтому предел текучести композиций соответствуют аддитивным значениям.

Предельная деформируемость образцов ПП–ПЭВП состава 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30 и 10 : 90 почти такая же, как у чистых ПП и ПЭ (с учетом разброса экспериментальных данных). Композиции ПП–ПЭВП состава 60 : 40 и 20 : 80 разрушаются хрупко при удлинении 12–14% до начала процесса ориентации. По всей вероятности, изменение характера разрушения в этих образцах обусловлено началом инверсии фаз [6]. Когда смесь имеет

Таблица 2. Механические свойства композиций серии 1

Состав композиций ПП–ПЭВП	E, МПа	$\sigma_т$, МПа	$\varepsilon_т$, %	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %
100 : 0	319 (±73)	21.3 (±1.0)	16 (±2)	27.2 (±3.9)	679 (±134)
90 : 10	363 (±63)	26.8 (±0.5)	16 (±1.3)	29.5 (±1.1)	743 (±49)
80 : 20	330 (±53)	26.2 (±1.4)	16 (±2)	22.8 (±4.4)	588 (±89)
70 : 30	302 (±51)	24.2 (±1.3)	17 (±1)	22.1 (±0.3)	596 (±42)
60 : 40	288 (±102)	24.6 (±2.2)	14 (±3)	24.6 (±2.2)	14 (±3)
20 : 80	259 (±26)	21.9 (±1.0)	13 (±1)	21.9 (±1.0)	13 (±1)
10 : 90	277 (±23)	21.7 (±0.9)	21 (±2)	18.7 (±1.3)	845 (±173)
0 : 100	312 (±47)	21.5 (±0.9)	17 (±1.2)	18.2 (±2.6)	886 (±176)

структуру обычной дисперсии (“капли в матрице”) и жесткость дисперсной фазы меньше или примерно равна жесткости дисперсионной среды

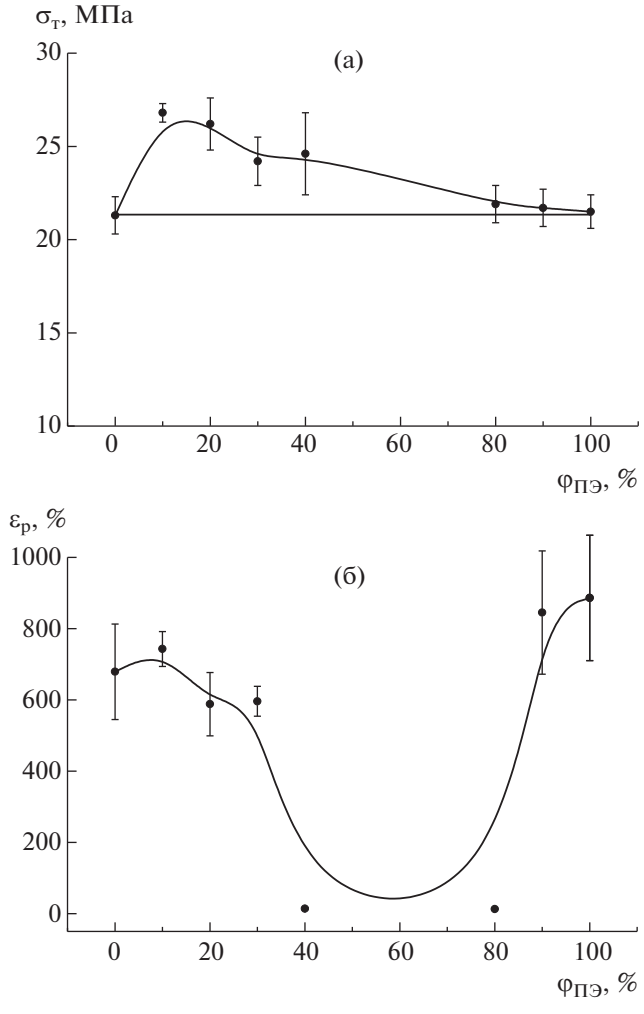


Рис. 9. Зависимости предела текучести (а) и разрывного удлинения (б) от содержания ПЭВП в композициях серии 1.

($E_{ПЭ} \approx E_{ПП}$), матрица передает напряжение “каплям”, и они растягиваются совместно с ней, превращаясь в вытянутые эллипсоиды. Предельная деформируемость таких смесей остается на уровне матричного полимера и может даже превышать ее, если второй полимер имеет очень большую разрывную деформацию.

При увеличении концентрации второго полимера он начинает образовывать более крупные кластеры, которые сосуществуют наряду с мелкими “островками”. При дальнейшем повышении концентрации число дискретных доменов уменьшается и образуется единый непрерывный объем сложной конфигурации. Известно, что большую вероятность образовать непрерывную фазу имеет менее вязкий полимер (ПП), поэтому в композитах с ПЭ-матрицей обращение фаз начинается при меньшем содержании дисперсной фазы ($\varphi_{ПП} \approx 20\%$), чем в композитах с ПП-матрицей ($\varphi_{ПЭ} \approx 40\%$). В системе из двух непрерывных взаимопереплетенных матриц фазы препятствуют деформированию друг друга, и разрушение происходит по межфазной границе при малых удлинениях.

Как уже отмечалось, пленки ПП, охлажденного со скоростью 2 град/мин, состоят из крупных сферолитов диаметром до 120 мкм. Такие большие и жесткие кристаллические образования практически не способны деформироваться пластически, и образцы ПП с такой морфологией разрушаются хрупко, при малых удлинениях [13]. Несмотря на то, что в смесях ПП–ПЭВП размеры сферолитов уменьшаются по сравнению с чистым ПП (рис. 4), это не приводит к улучшению пластических свойств. Предельная деформируемость композиций серии 2 снижается с повышением содержания второго полимера (т.е. с увеличением протяженности межфазной границы) (рис. 10а). По всей вероятности, основная причина преждевременного разрушения образцов данной серии – отсутствие протяженного граничного-

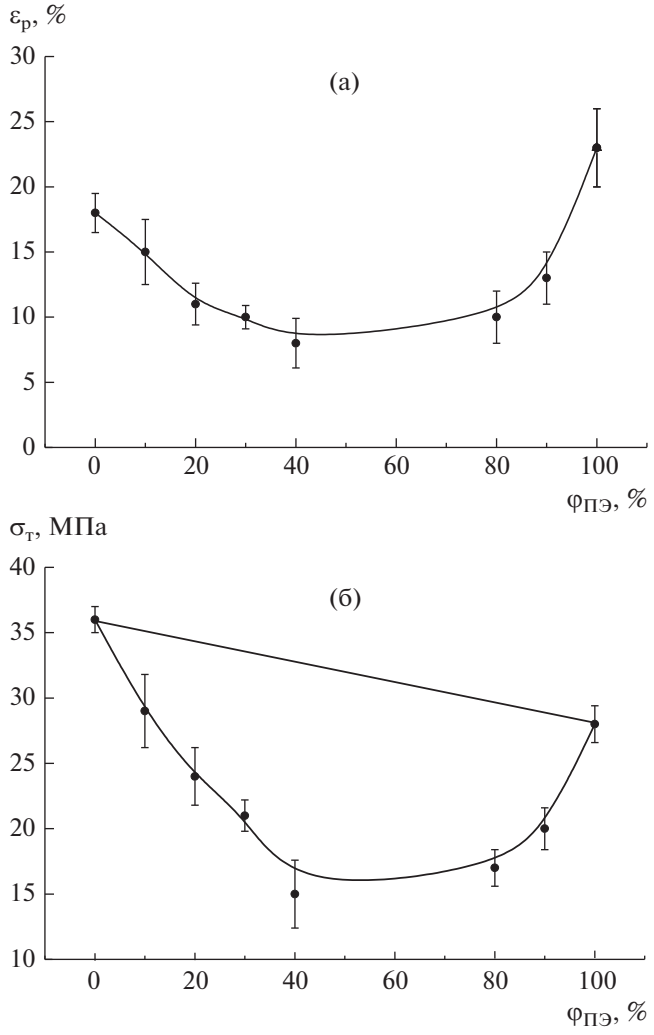


Рис. 10. Зависимости разрывного удлинения (а) и предела текучести (б) от содержания ПЭВП в композициях серии 2.

го слоя, соединяющего компоненты и передающего нагрузку между ними. Смеси серии 2 разрушаются до того, как начинается процесс ориентации, и предел текучести в таком случае совпадает с разрывной прочностью. Зависимость предела текучести от состава во всем диапазоне значений проходит ниже, чем прямая, рассчитанная по правилу аддитивности (так называемый "антагонистический эффект") (рис. 10б).

Поскольку в дальнейшем планируется получать ориентированные пленки и волокна, целесообразно для этого использовать смеси серии 1 с содержанием ПЭВП 10–30% и ~90%, сохраняющие хорошие пластические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом экструзии в расплаве приготовлены две серии композиций ПП–ПЭВП, отличающиеся скоростью охлаждения: 8000 град/мин – серия 1 и 2 град /мин – серия 2.

Обнаружено, что ПЭВП влияет на нуклеацию ПП и способствует его кристаллизации в α-форме. Если ПП имеет сферолитную структуру, добавление ПЭВП приводит к уменьшению размера сферолитов и искажению их формы.

В первой серии образцов энтальпия плавления ПЭВП и ПП увеличивается с ростом содержания ПЭВП в смеси. Во второй серии значения энтальпии плавления ПЭВП и ПП не зависят от состава и равны соответствующим значениям для чистых полимеров. Это обусловлено тем, что при быстром охлаждении расплава большое число макромолекул ПЭВП и ПП остаются в граничном слое, тогда как при медленном охлаждении компоненты разделяются и образуется двухфазная система.

Благодаря развитой межфазной зоне в композициях серии 1 фазы деформируются совместно, и эти материалы обладают хорошими пластическими свойствами. В композитах серии 2 из-за отсутствия граничного слоя все механические показатели хуже, чем у чистых полимеров и смесей серии 1 ("антагонистический эффект").

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-03-00168-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Teh J.W., Rudin A., Keung J.C.* // Adv. Polym. Technol. 1994. V. 13. № 1. P. 1.
2. *Graziano A., Jaffer S., Sain M.* // J. Elastomers Plastics. 2019. V. 51. № 4. P. 291.
3. *Erina N.A., Prut E.V.* // Polymer Science A. 2000. V. 42. № 2. P. 183.
4. *Mofokeng T.G., Ojijo V., Ray S.S.* // Macromol. Mater. Eng. 2016. V. 301. № 10. P. 1191.
5. *Кришевски М., Пакула Т., Гребович Я.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 26. № 7. С. 1569.
6. *Jose S., Aprem A.S., Francis B., Chandy M.C., Werner P., Alstaedt V., Thomas S.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. P. 2105.
7. *Krajenta J., Pawlak A., Gałęski A.* // Polimery. 2015. V. 60. № 10. P. 664.
8. *Nielsen L., Lawrence E.* Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Marcel Dekker, 1974.
9. *Manson J., Sperling L.* Polymer Blends and Composites. New York: Acad. Press, 1976.
10. *Wu S.* // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 335.
11. *Мийченко И.П.* Технология полуфабрикатов полимерных материалов. Уч. пособие. СПб.: Научные основы и технологии, 2012.
12. *Кулезнев В.Н.* Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013.
13. *Zia Q., Radusch H.-J., Androsch R.* // Polym. Bull. 2009. V. 63. P. 755.

14. *Van Krevelen D.W.* Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure. Amsterdam; London; New York: Elsevier, 1972.
15. *Mandelkern L.* Crystallization of Polymers. New York; San-Francisco; Toronto; London: McGraw-Hill, 1964.
16. *Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I.* // Treatise on Solid State Chemistry. Boston: Springer, 1976. V. 3. P. 497.
17. *Libster D., Aserin A., Garti N.* // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. № 9. P. 685.
18. *Marco C., Gómez M.A., Ellis G., Arribas J.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 84. № 9. P. 1669.
19. *Гликштерн М.В.* // Полим. матер. 2002. № 6. С. 13.
20. *Marco C., Gomez M.A., Ellis G., Arribas J.M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 3. P. 531.
21. *Li X., Hu K., Ji M., Huang Y., Zhou G.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 3. P. 633.
22. *Hoffmann K., Huber G., Mäder D.* // Macromol. Symp. 2001. V. 176. № 1. P. 83.
23. *Li J., Xu J., Mannion M.J.* Pat. № 7781511 USA, 2010.
24. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1971. V. 9. № 10. P. 741.
25. *Helfand E., Tagami Y.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 7. P. 3592.
26. *Souza A.M.C., Demarquette N.R.* // Polymer. 2002. V. 43. № 4. P. 1313.
27. *Антипов Е.М.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1990.
28. *Rubinstein M. and Colby R.* Polymer Physics. Oxford: Oxford Univ. Press, 2003.
29. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
30. *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 5, с. 344–353

ТЕОРИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:539(199+3)

РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗАЦЕПЛЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОР ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2021 г. М. А. Логунов[a,b,*], Н. Д. Орехов[a,b]

[a] *Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет) 141701 Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9, Россия*

[b] *Объединенный институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук 125412 Москва, ул. Ижорская, 13, Россия*

**e-mail: mikhail.logunov@phystech.edu*

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.
После доработки 26.03.2021 г.
Принята к публикации 09.04.2021 г.

Взаимосвязь между локальной топологией молекулярных зацеплений на наноразмерных масштабах и механическими свойствами на макроскопическом уровне – один из открытых вопросов науки о полимерах. В данной работе в рамках метода молекулярной динамики смоделирован процесс порообразования в аморфном полиэтилене в ходе одноосного растяжения. Рассмотрено, каким образом изменение концентрации межмолекулярных зацеплений влияет на динамику образования наноразмерных пор. Полученные результаты статистического анализа размеров пор свидетельствуют о том, что межмолекулярные зацепления замедляют процессы их роста и агрегации в объеме полимера.

DOI: 10.31857/S2308112021050096

ВВЕДЕНИЕ

В силу своих механических свойств и устойчивости к циклическим нагрузкам полимеры и композиты на их основе получили широкое распространение в качестве конструкционных материалов. Высокие прочностные характеристики обусловливают интерес к изучению деградации и растрескивания полимеров. Возникновение необратимых изменений в структуре полимерных материалов в результате внешних нагрузок – это комплексный процесс, охватывающий не только явления, происходящие на макроскопическом и микроскопическом уровнях, но и наноразмерные эффекты, связанные с локальными изменениями в конфигурации отдельных полимерных цепей [1]. Возможности экспериментальных методов при исследовании зарождения пор в полимерных материалах, как правило, ограничены пространственным разрешением в единицы микрометров [2, 3]. Поэтому молекулярная динамика выступает одним из наиболее эффективных инструментов для изучения наноразмерных конформационных перестроек и ранних стадий порообразования [4], а также предсказания свойств углеводородов [5, 6]. Открытым остается вопрос о том, как именно происходит нуклеация наноразмерных пор в ходе деформации полимера, и есть ли взаимосвязь между вероятностью инициирования данного процесса в конкретной области материала и локальной пространственной конфигурацией отдельных полимерных цепочек. В более общем смысле, эта задача сводится к попытке предсказать наиболее вероятные области возникновения необратимых изменений в объеме аморфного полимера (образование пор, возникновение кристаллических зародышей), исходя из особенностей пространственного распределения отдельных полимерных цепочек.

В настоящее время существует несколько гипотез о том, какие области аморфного полимера более предрасположены к зарождению наноразмерных пор. Так, в работе [7] высказывались предположения о том, что нанопоры, в первую очередь, образуются в зонах с наибольшей концентрацией концевых участков молекул. Хотя динамическое поведение концевых участков действительно отличается от поведения центральных участков молекулы полимера [8], гипотеза об их участии в инициировании пор позднее была поставлена под сомнение [9]. Было показано, что локальные флуктуации объемного модуля упругости и возникновение неафинных смещений могут дать информацию о вероятном образовании нанополости в конкретной области материа-

ла при дальнейшей деформации. Однако предпосылки, приводящие к негомогенному характеру пространственного распределения объемного модуля упругости, авторы работы [9] не рассматривали.

В качестве альтернативной концепции в ряде теоретических исследований выдвигались идеи о взаимосвязи между процессом образования пор и распутыванием межцепочечных зацеплений [10].

Возможность численной проверки этой гипотезы появилась с развитием методов суперкомпьютерного молекулярного моделирования и созданием алгоритмов построения и анализа примитивного пути [11] – методики, позволяющей рассчитать количественные характеристики межмолекулярных зацеплений. В последнее десятилетие опубликовано значительное число работ, посвященных изучению изменений топологии межмолекулярных зацеплений в ходе деформирования линейных полимеров [12–15] и в процессе фазовых переходов [16]. Влияние локальной концентрации межцепочечных зацеплений на положение областей, в которых происходит зарождение кристаллитов во время охлаждения расплава линейного полимера, продемонстрировано в работе [17]. Также в недавней публикации [18] было показано, что смещение межцепочечных зацеплений в аморфном полимере в процессе деформирования может носить неафинный характер, приводящий к их кластеризации. В результате подобного негомогенного распределения зацеплений в материале возникают как зоны с более высокой, так и с более низкой локальной концентрацией зацеплений. Кроме того, варьирование концентрации межмолекулярных зацеплений может быть обусловлено особенностями самой процедурой полимеризации [19], в частности скоростью протекания этого процесса.

В настоящей работе в рамках метода классической молекулярной динамики предпринята попытка продемонстрировать влияние локальной концентрации зацеплений в аморфном полиэтилене на динамику образования наноразмерных пор в ходе одноосного растяжения.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Потенциал межчастичного взаимодействия

Все молекулярно-динамические расчеты осуществляли с использованием программного пакета “LAMMPS” [20] и потенциала “Dreiding” [21]. Для ускорения расчетов молекулу ПЭ представили в упрощенной геометрии: в качестве атомарных единиц полимерной цепи выступали группы CH_2 и CH_3 (так называемая “модель объединенного атома”):

$$U = U_{bond} + U_{angle} + U_{dihedral} + U_{nonbond} \quad (1)$$

$$U_{bond}(r) = \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2 \quad (2)$$

$$U_{angle}(\theta) = \frac{1}{2}k_\theta(\cos\theta - \cos\theta_0)^2 \quad (3)$$

$$U_{nonbond}(r) = 4u\left(\left(\frac{a}{r}\right)^{12} - \left(\frac{a}{r}^6\right)\right) \quad (4)$$

$$U_{dihedral}(\varphi) = k_\varphi(1 + \cos m\varphi) \quad (5)$$

Параметры межчастичного взаимодействия аналогичны параметрам ПЭ из предыдущих работ [22, 23], в которых рассматривали полимерный композит с добавлением углеродных нанотрубок. При моделировании использовали периодические граничные условия по трем осям Ox, Oy, Oz.

Анализ зацеплений между молекулами и процедура расчета объема пор

Для анализа изменений в системе межмолекулярных зацеплений в ходе деформирования (в первую очередь, актов распутывания) применяли метод примитивного пути [11] в рамках молекулярной динамики, предложенный в работе [24]. Он включал в себя три стадии: фиксирование концевых мономеров; плавное уменьшение равновесной длины ковалентных связей между мономерами (в формуле (2) параметр r_0) при сохранении межмолекулярных взаимодействий; минимизация энергии путем постепенного охлаждения системы до 0 K.

В отсутствие тепловых флуктуаций ковалентные связи между мономерами пытаются сократить свою длину, и тем самым привести молекулярные цепочки в максимально натянутое состояние. При этом наличие межмолекулярных взаимодействий гарантирует, что отдельные цепи не пройдут сквозь друг друга, и топология зацеплений сохранится. Полученная сетка так называемого примитивного пути состоит из прямых сегментов, выходящих из точек зацеплений. Для каждого пути можно ввести значения полной длины всего контура L_{pp}, а также среднюю длину прямого сегмента примитивного пути:

$$a_{pp} = \frac{R_{ee}^2}{L_{pp}},$$

где R_{ee} – расстояние между зафиксированными концами молекулы.

В свою очередь, среднее расстояние между соседними мономерами выражается следующим образом:

$$b_{pp} = \frac{L_{pp}}{N}.$$

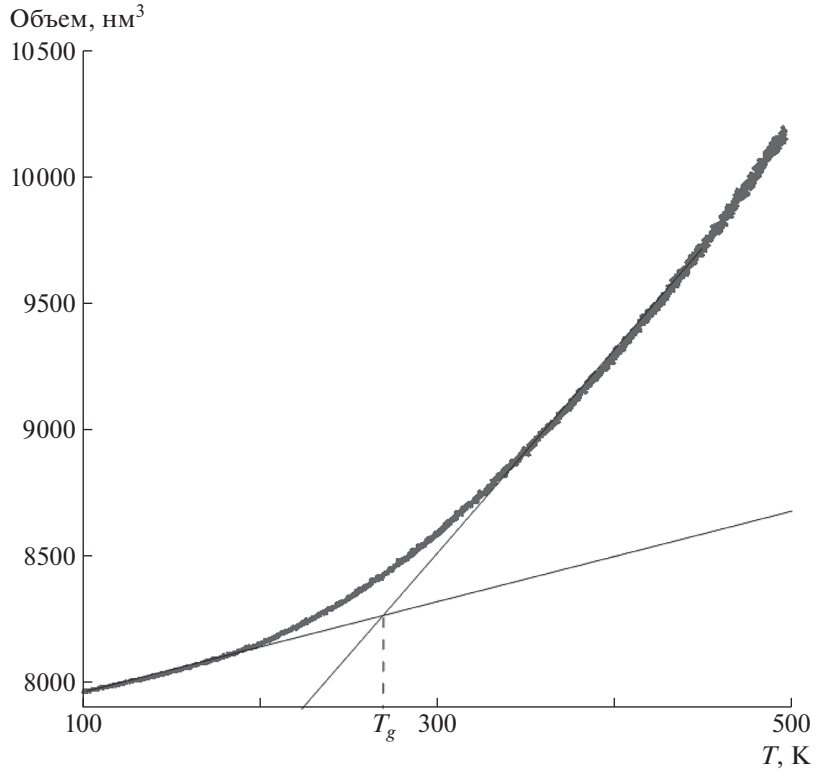


Рис. 1. Зависимость атомного объема от температуры.

Здесь N – общее число мономеров в молекуле, а среднее число мономеров на прямом участке примитивного пути вычисляется как

$$N_e = \frac{a_{pp}}{b_{pp}} = N\frac{R_{ee}^2}{L_{pp}^2}$$

Параметр N_e использовали в качестве основной численной характеристики концентрации межцепочечных зацеплений. Чем выше N_e, тем более запутанной является система, и наоборот. В случае полного отсутствия зацеплений $N_e = N$.

Для расчета размеров и количества пор использовали пакеты “OVITO” и “PSDsolv” [25–27]. В программе OVITO рассчитали общий объем пор. Для определения объема поры каждый мономер представляли в виде сфер радиуса r_a = 2 Å, после чего строили поверхность, ограниченную этими сферами, и рассчитывали объем, который она охватывала. Радиус отдельного мономера CH_2 составлял r_a = 2 Å, а минимальный диаметр поры принимали равным 4 Å.

Генерация расчетной ячейки и параметры расчетов молекулярной динамики

Исследовали два типа расчетных ячеек, различающихся концентрацией межмолекулярных зацеплений. В одном случае, рассматривали конфигурацию со значением N_e, близким к равновесному для аморфного ПЭ при заданной температуре (далее “перепутанная” ячейка), во втором – с искусственно увеличенным N_e, т.е. с пониженной концентрацией зацеплений между молекулами (далее “распутанная” ячейка). Для каждого типа независимо сгенерировали по три расчетные ячейки, каждая из которых содержала 560 молекул ПЭ со средней длиной цепочек по 550 мономеров. Рассмотренная длина цепочек лежит в стандартном для молекулярной динамики диапазоне значений. Например, авторы работы [17] изучали системы с полимерами длиной 100, 200 и 500 звеньев, а в статье [28] проводили моделирование полимеров длиной 1000 звеньев.

Ограничения по длине цепочек обычно продиктованы техническими трудностями, возникающими в процессе релаксации расчетной ячейки: чем выше длина молекул, тем больше времени требуется на релаксацию. В настоящей работе для оптимизации этого процесса генерацию начальной конфигурации молекул в расчетной ячейке с перепутанным ПЭ осуществляли с помощью метода псевдорадикальной полимеризации [29]. Для генерации распутанной ячейки в качестве начальной конфигурации взяли ячейку, заполненную монокристаллом ПЭ, количество зацеплений между молекулами которого было близко к

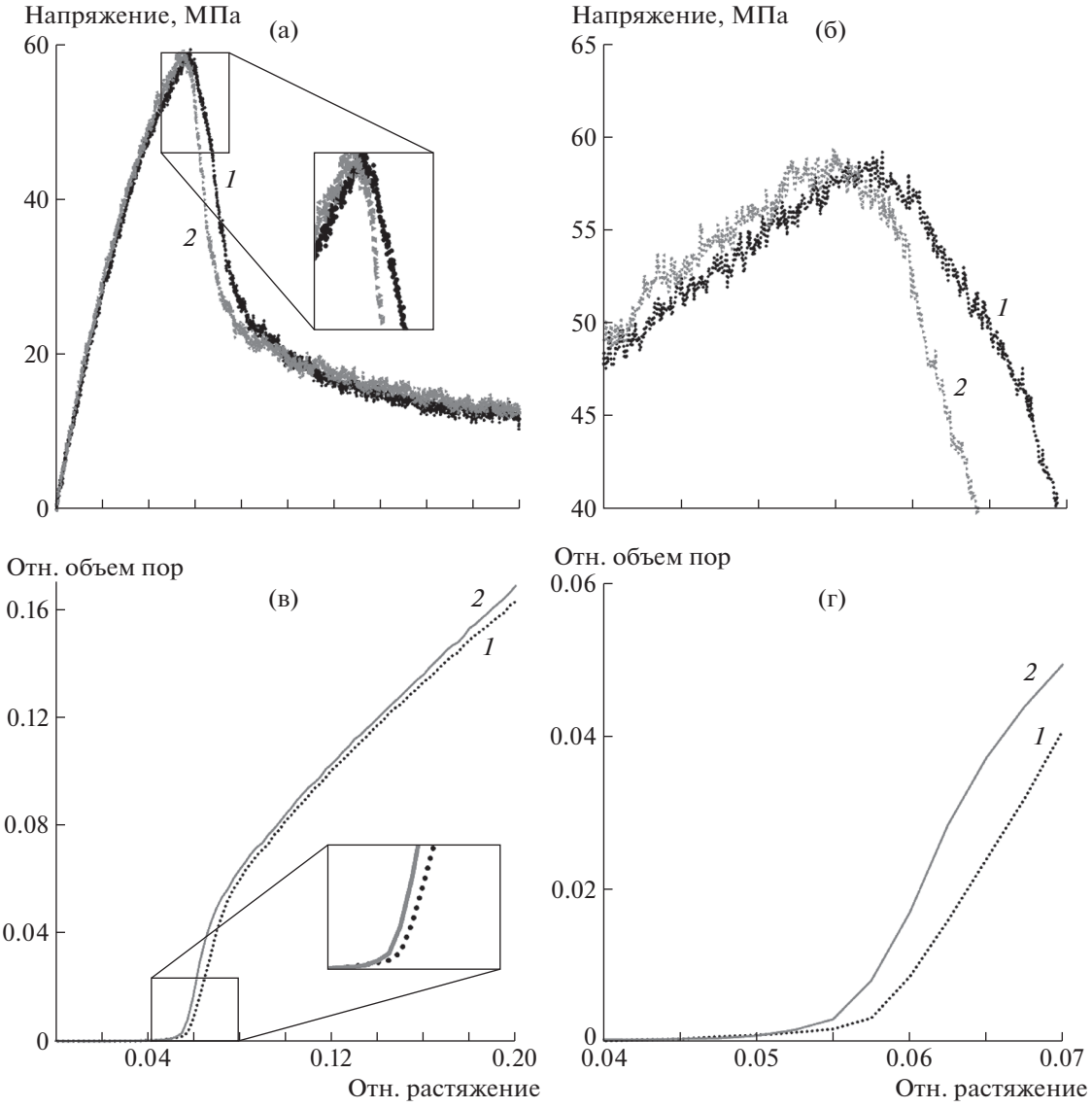


Рис. 2. Зависимости напряжения от деформации (а, б) и суммарного относительного объема пор от величины растяжения (в, г) для перепутанного (*1*) и распутанного (*2*) ПЭ.

нулю. Для обоих типов ячеек использовали единую процедуру релаксации и выхода на заданные значения P и T [30]: в течение 14 нс ячейку охлаждали с 500 до 270 K со скоростью 16.4×10^9 K/с, после чего в течение еще 80 нс ячейку удерживали при 270 K и давлении $P = 1$ атм. Шаг интегрирования уравнений движения атомов был равен 2 фс. Выведение системы к нужным параметрам проводили при помощи термостата Нозе–Хувера. По окончании релаксации размер ячеек составлял $20.3 \times 20.3 \times 20.3$ нм^3, что соответствует плотности 0.857 г/см^3. Для недеформированных ячеек среднее значение N_e в перепутанной системе 122, в распутанной – 315.

Определение температуры стеклования

Для верификации используемой модели молекулярной динамики, а также для идентификации температурного диапазона, в котором осуществляли моделирование процесса деформирования, определяли температуру стеклования полимера, рассчитав зависимости атомного объема от температуры во время охлаждения ячейки с 500 до 100 K (рис. 1). Полученное значение $T_g \sim 270$ K хорошо согласуется как с данными других молекулярно-динамических исследований [28, 31–34], так и с экспериментальными значениями для ПЭ, которые лежат в диапазоне 240–300 K [35–37].

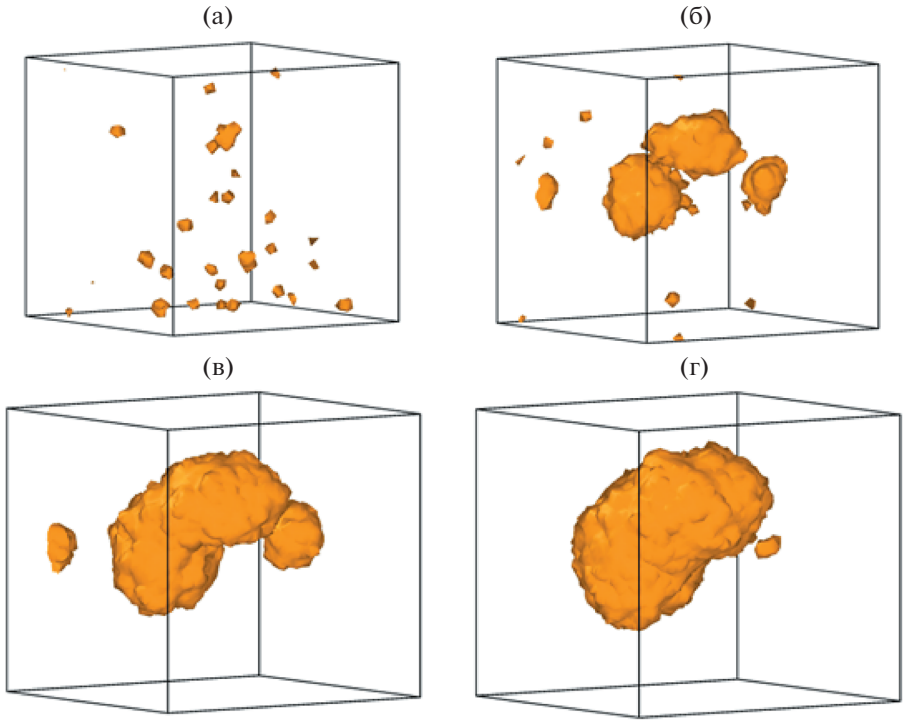


Рис. 3. Поры в расчетной ячейке с растяжением 5.0 (а), 6.25 (б), 7.5 (в) и 10.0% (г): а – в ячейке присутствуют только поры докритического размера, б – первые стабильные поры закритического размера, в – агрегирование закритических пор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ зарождения пор в ходе одноосного растяжения

Молекулярно-динамическое моделирование одноосного растяжения было проведено при 270 K вдоль оси Ox. Длина ячейки изменялась как $x(t) = x_0 + \nu_x t$ со скоростью 5×10^6 с$^{-1}$ и условием неподвижности боковых стенок $\nu_y, \nu_z = 0$. Здесь и далее ε – это относительное удлинение расчетной ячейки, которое выражается как $\varepsilon = \frac{x(t) - x(0)}{x(0)} \times 100\%$. На начальных этапах растяжения ($\varepsilon < 4\%$) зависимости напряжения от деформации (рис. 2а) для обоих рассмотренных типов ячеек демонстрируют практически идентичное поведение. Небольшие различия наблюдаются в значении пикового напряжения: для перепутанного ПЭ оно достигается при $\varepsilon = 5.6\%$ растяжения и составляет 58.7 МПа, для распутанного ПЭ – при $\varepsilon = 5.5\%$ и равно 58.4 МПа (рис. 2б).

Однако радикальные различия кривых напряжение–деформация прослеживаются в диапазоне $\varepsilon = 6$–8%. Этот интервал характеризуется резким снижением напряжения в результате быстрого роста суммарного объема полостей в системе. Динамика суммарного объема пор показана на рис. 2в, где представлено отношение общего объема пор к объему всей расчетной ячейки. Для обеих систем положение пика текучести совпадает с моментом начала активного образования пор ($\varepsilon = 5.5\%$ для распутанного ПЭ и $\varepsilon = 5.6\%$ для перепутанного ПЭ).

При этом полости малых объемов обнаруживаются в системе и в области $\varepsilon = 2$–5%, т.е. задолго до достижения предела текучести (рис. 3а). Такие полости случайным образом формируются в результате флуктуации свободного объема. При $\varepsilon < 5.0$–5.5% они остаются нестабильными и схлопываются, не достигая критического размера. Проводя аналогии с классической теорией нуклеации, здесь и далее будем называть докритическими те поры, которые схлопываются спустя какое-то время после формирования. Формирование докритических пор не приводит к падению напряжения на диаграмме (рис. 2а), а их общий объем составляет не более доли процента от полного объема расчетной ячейки. Вместе с тем общая численность этих нестабильных пор растет в процессе растяжения до момента $\varepsilon = 5.0$–5.5% (рис. 4), когда в системе формируется одна или несколько крупных полостей (см. рис. 3). Момент их формирования хорошо виден на графиках суммарного объема (рис. 2г), а вызванное этим падение напряжения способствует схлопыванию менее крупных пор в окружающем объеме вещества (рис. 3).

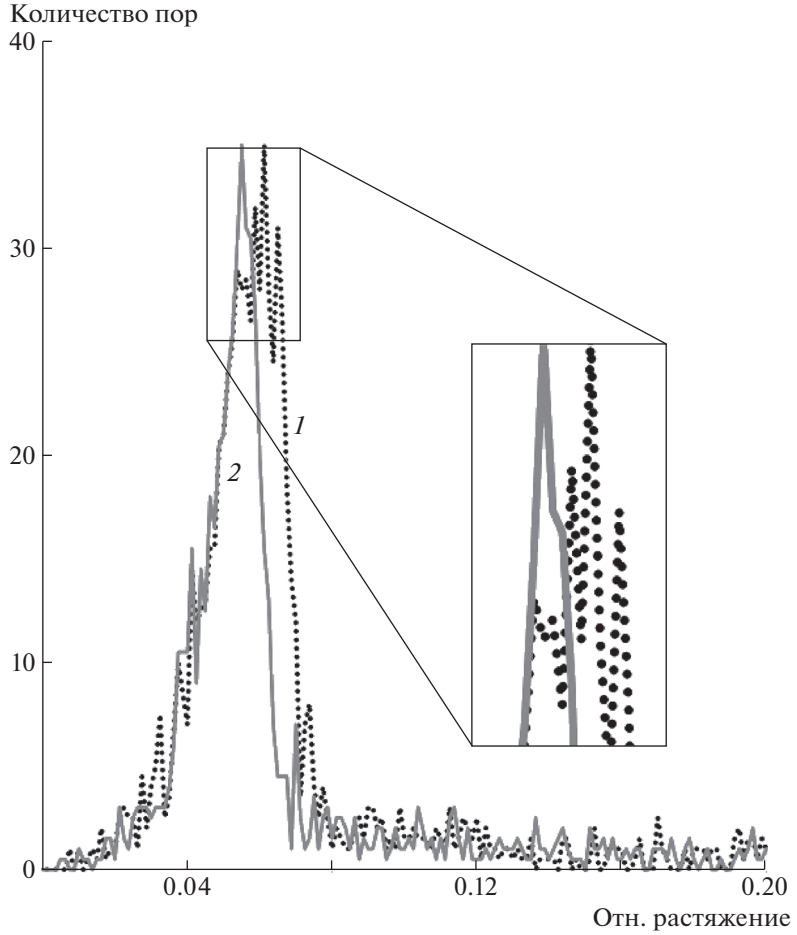


Рис. 4. Зависимость количества пор от величины относительного растяжения расчетной ячейки для перепутанного (*1*) и распутанного (*2*) ПЭ.

На рис. 5 представлена зависимость N_e от величины растяжения в перепутанной и распутанной системах. Полученные значения N_e для перепутанного аморфного ПЭ отлично согласуются с данными других молекулярно-динамических работ: $N_e = 60$ [38] и $N_e = 110$ [39]. Концентрация зацеплений в аморфном полимере напрямую связана с таким макропараметром, как модуль упругости на плато. Эта величина плато рассчитывается по формуле $G_N^0 = \dfrac{\rho RT}{N_e m}$, где m – масса звена полимерной молекулы. В настоящей работе для перепутанного ПЭ с $N_e = 122$ величина G_N^0 составляет 1.6 МПа для 270 K. Это согласуется с экспериментальным значениями, полученными в работе [40] для $N_e = 86$, с $G_N^0 = 1$ МПа. Значение N_e для распутанной системы на старте более чем в 2 раза выше, чем для перепутанной. Как видно на графике рис. 5, во всем диапазоне $\varepsilon = 0$–20% величина N_e для перепутанной системы остается существенно ниже, чем для распутанной. Рост параметра N_e отражает процесс распутывания полимерных макромолекул, в то время как его нисходящая динамика наоборот свидетельствует о релаксации N_e в сторону равновесного значения и перепутывании сети полимерных макромолекул.

Чтобы убедиться, что в процессе релаксации в ячейках не началось образование кристаллитов, был рассчитан ориентационный фактор Германса: $\theta = \dfrac{(3\cos^2\alpha - 1)}{2}$, где α – угол между направлениями соседних макромолекул. Для параллельной взаимной ориентации молекул он равен 1.0, для перпендикулярной –0.5, а для случайно ориентированных молекул близок к нулю. На рис. 6 приведена динамика ориентационного фактора для распутанного и перепутанного полиэтилена, показывающая, что до момента начала образования крупных пор оба типа расчетных ячеек содержат разупорядоченный ПЭ.

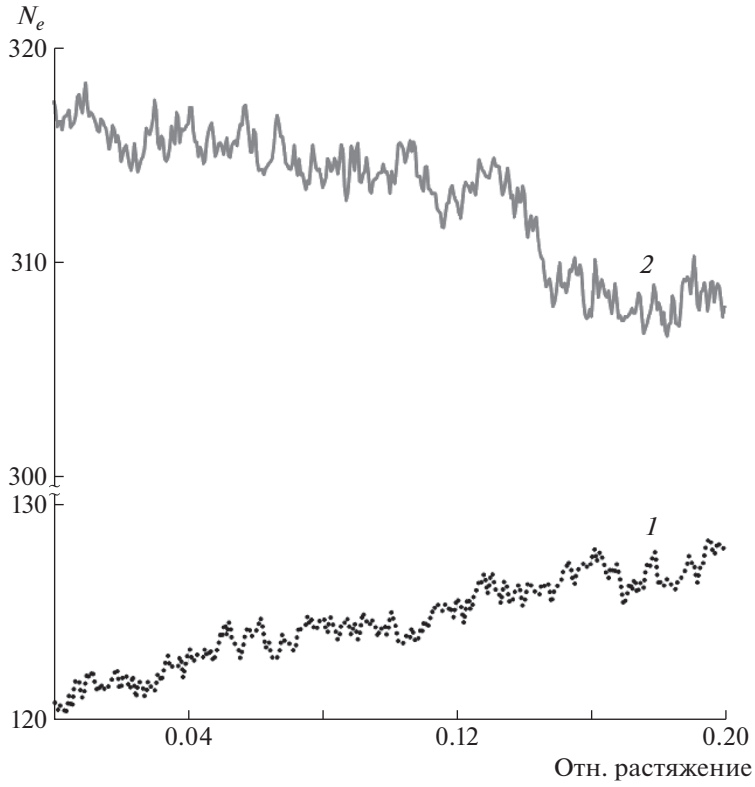


Рис. 5. Динамика параметра N_e в ходе растяжения для перепутанного (*1*) и распутанного (*2*) ПЭ.

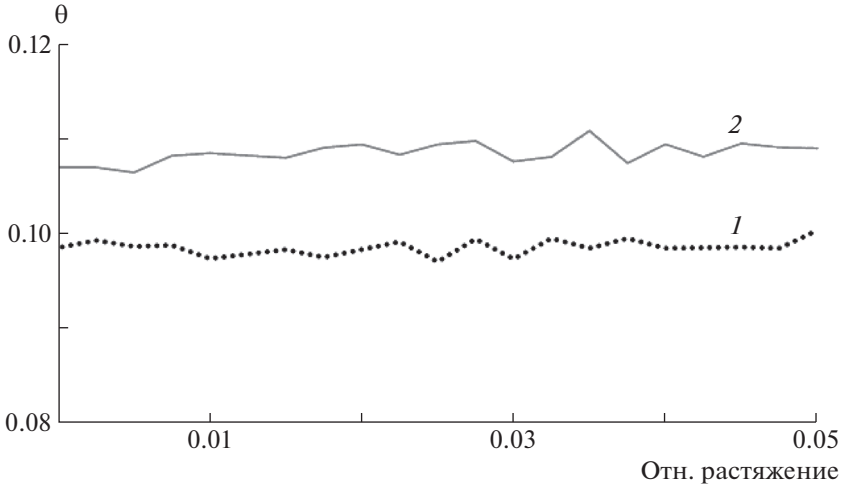


Рис. 6. Зависимость ориентационного фактора Германса θ от величины растяжения для перепутанного (*1*) и распутанного (*2*) ПЭ.

Анализ зарождения пор в деформированном образце при постоянном объеме

Одна из основных проблем молекулярно-динамического подхода в задачах моделирования динамических процессов в высокомолекулярных системах связана с крайне малой (по сравнению с релаксационными временами) длительностью подобных расчетов. Временные масштабы молекулярно-динамических расчетов, как правило, ограничены несколькими сотнями наносекунд, что не позволяет рассматривать значения скорости деформирования меньшие, чем $\nu = 10^{4-5}$ с$^{-1}$. Это создает трудности для прямого сопоставления расчетных кривых напряжение–деформация

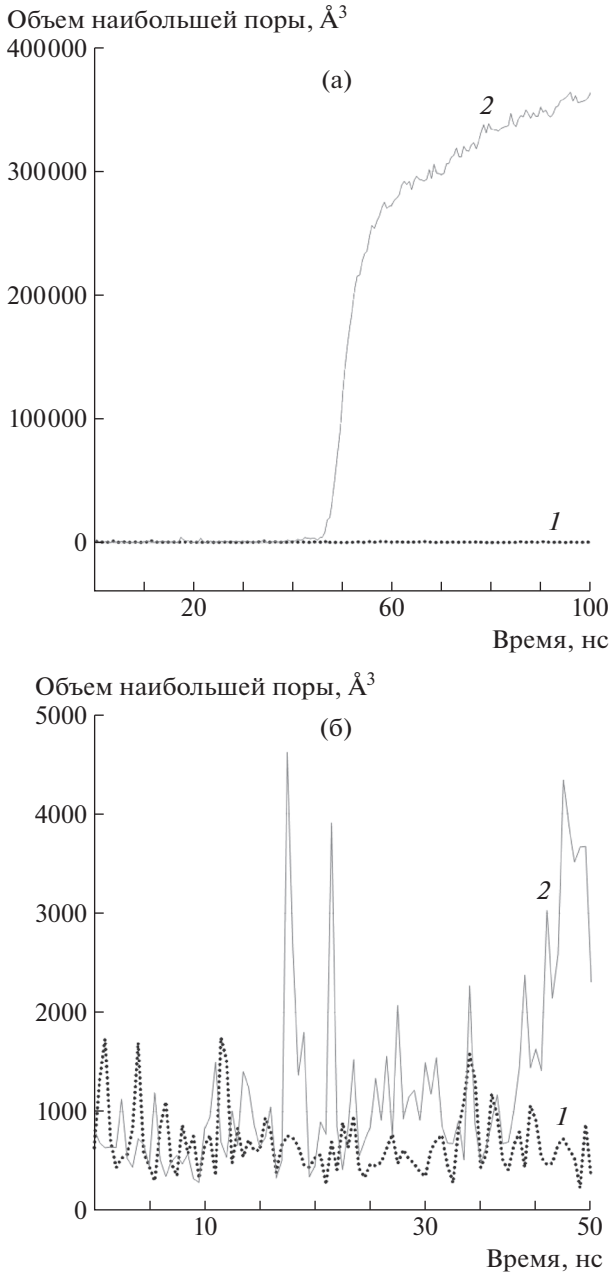


Рис. 7. Зависимости объема наибольшей поры от времени для перепутанного (*1*) и распутанного (*2*) ПЭ: общая картина (а) и увеличенная начальная область, соответствующая формированию пор докритического объема (б).

с экспериментальными, поскольку их форма и численные характеристики существенным образом зависят от скорости растяжения [32]. В то же время, молекулярная динамика является прекрасным инструментом для анализа процессов, сопутствующих распаду метастабильных состояний вещества в статических условиях при V = = const. В качестве такого метастабильного состояния можно рассмотреть и расчетную ячейку с ПЭ, представленную в данной работе, растянутую до $\varepsilon = 4.0–4.5\%$. При этих значениях она уже почти достигла точки предела текучести в расчетах с $\nu = 5 \times 10^6$ с$^{-1}$ (рис. 2а), но активный рост объема пор еще не успел начаться и спровоцировать падение напряжения. Если остановить процесс растяжения на этих значениях ε и позволить ячейке продолжить релаксировать в условиях постоянного объема и постоянной полной энергии (V = const и E = const), то можно дождаться момента образования пор (т.е. распада метастабильного состояния) на доступных молекулярно-динамических временах в несколько сотен наносекунд. При этом на динамику системы не оказывает вмешательство внешнее напряжение, и образование пор будет происходить уже в квазистационарном режиме.

Для сравнения характеристик процесса образования пор в растянутых ячейках перепутанного и распутанного ПЭ в условиях V = const был выбран момент времени – $\varepsilon = 4.5\%$. Соответствующие конфигурации расчетных ячеек были взяты непосредственно из вычислений процесса одноосного растяжения, описанного в предыдущей секции.

Молекулярно-динамические расчеты с такими системами проводились без термостата при условии E = const в течение 100 нс. Моделирование осуществлялось без участия термостата, чтобы исключить возможность его влияния на флуктуацию энергии отдельных молекул в рассматриваемых системах. На рис. 7 показан пример значений объема наибольшей поры в двух ячейках перепутанного и распутанного ПЭ в ходе таких расчетов. За время расчета t = 100 нс во всех ячейках распутанного ПЭ прослеживалось формирование поры закритического объема с ее последующим резким ростом и падением напряжения в системе (рис. 7а). В расчетных ячейках с перепутанным ПЭ на рассматриваемых временах подобное поведение, напротив, не наблюдалось. Такой результат свидетельствует о том, что системы с большим значением N_e (меньшее число межмолекулярных зацеплений) оказываются менее устойчивы, чем системы с большим значением N_e при одинаковых величинах растяжения: в то время как для распутанных ячеек среднее время жизни метастабильного состояния при $\varepsilon = 4.5\%$ составило 22 нс, для перепутанных ячеек оно заведомо превышает 100 нс – полное время расчета.

Аналогично ситуации одноосного растяжения, рассмотренной в предыдущей секции, до момента падения напряжения в обеих системах видны образование и гибель пор малых объемов. На рис. 7б представлен увеличенный участок, отвечающий формированию докритических пор. В предположении их сферической формы объемы 2000–4000 Å^3 соответствуют диаметрам 8–10 Å.

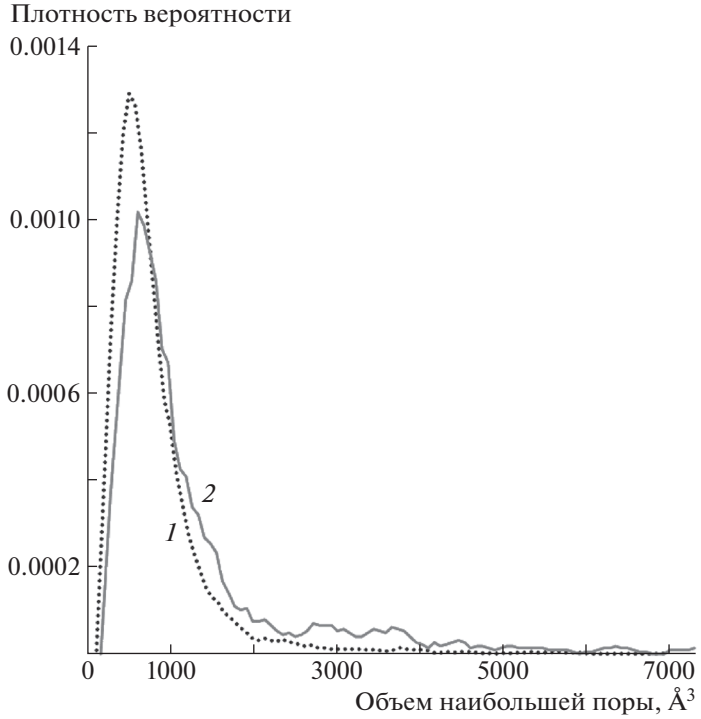


Рис. 8. Распределение вероятности образования пор фиксированного объема для перепутанного (*1*) и распутанного (*2*) ПЭ.

На рис. 8 приведено усредненное распределение вероятности образования докритических пор фиксированного объема в обоих типах расчетных ячеек. Распределение показывает, что при одинаковых значениях величины растяжения ($\varepsilon = 4.5\%$) и практически идентичных значениях напряжения, частоты образования больших по размеру пор в распутанном ПЭ выше, чем в случае перепутанного. На качественном уровне этот результат объясняет наблюдаемые на рис. 2 расхождения между зависимостями для двух типов рассмотренных систем в диапазоне $\varepsilon = 6–8\%$: наличие межмолекулярных зацеплений затрудняет рост объема докритических пор (о чем также свидетельствует сдвиг максимума распределения на рис. 8 в область меньших объемов), и система с более низким значением N_e должна характеризоваться меньшей вероятностью зарождения пор закритического объема.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода молекулярной динамики исследован процесс образования пор в аморфном полиэтилене в процессе одноосного растяжения. Путем сравнения систем с более высоким и более низким значением N_e было показано, что изменение концентрации межмолекулярных зацеплений существенным образом влияет на динамику образования наноразмерных пор и сдвигает диапазон растяжений, при котором материал остается устойчивым. Результаты статистического анализа размеров пор свидетельствуют о том, что межмолекулярные зацепления замедляют процессы их роста и агрегации в объеме полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pawlak A., Galeski A., Rozanski A.* // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 5. P. 921.
2. *Morgeneyer T.F., Proudhon H., Cloetens P., Ludwig W., Roirand Q., Laiarinandrasana L., Maire E.* // Polymer. 2014. V. 55. № 25. P. 6439.
3. *Pawlak A.* // Polymer. 2007. V. 48. № 5. P. 1397.
4. *Karatrantos A., Clarke N., Kröger M.* // Polym. Rev. 2016. V. 56. № 3. P. 385.
5. *Kondratyuk N.D., Pisarev V.V., Ewen J.P.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. № 15. P. 154502.
6. *Kondratyuk N., Lenev D., Pisarev V.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 19. P. 191104.
7. *Sixou B.* // Mol. Simul. 2007. V. 33. № 12. P. 965.
8. *Ostrovskaya I.K., Fatkullin N.F.* // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 2. P. 132.
9. *Makke A., Perez M., Rottler J., Lame O., Barrat J.-L.* // Macromol. Theory Simul. 2011. V. 20. № 9. P. 826.
10. *Dettenmaier M., Kausch H.H.* // Colloid Polym. Sci. 1981. V. 259. № 9. P. 937.
11. *Everaers R., Sukumaran S.K., Grest G.S., Svaneborg C., Sivasubramanian A., Kremer K.* // Science. 2004. V. 303. № 5659. P. 823.

12. *Karatrantos A., Composto R.J., Winey K.I., Kröger M., Clarke N.* // Polymers. 2019. V. 11. № 5. P. 876.
13. *Sliozberg Y.R., Yeh I.C., Kröger M., Masser K.A., Lenhart J.L., Andzelm J.W.* // Macromolecules. 2018. V. 51. № 23. P. 9635.
14. *Ge T., Tzoumanekas C., Anogiannakis S.D., Hoy R.S., Robbins M.O.* // Macromolecules. 2017. V. 50. № 1. P. 459.
15. *Gavrilov A.A.* // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 1. P. 110.
16. *Luo C., Kröger M., Sommer J.U.* // Polymer. 2017. V. 109. P. 71.
17. *Luo C., Sommer J.U.* // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. № 19. P. 195702.
18. *Hsu H.P., Kremer K.* // Macromolecules. 2019. V. 52. № 17. P. 6756.
19. *Petrov A., Rudyak V., Kos P., Chertovich A.* // Macromolecules. 2020. V. 53. № 16. P. 6796.
20. *Plimpton S.* // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. № 1. P. 1.
21. *Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard W.A.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 26. P. 8897.
22. *Orekhov N.D., Stegailov V.V.* // Polymer Science A. 2016. V. 58. № 3. P. 476.
23. *Logunov M.A., Orekhov N.D.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. № 1. P. 2044.
24. *Sukumaran S.K., Grest G.S., Kremer K., Everaers R.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2005. V. 43. № 8. P. 917.
25. *Stukowski A.* // Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 2009. V. 18. № 1. P. 015012.
26. *Bhattacharya S., Gubbins K.E.* // Langmuir. 2006. V. 22. № 18. P. 7726.
27. *Kappel F., Kuntsevich A.* // Comp. Optim. Appl. 2000. V. 15. № 2. P. 193.
28. *Hossain D., Tschopp M.A., Ward D.K., Bouvard J.L., Wang P., Horstemeyer M.F.* // Polymer. 2010. V. 51. № 25. P. 6071.
29. *Perez M., Lame O., Leonforte F., Barrat J.L.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 23. P. 234904.
30. *Vorselaars B., Lyulin A.V., Michels M.A.J.* // Macromolecules. 2007. V. 40. № 16. P. 6001.
31. *Capaldi F.M., Boyce M.C., Rutledge G.C.* // Polymer. 2004. V. 45. № 4. P. 1391.
32. *Bowman A.L., Mun S., Nouranian S., Huddleston B.D.* // Polymer. 2019. V. 170. P. 85.
33. *Gee R.H., Boyd R.H.* // Comp. Theoretical Polym. Sci. 1998. V. 8. № 1–2. P. 93.
34. Polymer Handbook / Eds by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999. V. 89
35. *Davis G.T., Eby R.K.* // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 10. P. 4274.
36. *White R.P., Lipson J.E.G.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 11. P. 3987.
37. *Foteinopoulou K., Karayiannis N.C., Mayrantzas V.G.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 12. P. 4207.
38. *Toepperwein G.N., Karayiannis N.Ch., Riggleman R.A., Kröger M., Pablo de J.J.* // Macromolecules. 2011. V. 44. № 4. P. 1034.
39. *Cassagnau P., Montfort J., Marin G., Monge P.* // Rheologica Acta. 1993. V. 32. № 2. P. 156.
40. *Psarski M., Piorkowska E., Galeski A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 3. P. 916.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2021, том 63, № 5, с. 354–356

ПЕРСОНАЛИИ

ВАЛЕРИЙ ПЕТРОВИЧ ШИБАЕВ (К 85-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

DOI: 10.31857/S2308112021050175

6 августа исполнилось 85 лет крупному российскому ученому и педагогу, специалисту в области физикохимии полимеров и жидких кристаллов, лауреату Государственной премии, члену-корреспонденту Российской академии наук, заведующему лабораторией химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Заслуженному деятелю науки РФ, профессору, доктору химических наук Валерию Петровичу Шибаеву.

Научная карьера В.П. Шибаева более полувека неразрывно связана с химическим факультетом МГУ, который он окончил в 1959 г. Учителем Валерия Петровича был выдающийся ученый, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений академик В.А. Каргин, под руководством которого в 1963 г. он защитил кандидатскую диссертацию. В дальнейшем весьма плодотворным оказался творческий союз В.П. Шибаева с Н.А. Платэ – другим талантливым учеником В.А. Каргина, ставшим впоследствии академиком. В 1974 г. Валерий Петрович защитил докторскую диссертацию и через год получил звание профессора. В 1995 г. ему было присвоено почетное звание Заслуженного деятеля науки РФ, а в 2008 г. он стал членом-корреспондентом Российской академии наук.

Уже первые научные работы В.П. Шибаева, связанные с проблемами модификации полимеров, синтезом и изучением блок- и привитых сополимеров, стали существенным вкладом в химию высокомолекулярных соединений.

Логическим продолжением этих исследований явились работы по синтезу и изучению физико-химических свойств особого класса разветвленных, так называемых гребнеобразных, полимеров. Проф. Шибаев впервые показал, что нерегулярные полимеры и сополимеры гребнеобразного строения способны к образованию кристаллической структуры особого типа, описываемой в рамках ротационно-кристаллического состояния. Совместно с сотрудниками им исследованы деформационные и реологические свойства этих полимеров и обнаружено их необычно высокое структурирующее действие по отношению к ряду органических растворителей, приводящее к образованию термообратимых гелей. Полученные результаты легли в основу создания высокоэффективных присадок, используемых для гашения турбулентности и резкого снижения гидродинамического сопротивления при перекачке углеводородов и нефтей по магистральным нефтепроводам. Цикл этих работ обобщен В.П. Шибавеым и Н.А. Платэ в монографии “Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы”, вышедшей в издательстве “Химия” в 1980 г. и – в значительно расширенном английском варианте – в издательстве “Plenum Press” в 1987 г.

Валерий Петрович внес основополагающий вклад в становление и разработку нового научного направления, связанного с созданием термотропных жидкокристаллических (ЖК) полимеров. Под его руководством впервые сформулированы и экспериментально апробированы представления об условиях формирования ЖК-фазы в греб-

необразных полимерах, содержащих мезогенные группы, химически связанные с помощью гибких развязок (спейсеров) с основной цепью. Впервые получены ЖК-холестерики и сегнетоэлектрики, разработаны способы управления структурой и свойствами ЖК-полимеров с помощью электрических и магнитных полей, а также под действием света.

На основе термотропных ЖК-полимеров получены полимерные материалы с уникальным комплексом оптических свойств – тонкопленочные селективные фильтры, поляроиды и отражатели для ИК- и видимой областей спектра, оптические элементы с пространственно-изменяющимся показателем преломления и т.д. За цикл этих работ в 1985 г. Валерий Петрович в составе авторского коллектива был удостоен Государственной премии СССР, а в 1998 г. Российское жидкокристаллическое общество "Содружество" присудило ему медаль Фредерикса "За выдающийся вклад в химию жидких кристаллов".

Дальнейшие исследования В.П. Шибаева с сотрудниками привели к созданию нового класса "умных" материалов – термо-, свето- и электроуправляемых хирально-фотохромных многофункциональных ЖК- полимеров и композитов с регулируемыми супрамолекулярной структурой и оптическими свойствами для оптоэлектроники, фотоники, дисплейной и информационной техники. Впервые получены ЖК-дендримеры, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами, фотохромные металлосодержащие ЖК-сенсоры, ЖК-сетки и ЖК-иономеры, новые фотохромные ЖК-композиты на основе пористых пленок полиэтилена и полипропилена. Научные публикации В.П. Шибаева в области фотохромных полимеров были удостоены главной премии МАИК "Наука/Интерпериодика" в 1998 г. За цикл работ "Светоуправляемые ЖК-полимеры" Президиум РАН в 2002 г. присудил Валерию Петровичу и его сотрудникам (А.Ю. Бобровский, Н.И. Бойко) премию имени В.А. Каргина. В 2006 г. за работы в области новых типов холестерических сополимеров он был удостоен Ломоносовской премии МГУ. Валерием Петровичем Шибаевым опубликовано свыше 600 научных трудов, среди них пять книг, три из которых изданы в США, 17 патентов, энциклопедические и научно-популярные статьи, главы в книгах и обзоры. Особо следует отметить обзор В.П. Шибаева "Liquid Crystalline Polymers", опубликованный в 2016 г. и переизданный в 2018 г. в энциклопедическом издании "Reference Module in Materials Science and Materials Engineering". Научные работы Валерия Петровича процитированы в литературе более 10000 раз, его индекс Хирша по данным Scopus равен 44. Сейчас Валерий Петрович является руководителем проекта Российского научного фонда и участником ряда проектов Российского фонда фундаментальных исследований.

Проф. Шибаев поддерживает прочные контакты с зарубежными коллегами из ведущих университетов США, Западной Европы, Японии и Южной Кореи. В рамках научных проектов Европейского Содружества (INTAS, PECO, COST, INCELL и RESPOMAT) и Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) лаборатория В.П. Шибаева проводила совместные исследования в области синтеза и изучения фоточувствительных ЖК-полимеров и нанокомпозитов с химическими компаниями "Bayer", "Merck" и "Philips". В 2002–2004 гг. В.П. Шибаевым на химическом факультете была создана и успешно функционировала совместная лаборатория с Институтом передовых технологий компании "Samsung". В настоящее время научная группа, руководимая Валерием Петровичем, активно сотрудничает с Итальянским институтом физики Университета Калабрии и Институтом физики Чешской академии наук в Праге.

Много сил В.П. Шибаев отдает педагогической работе. Более 30 лет он ежегодно читал общий курс "Высокомолекулярные соединения" для всех студентов химического факультета МГУ и преподавал специальные курсы для студентов, специализирующихся на кафедре высокомолекулярных соединений. В настоящее время он читает курсы лекций "Введение в специализацию" и "Макромолекулы в современном мире". Под его руководством и при научном консультировании подготовлено 40 кандидатских и 7 докторских диссертаций. В 1999 г. Валерию Петровичу присвоено звание Заслуженного профессора Московского университета. Валерий Петрович – автор и редактор более десятка методических пособий и соавтор двух изданий учебника "Высокомолекулярные соединения", выпущенных в 2016 и 2018 гг. В 2020 г. Министерство образования и науки присвоило В.П. Шибаеву почетное звание "Почетный работник сферы образования Российской Федерации".

Работы Валерия Петровича с учениками и сотрудниками давно получили широкое международное признание. В качестве приглашенного профессора он выступал с лекциями в США, Японии, Южной Корее и Дании, многократно представлял Россию в качестве пленарного или приглашенного докладчика на международных конференциях. В 1987 г. В.П. Шибаев был избран титулярным членом Комиссии по номенклатуре полимеров Международного Союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) и проработал в ней более десяти лет. Под его руководством совместно с учеными разных стран разработаны официальные документы по терминологии полимеров, в том числе в 2000 г. была подготовлена и

утверждена номенклатура жидких кристаллов IUPAC, принятая в большинстве стран мира.

Человек активной жизненной позиции, Валерий Петрович много занимается научно-организационной деятельностью: он руководил Московским научным семинаром по жидким кристаллам, неоднократно входил и входит в состав оргкомитетов национальных и международных конференций и симпозиумов, является председателем квалификационного Ученого совета химического факультета МГУ, членом Научного Совета РАН по высокомолекулярным соединениям и правления Российского жидкокристаллического общества “Содружество”, Международного общества по жидким кристаллам и Американского химического общества. В течение десяти лет Валерий Петрович был региональным редактором журнала “Colloid & Polymer Science”, многие годы работал в составе редколлегии журнала “Высокомолекулярные соединения”. В настоящее время он входит в состав редколлегий международных журналов “Macromolecular Systems – Materials Approach” “e-Polymers”, а также отечественных журналов “Вестник МГУ”, “Жидкие кристаллы и их практическое применение” и “Природа”.

Редколлегия и редакция нашего журнала, друзья и коллеги Валерия Петровича сердечно поздравляют его с юбилеем, желают крепкого здоровья и новых успехов в научной и педагогической деятельности!