

Новые идеи и гипотезы

УДК 539.37/.38:541.6+551.25

Крейзинг в жидких средах — основа для создания уникального метода модификации полимеров

А. Л. Волинский, А. Е. Микушев, Л. М. Ярышева, Н. Ф. Бакеев

АЛЕКСАНДР ЛЬВОВИЧ ВОЛЫНСКИЙ — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: структура и механика полимеров.

АНАТОЛИЙ ЕВГЕНЬЕВИЧ МИКУШЕВ — кандидат технических наук, заведующий лабораторией Всероссийского научно-исследовательского института синтетического волокна. Область научных интересов: процессы и аппараты для производства химических волокон, модификация химических волокон.

ЛАРИСА МИХАЙЛОВНА ЯРЫШЕВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: механизм деформации полимеров, мембраны, металлополимеры, полимерные смеси.

НИКОЛАЙ ФИЛИППОВИЧ БАКЕЕВ — доктор химических наук, профессор, академик РАН, советник РАН. Область научных интересов: структура и физико-химические свойства полимеров и многофазных полимерных систем.

119992 Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, тел. (495)939-55-76, E-mail volynskii@mail.ru

Общие положения

Одной из фундаментальных особенностей твердых полимеров является то обстоятельство, что приложение растягивающего напряжения приводит к взаимной ориентации макромолекул. Ориентация макромолекул решающим образом улучшает механические свойства полимерных волокон и пленок и поэтому широко используется в промышленности. Ориентационные эффекты в полимерах легко наблюдать в быту. Каждый из нас растягивал руками кусок полиэтиленовой ленты или, на худой конец, край полиэтиленовой скатерти. В этом случае легко наблюдать образование так называемой шейки, то есть резкое сужение пленки. Эта шейка, в отличие от исходной, недеформированной пленки, содержит взаимно ориентированные макромолекулы.

Если же ориентационное вытягивание осуществлять в специально подобранных жидких средах (так называемых адсорбционно-активных средах (ААС)), картина явления коренным образом изменяется. Это изменение легко регистрируется даже визуально. На рис. 1 представлены два образца одного и того же полимера, один из которых был растянут на воздухе, а другой — в ААС. Хорошо видно, что при вытяжке на воздухе (рис. 1, образец *а*) в образце возникает отчетливо выраженное сужение — шейка, о которой речь шла выше. В то же время при вытяжке в ААС (образец *б*) полимер не показывает сужения и становится молочно белым и непрозрачным. Причины наблюдающегося побеления полимерных образцов легко выявляются при их микроскопическом исследовании. Оказывается, что вместо монолитной прозрачной

шейки вытяжка полимера в ААС реализует уникальную фибриллярно-пористую структуру (рис. 2). Именно микропустоты интенсивно рассеивают свет и придают полимеру молочно-белый цвет. Такого рода фибриллярно-пористая структура возникает в особых зонах, которые распространяются при деформировании полимера в ААС.

Кроме того, при деформировании полимера в ААС осуществляется ориентация макромолекул полимера, но не в монолитной шейке, а в разобщенных в пространстве тончайших фибриллярных агрегатах. Это приводит к диспергированию твердого полимера на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные микропустотами примерно такого же размера. Такой вид деформации, являющийся по существу своеобразным проявлением эф-

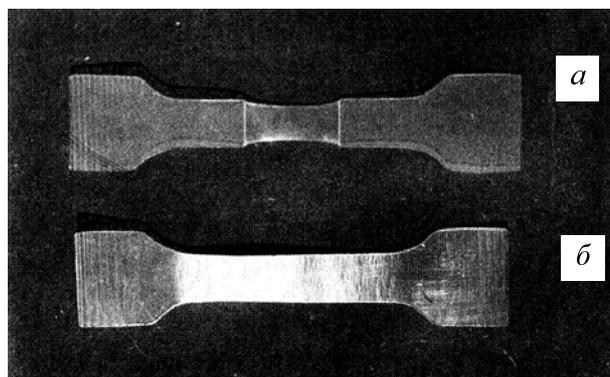


Рис. 1. Внешний вид образцов полимера, растянутых на воздухе (*а*) и в адсорбционно-активной среде (*б*)

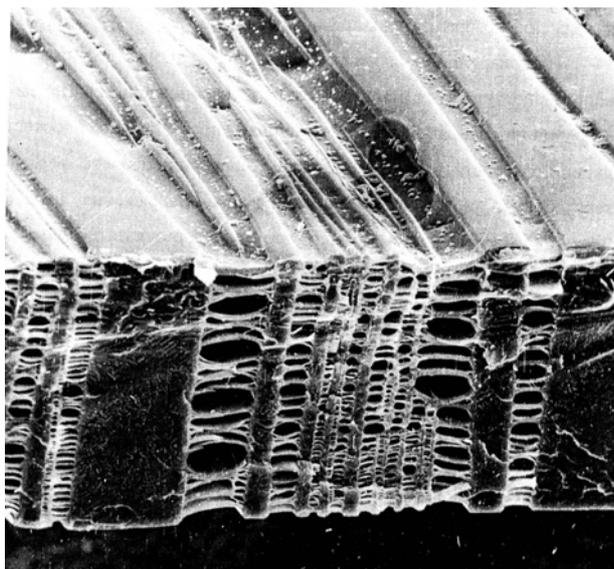


Рис. 2. Электронная микрофотография образца полимера, деформированного в ААС (x1000)

факта Ребиндера в полимерах [1], получил название крейзинга, а зоны, в которых происходит указанный структурный переход, — крейзов [1–4].

Рассмотрим подробнее механизм структурных перестроек, сопровождающих деформацию полимеров в жидких средах. На рис. 3 схематически представлена общая картина крейзинга полимера в жидкой среде. Хорошо видно, что на первых этапах растяжения на поверхности полимера зарождается определенное количество крейзов, то есть зон, имеющих уникальную фибриллярно-пористую структуру.

Зародившиеся крейзы при дальнейшей деформации растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, сохраняя практически постоянную и очень небольшую (доли микрона) ширину (стадия роста крейзов). Этот процесс продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не пересекут поперечное сечение образца. После этого начинается следующая стадия крейзинга — уширение крейзов, когда проросшие через все сечение полимера крейзы увеличивают свои размеры в направлении оси растяжения. Очевидно, что при этом происходит основное превращение полимера в ориентированное (фибриллизованное) нанопористое состояние.

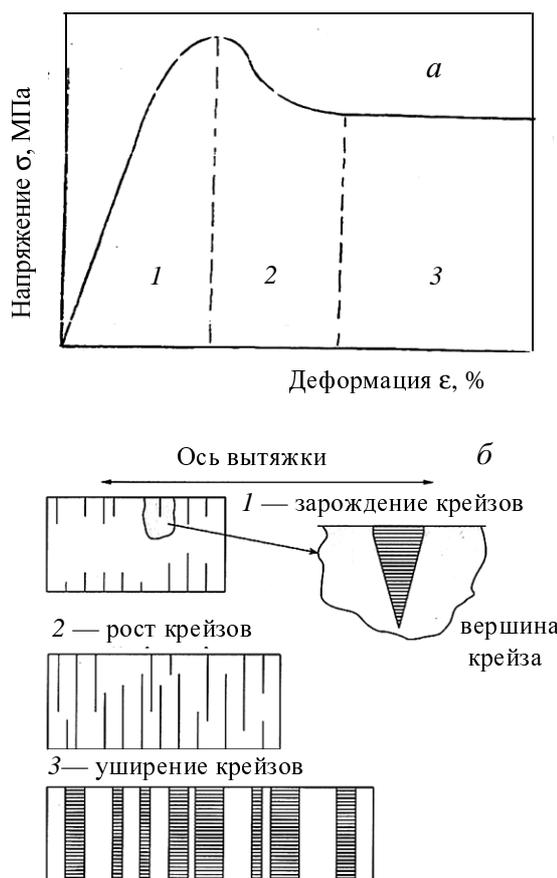


Рис. 3. Кривая растяжения стеклообразного полимера в ААС (а) и схематическое изображение отдельных стадий крейзинга полимера (б):

1 — зарождение крейзов, 2 — рост крейзов, 3 — уширение крейзов

При крейзинге полимера в ААС существует еще одна стадия. Когда значительная часть полимера переходит в ориентированное фибриллизованное состояние, начинается коллапс пористой структуры [4] (рис. 4). Для этой стадии характерно заметное уменьшение поперечного сечения деформируемого образца, сопровождающееся уменьшением его пористости, уменьшением среднего размера пор и удельной по-

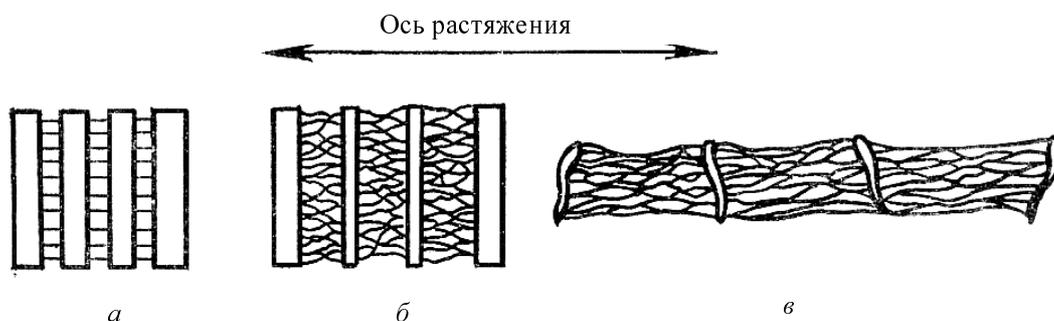


Рис. 4. Иллюстрация коллапса структуры полимера при больших значениях его деформации в ААС (а–в — последовательные стадии растяжения)

верхности. В отличие от других стадий крейзинга, эта стадия зависит от величины естественной вытяжки полимера, а также от свойств ААС и геометрии деформируемого образца. При коллапсе часть жидкой среды, захваченной полимером на ранних стадиях деформации, выделяется в окружающее пространство (явление синерезиса) [4]. Важно отметить, что размеры фибрилл и разделяющих их микропустот, реализующихся при крейзинге полимера в ААС, составляют ~ 1–100 нм. Возникновение уникальной фибриллярно-пористой структуры при крейзинге возможно только в том случае, если развивающиеся микропоры непрерывно заполняются окружающей жидкой средой, в которой ведут деформацию полимера.

В самом общем виде можно отметить две главные возможности практического использования этого явления. Первая связана с развитием в деформируемом полимере особого вида пористости нанометрического уровня. Второй главной особенностью крейзинга является то, что возникающая пористость непрерывно заполняется окружающей жидкой средой, что обеспечивает возможность «доставки» в пористую структуру полимера любых не совместимых с полимером добавок, их равномерное распределение в его объеме в высокодисперсном состоянии. Действительно, достаточно в ААС растворить необходимую добавку (или комбинацию добавок), чтобы при растяжении полимера произошло самопроизвольное проникновение указанного раствора в объем развивающейся пористой структуры. В результате и полимер и термодинамически несовместимое с ним низкомолекулярное вещество не только оказываются взаимно диспергированными до нанометрического уровня, но и, что очень важно, образуют с полимером высокодисперсную и очень однородную смесь. Таким образом, крейзинг можно рассматривать как универсальный метод создания новых видов полимерных нанокомпозиций с высокой взаимной дисперсностью термодинамически несовместимых компонентов на основе широкого круга стеклообразных и кристаллических полимеров [5, 6].

Крейзинг как универсальный метод придания полимерам микропористости и поперечного микрорельефа

Хорошо известно, что создание пористых материалов и дисперсных систем вообще является достаточно трудной задачей. Дело в том, что при этом приходится работать против поверхностных сил, которые «стремятся» уменьшить площадь межфазной поверхности. Вследствие этого для решения указанной задачи приходится прибегать к целому ряду сложных и энергоёмких технологических приемов. Именно поэтому создание пористых сорбентов и мембран уже давно выделилось в отдельную область химической науки и технологии [7].

С помощью крейзинга простейшим путем можно получать пористые полимерные материалы с размерами пор 1–100 нм, суммарным объемом пор до 60% и удельной поверхностью до 100 м²/г и более [8]. Это означает, в частности, что полимеры с помощью крейзинга чрезвычайно просто и легко могут быть превращены в пористые полимерные адсорбенты [9, 10]. В то же время придание полимерам сквозной пористо-

сти нанометрического уровня позволяет получать разделительные мембраны [11], способные эффективно разделять как жидкие, так и газовые смеси [12].

Важно отметить, что путем крейзинга очень легко регулировать такие важнейшие параметры получаемых пористых адсорбентов и мембран, как пористость, удельную поверхность, эффективный диаметр пор. Как было показано (см. рис. 4), для того чтобы изменить отмеченные выше характеристики пористой структуры получаемых материалов достаточно всего лишь изменить условия деформации полимерной пленки или волокна (величину и скорость деформации, температуру, геометрию образца и др.).

Несомненный практический интерес представляет также и обнаруженное в нашей работе [13] явление чрезвычайно медленного выделения в окружающее пространство жидкого нелетучего компонента, захваченного полимером в процессе его крейзинга. Как следует из рис. 5, этот процесс может растянуться на месяцы или даже годы. Это явление может найти использование в тех случаях, когда необходим длительный эффект, вызываемый той или иной добавкой, например, выделение лекарственных, бактерицидных или отдушивающих компонентов. Важно отметить, что такого рода полимерные материалы могут быть изготовлены в виде волокон, пленок или тканей, что делает их перспективными для использования в самых разных областях, например, в медицине, парфюмерии или текстильной промышленности.

И, наконец, следует отметить еще одну особенность крейзинга полимеров. С помощью крейзинга можно придавать полимерным пленкам и волокнам поперечный рельеф [4]. Вообще создание рельефа не представляет серьезной проблемы в случае волокон и пленок, формируемых из расплава. Для этого достаточно осуществить формование через фильеру, имеющую соответствующий профиль. Однако, в этом случае волокно будет иметь продольный рельеф. В то же время наиболее ценные с точки зрения потребительских свойств природные волокна имеют хорошо выраженный поперечный рельеф.

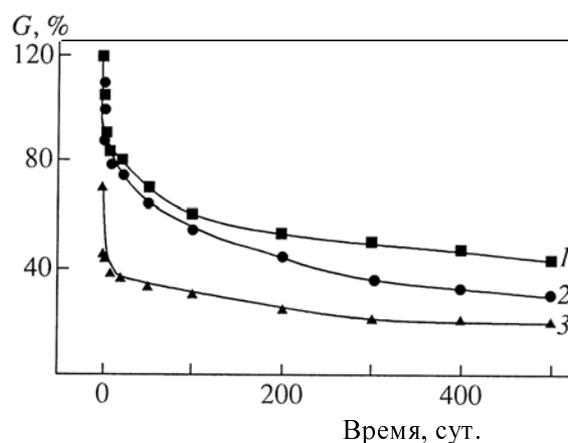


Рис. 5. Изменение во времени относительного количества жидкого компонента (G) в образцах полиэтилентерефталата (ПЭТФ), деформированных в смеси глицерин—этанол (75 : 25) на 100 (1), 200 (2) и 300% (3)

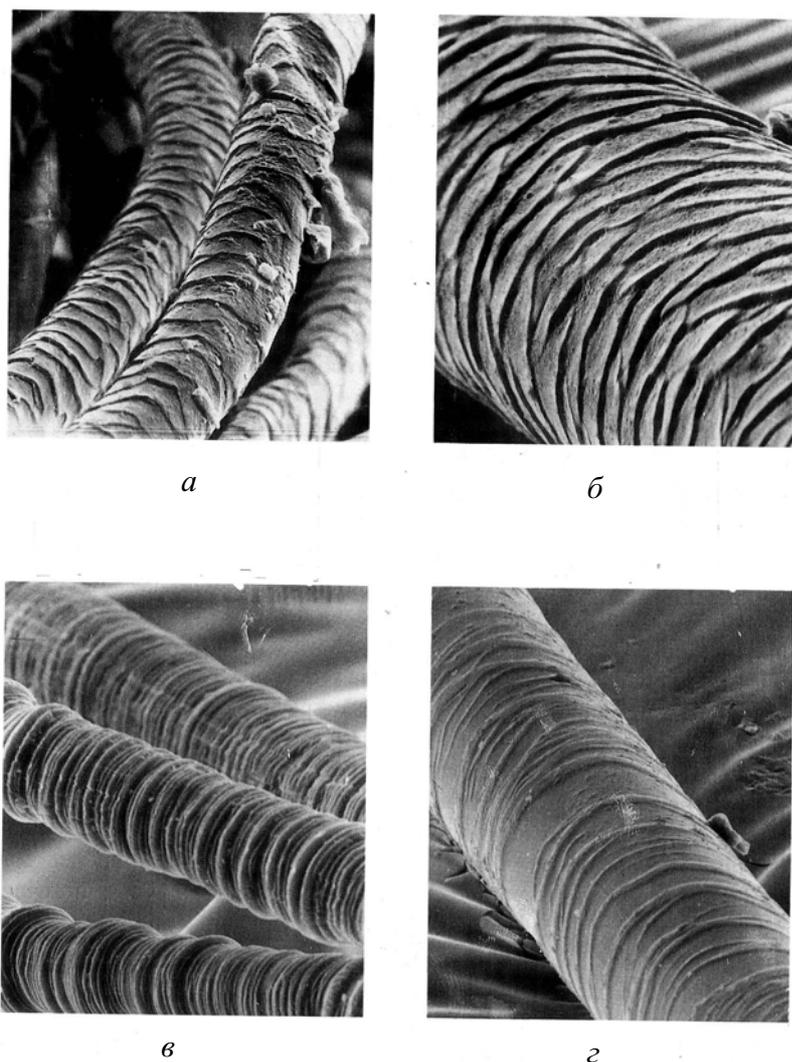


Рис. 6. Сканирующие электронные микрофотографии природных шерстяных волокон: собаки (а), овцы (б), синтетических ПЭТФ, полученных по механизму крейзинга (в, з)

Типичные примеры рельефа природных шерстяных волокон представлены на рис. 6 а, б. Возможно, что ценные потребительские свойства таких волокон обусловлены этим специфическим рельефом. С помощью крейзинга поперечный рельеф легко реализуется в непрерывном режиме (рис. 6 в, з).

Крейзинг как универсальный метод введения модифицирующих добавок в полимерные пленки и волокна

Введение разнообразных низкомолекулярных добавок в полимеры является важнейшей технологической задачей, поскольку в практике чистые, не содержащие различных целевых добавок, полимеры практически не используются. В то же время, введение добавок, особенно в тех случаях, когда такие добавки несовместимы с полимером, представляет собой серьезную

физико-химическую задачу. Дело в том, что несовместимая добавка, будучи введенной тем или иным способом в полимер, имеет тенденцию к самоагрегации и выделению из полимера. В результате этого возникает система, построенная из полимера, содержащего крупные агрегаты низкомолекулярной фазы. Как правило, в этом случае имеет место катастрофическое ухудшение механических свойств композиционного материала. Для преодоления указанного затруднения в практике часто используют энергоемкие и длительные периодические процессы. Проиллюстрируем это положение на примере такого хорошо разработанного процесса как крашение текстильных волокон. Как известно [14], «крашение заключается в самопроизвольном переходе красителя из раствора в волокно до установления равновесия. Скорость крашения и количество красящего вещества, поглощаемого волокном, определяются законами активированной диффузии и сорбции».

Другими словами, во-первых, крашение достаточно медленный процесс, поскольку он определяется самопроизвольно идущими процессами диффузии низкомолекулярного компонента в структуру полимера. Во-вторых, для удержания вводимой добавки в структуре полимера необходимо, чтобы добавка и полимер имели в своей химической структуре активные функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом с образованием достаточно прочных химических связей. В противном случае введенная добавка путем той же диффузии может покинуть структуру полимера при,

например, водных или водно-мыльных обработках. Указанное обстоятельство существенно затрудняет введение модифицирующих добавок в гидрофобные полимеры, не содержащие активных функциональных групп, такие как полиолефины, полиэфиры, поливинилхлорид. Для преодоления затруднений такого рода, например в случае гидрофобного полиэфирного волокна, используют некоторые дополнительные приемы [14]: «Волокно сначала пропитывают слегка загущенной дисперсной суспензией красителя, сушат, а затем прогревают при 200—210 °С (термозоль-процесс) или подвергают воздействию паров трихлорэтилена (вапокол-процесс)». Эти процессы являются периодическими, энергоемкими и длительными. Кроме того, очевидно, что при этом существует проблема, заключающаяся в неоднородном распространении красителя на все поперечное сечение волокна. В этом контексте

рассмотрим некоторые особенности крейзинга полимера в двухкомпонентных жидких средах.

Использование крейзинга для введения в полимеры модифицирующих добавок позволяет резко упростить проблему и во многом избежать отмеченных выше трудностей. Используя структурные перестройки, схематически представленные на рис. 3 и 4, можно простейшим путем заполнить развивающуюся пористую структуру полимера необходимой низкомолекулярной добавкой. Для этого нужно только, чтобы эта добавка была растворима в ААС. После заполнения пористой структуры раствором добавки в ААС жидкость может быть удалена, например, при отжиге (термофиксации) полученного волокна или пленки. В результате может быть получен большой ассортимент нанокмпозитов с полимерной матрицей, в которой диспергирован и однородно распределен практически любой низкомолекулярный компонент.

Рассмотрим подробнее механизм взаимодействия активной жидкости с деформируемым полимером в том случае, когда эта активная жидкость содержит модифицирующую добавку. В качестве такой добавки в работах [9, 10] использовали органические красители. Схема взаимодействия деформируемого полимера с раствором модифицирующей добавки в ААС представлена на рис. 7. На первых стадиях растяжения происходит рост крейзов, вследствие чего увеличивается общий объем микропустот, заполненных раствором красителя в ААС (рис. 7 а). При этом, естественно, наблюдается увеличение количества включенного в поры красителя с возрастанием степени вытяжки полимера. Для каждого из полимеров достигается то значение степени вытяжки, при котором начинается коллапс фибриллизованного материала крейзов и переход от рыхлой структуры к компактной. Как было отмечено выше, этот переход сопровождается синергизмом — выделением части растворителя из объема крейзов. Однако «выдавливание» растворителя в окружающее пространство происходит через микропористую фибриллярную структуру полимера. Расстояния между фибриллами в такой структуре вследствие их слипания в процессе вытяжки непрерывно уменьшаются и оказываются соизмеримыми с крупными молекулами красителя. Все это приводит к тому, что происходит своеобразная ультрафильтрация раствора красителя на молекулярном уровне, в результате которой молекулы красителя оказываются захваченными в структуру полимера по чисто геометрическим (стерическим) причинам, а в окружающее пространство отфильтровывается в основном чистый растворитель. Естественно поэтому, что количество красителя, захваченного полимером, возрастает по мере увеличения деформации, а затем остается постоянным, поскольку после перехода полимера от рыхлой структуры к компактной новых порций раствора в полимер не поступает (рис. 7 б). Именно такие структурные перестройки и определяют возможность введения разнообразных модифицирующих добавок в полимеры, однородного их распределения по объему и удержания их в структуре волокна.

Принципиальное отличие рассматриваемого метода введения добавки в полимер от традиционного [14] состоит в следующем. Традиционный метод основан на самопроизвольном проникновении молекул модифици-

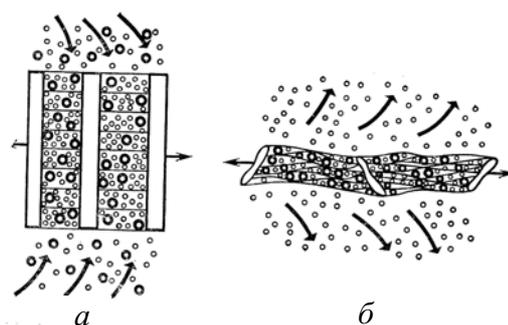


Рис. 7. Схема структурных перестроек, сопровождающих крейзинг стеклообразного полимера в двухкомпонентной ААС.

Стрелками показано направление массопереноса на разных стадиях растяжения: образование нанопористой структуры (а), коллапс крейза (б)

рующей добавки в структуру полимера путем диффузии. При крейзинге имеет место, по определению академика Русанова [15], «насильственное» нагнетание раствора модифицирующей добавки в ААС в непрерывно развивающуюся нанопористую структуру полимера. Неудивительно поэтому, что количество вводимой таким образом добавки может во много раз превысить концентрацию той же добавки, достигаемую при равновесном процессе сорбции из того же растворителя [4].

Изложенный выше материал позволяет рассматривать крейзинг как универсальный метод введения в полимеры модифицирующих добавок. Этот метод основан на принципиально других механизмах доставки и удержания в структуре полимера модифицирующей добавки, чем в традиционном методе сорбции. Введение добавки осуществляется не путем диффузии, а значительно более быстрым способом переноса вещества — путем вязкого течения. Для удержания (фиксации) добавки в структуре волокна не требуется наличия у полимера и низкомолекулярного компонента активных функциональных групп, способных взаимодействовать друг с другом. Фиксация в структуре полимера осуществляется путем механического захвата низкомолекулярного компонента из-за соизмеримости его молекулярных размеров с размерами пор в структуре полимера. Последнее обстоятельство практически неограниченно расширяет круг вводимых добавок. Например, путем крейзинга полимера в ААС можно эффективно окрашивать такой гидрофобный полимер как полипропилен (ПП) водорастворимыми кубовыми красителями.

Важная отличительная особенность создания композиций на основе крейзованных полимерных матриц заключается в том, что как мы уже отмечали, по существу крейзинг — это один из видов неупругой пластической деформации полимера. Такая деформация лежит в основе технологического приема, широко используемого при производстве полимерных волокон и пленок — ориентационного вытягивания полимеров. Естественно, что ввиду большой важности этого процесса, ориентационное вытягивание полимеров имеет совершенное технологическое оформление. В настоящее время в промышленности используется большое количество совершенных высокоскоростных машин,

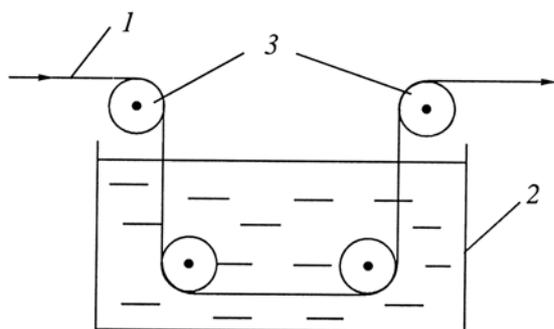


Рис. 8. Устройство узла для модификации полимерных волокон по механизму крейзинга, который может быть введен в установку для их ориентационного вытягивания:

1 — полимерная пленка или волокно; 2 — ванна, наполненная активной жидкой средой (возможно с растворенной добавкой); 3 — подающие и приемные валки

позволяющих осуществить ориентационное вытягивание пленок и волокон в непрерывном режиме. Модификация полимеров путем их крейзинга в жидких средах означает по существу совмещение стадии ориентационного вытягивания полимерных пленок и волокон с собственно введением модифицирующей добавки. Для этого необходимо проводить ориентационное вытягивание полимера в растворе модифицирующей добавки в ААС, включив в традиционную технологическую схему достаточно простое устройство, схематически изображенное на рис. 8.

В связи с изложенным выше делались неоднократные и успешные попытки [16, 17] осуществить крейзинг полимера в непрерывном режиме. Другими словами, существует принципиальная возможность получения нанокомпозигов в виде полимерных пленок и волокон, имеющих высокие механические показатели с одной стороны и разнообразные ценные свойства (электропроводность, негорючесть, электростатические характеристики и т.д.), придаваемые целевыми добавками, — с другой. Такие нанокомпозигов могут быть изготовлены с помощью существующего технологического оборудования, в непрерывном режиме, с высокими скоростями, характерными для современного производства полимерных пленок и волокон.

Следует отметить, что путем крейзинга удастся получить нанокомпозигов не только на основе добавок, которые могут быть прямо введены в пористую структуру крейза. Для прямого введения низкомолекулярного вещества в структуру крейза необходимо, чтобы оно было растворимо в ААС. Однако есть ряд веществ, которые нерастворимы в органических или водно-органических средах (металлы, оксиды, неорганические соли и т.д.). Существует метод непрямого введения добавок в структуру крейзов. Этот метод основан на введении в пористую структуру полимера неких прекурсоров с последующей их реакцией *in situ*, непосредственно в объеме полимера. Именно таким образом были получены высокодисперсные смеси полимеров с неорганическими солями [18], металлами [19], а также новые виды полимер-полимерных смесей [20].

В заключение данного раздела следует рассмотреть также и технологический аспект проблемы практиче-

ского использования крейзинга полимера в жидкой среде. Напомним, что крейзинг полимера является по существу разновидностью холодной или ориентационной вытяжки полимеров. Ориентационное вытягивание полимеров — один из важнейших технологических приемов, широко используемых в производстве синтетических волокон и пленок для придания им оптимальных механических и прочностных свойств. В связи с этим в настоящее время существует высокопроизводительное промышленное оборудование, позволяющее осуществлять ориентационное вытягивание полимерных пленок и волокон в непрерывном режиме. Важно отметить, что создание технологического оборудования для придания полимерным волокнам и пленкам пористости и введения в них разнообразных модифицирующих добавок путем их крейзинга можно создать посредством незначительной модификации уже существующего технологического оборудования для ориентационного вытягивания полимеров.

Основные преимущества крейзинга по сравнению с традиционными методами введения модифицирующих добавок в полимерные пленки и волокна заключаются в следующем.

1. Введение добавки в объем полимера осуществляется не путем диффузии, а путем вязкого течения раствора добавки по системе микроскопических пор, характерных для структуры крейза. Поскольку скорость транспорта при вязком течении значительно выше, чем при диффузии, скорость процесса модификации путем крейзинга достаточно высока для того чтобы осуществить *непрерывный*, высокоскоростной процесс введения низкомолекулярных добавок посредством вытяжки полимера в соответствующих жидких средах. Фактически при этом удается совместить процесс ориентационного вытягивания полимера с процессом введения модифицирующих добавок.

2. Для фиксации добавки в структуре волокна какое-либо сильное межмолекулярное взаимодействие между полимером и вводимой добавкой не является необходимым, поэтому ассортимент вводимых добавок расширяется неограниченно. В частности, так как процесс осуществляется при низких (комнатных) температурах, нет ограничений при введении термолабильных добавок, что также увеличивает их ассортимент.

3. Возможно введение в полимерные волокна любой комбинации модифицирующих добавок (например, антипирена и красителя и т.д.) за одну технологическую операцию.

О возможных путях повышения эффективности крейзинга

Итак, важнейшими стадиями крейзинга полимера в жидкой среде с прикладной точки зрения являются: стадия возникновения и роста крейзов и стадия коллапса его пористой структуры. Первая стадия связана с возникновением и развитием пористости. Эта стадия определяет не только общую пористость полимера, но и максимально возможное количество целевой добавки, которую можно «доставить» в его объем. Действительно, количество вводимой добавки зависит от объемной доли возникающих пор, поскольку развиваю-

щаяся пористость непрерывно заполняется раствором добавки в ААС. Вторая стадия — коллапс пористой структуры обеспечивает «захват» молекул добавки в пористую структуру полимера и ее прочное «запечатывание» в ней (см. рис. 7).

В то же время, стадия коллапса не только обеспечивает описанную выше функцию. Начало коллапса означает, что развитие пористой структуры (рост пористости) заканчивается. Как было показано выше (рис. 4) на этой стадии наблюдается даже уменьшение пористости, т.е. явление синерезиса. Очевидно, что количество вводимой добавки будет зависеть, в частности, от того, как долго по деформации не наступает указанная контракция (коллапс) пористой структуры. Другими словами, если коллапс происходит на относительно ранних стадиях деформации, то общая пористость, достигнутая полимером к этому моменту, будет невелика, а следовательно, и количество введенной добавки не будет высоким. Если же коллапс наступает при относительно высоких степенях деформации, то пористость полимера будет увеличиваться достаточно долго, и количество добавки, раствор которой заполняет пористую структуру полимера, будет большим. Очевидно, что чем большее количество целевой добавки может быть введено в полимер, тем эффективнее сам процесс модификации полимера.

Таким образом, эффективность крейзинга полимера в жидкой среде, зависящая от величины пористости, которую можно достичь в этом процессе, и соответственно от количества введенной добавки, в свою очередь зависит от двух конкурирующих процессов: развития пористости и от коллапса возникающей пористой структуры.

Можно ли как-то повлиять на соотношение указанных процессов, а следовательно, на эффективность крейзинга как универсального метода модификации полимеров? Очевидно, что это влияние должно состоять в возможно более далекой по деформации реализации стадии коллапса пористой структуры. Действительно, чем позже наступает стадия коллапса, тем большая величина пористости может быть достигнута полимером, а следовательно, и большее количество модифицирующей добавки может быть введено в полимер.

Возникает вопрос: от каких факторов зависит начало коллапса пористой структуры деформируемого в ААС полимера? Один из таких факторов легко может быть выявлен при измерении толщины пленки, деформируемой в ААС, поскольку, как было отмечено выше, коллапс пористой структуры сопровождается видимым даже на глаз уменьшением толщины (контракцией) деформируемого полимера. На рис. 9 представлена зависимость относительного изменения толщины образцов ПЭТФ от степени их вытяжки в ААС для пленок, имеющих различную исходную толщину [21]. Хорошо видно, что чем толще исходная пленка, тем позже при прочих равных условиях начинается коллапс и наоборот. В свою очередь, очевидно, что чем толще исходная пленка, тем большая пористость может быть в ней достигнута, поскольку начало коллапса означает, что новых порций ААС в полимер не поступает. Таким образом, чем толще исходная пленка, тем эффективнее крейзинг, потому, что при прочих равных условиях в полимере достигается большая

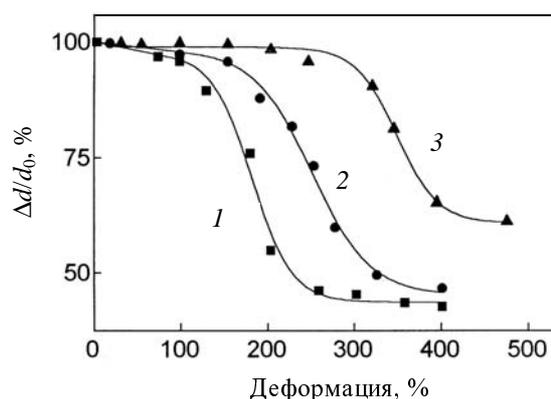


Рис. 9. Зависимость относительного изменения толщины образцов ПЭТФ от степени их растяжения в ААС:

толщина образцов 50 (1), 100 (2) и 300 мкм (3)

пористость, заполненная ААС или раствором целевой добавки в ААС. Очевидно, что чем больший объем окружающего раствора «доставляется» в полимер, тем большее количество добавки оказывается в результирующем продукте.

Прямое микроскопическое исследование позволяет понять механизм происходящих явлений. Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ двух толщин (50 и 300 мкм), деформированных в ААС в одинаковых условиях на 25 и 200% представлены на рис. 10. Хорошо видно, что в более толстой пленке зарождается и развивается существенно большее количество крейзов. Это обстоятельство имеет очень важные последствия. Коллапс пористой структуры крейза становится возможным только тогда, когда стенки крейза удаляются друг от друга на достаточно большое расстояние или, что то же, когда длина фибриллярных агрегатов, соединяющих их стенки, окажется достаточно большой. Увеличение длины фибрилл делает соотношение их длины к диаметру столь большим, что эти агрегаты макромолекул приобретают достаточную гибкость. Именно гибкость, то есть способность изменять свою форму, позволяет этим агрегатам «дотянуться» друг до друга, придти в контакт, скоагулировать и обеспечить общий коллапс пористой структуры. Очевидно, что чем меньше число крейзов, тем, при прочих равных условиях, будут длиннее фибриллярные агрегаты макромолекул и тем раньше начнется коллапс пористой структуры. Другими словами, чем больше уширился крейз, тем ближе он к коллапсу и наоборот.

Напомним, что при нагружении полимера в ААС в нем зарождается определенное количество крейзов, которые начинают свой рост в направлении нормальной оси приложенного напряжения (рис. 3). Как показано в работе [4], процесс зарождения продолжается до тех пор, пока в образце поддерживается достаточно высокое напряжение. Спад напряжения начинается тогда, когда часть крейзов прорастет через все поперечное сечение деформируемого полимера. Скорость роста крейзов практически не зависит от толщины образца, поэтому время их роста, очевидно, существенно больше

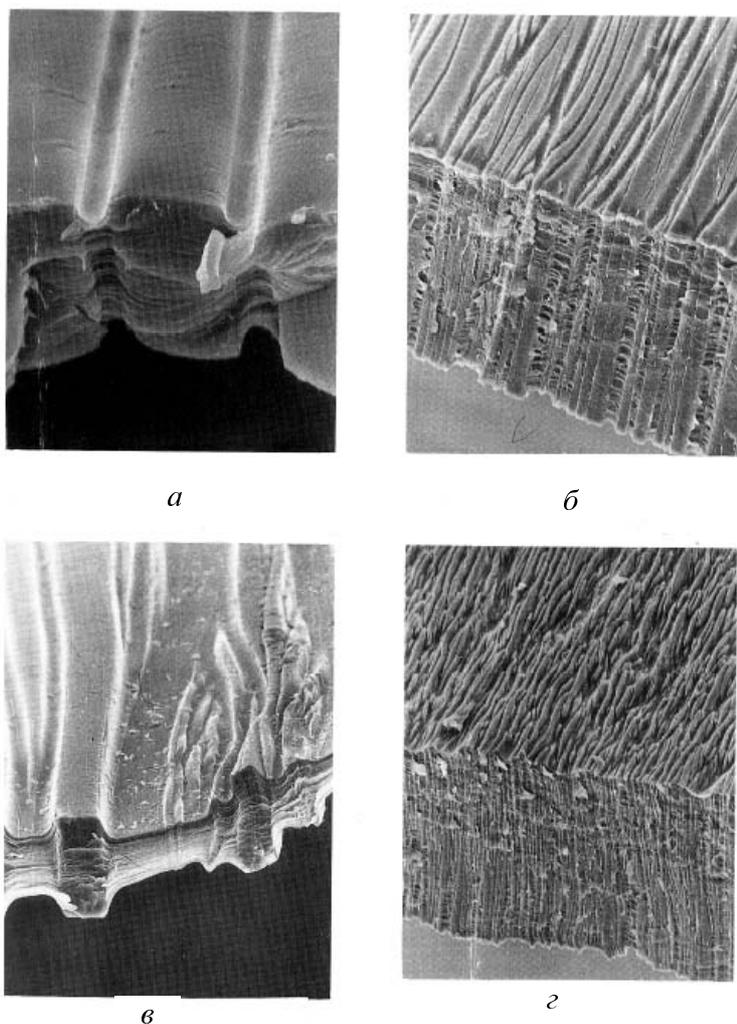


Рис. 10. Электронные микрофотографии крейзованных образцов ПЭТФ, толщиной 50 (а, в) и 300 мкм (б, г).

Деформация в ААС 25 (а, б) и 200% (в, г)

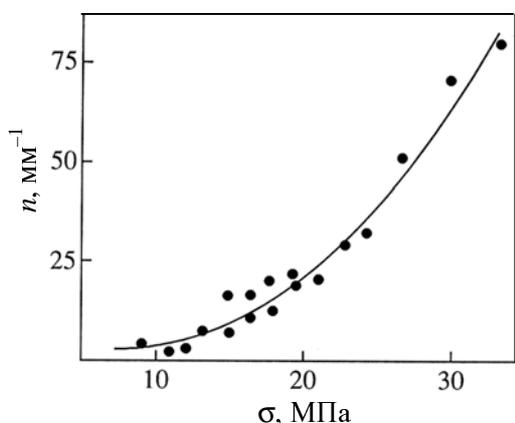


Рис. 11. Зависимость плотности возникающих крейзов (n) при растяжении ПЭТФ в n -пропаноле от величины постоянной нагрузки (σ)

в образцах большого сечения. Это означает, что в более толстом образце крейзы, при прочих равных условиях, пересекут поперечное сечение за значительно большее время, чем в тонком. Следовательно, более толстый образец будет находиться при высоком напряжении существенно дольше, чем тонкий. Поскольку механическое напряжение является единственной движущей силой зарождения крейзов, то чем большее время полимер находится при высоком напряжении, тем дольше будет происходить зарождение новых крейзов и больше их будет в результирующем полимере.

Итак, одним из факторов, влияющих на число зарождающихся крейзов, а следовательно и на эффективность крейзинга, являются геометрические особенности полимерного образца. Рассмотрим некоторые другие факторы, определяющие количество зарождающихся крейзов в полимере.

Как было отмечено выше [4], одним из таких факторов является длительность действия механического напряжения. Еще более сильное влияние на процесс зарождения крейзов оказывает абсолютная величина приложенного напряжения. Этот эффект легко выявляется в условиях действия постоянной нагрузки. На рис. 11 представлена зависимость плотности зарождающихся крейзов в образце ПЭТФ от величины постоянной нагрузки в n -пропаноле. Хорошо видно, что в этих условиях количество зарождающихся крейзов отчетливо связано с величиной приложенной нагрузки. Это понятно, поскольку зарождение крейзов происходит на неких концентраторах напряжения (дефектах), присутствующих на поверхности любого реального твердого тела [22]. Эти дефекты различаются по степени «опасности» с точки зрения зарождения локальных зон пластической деформации (крейзов). Чем выше напряжение, тем большее количество поверхностных дефектов инициирует зарождение новых крейзов.

Другим важнейшим фактором, определяющим процесс зарождения крейзов, а следовательно, и эффективность крейзинга, является способность активной жидкости понижать поверхностное натяжение полимера. На рис. 12 представлена зависимость плотности крейзов, возникающих в ПЭТФ, от концентрации водных растворов алифатических спиртов, в среде которых проводят нагружение полимера. В этом эксперименте напряжение во всех случаях поддерживали постоянным (23,3 МПа), а изменение числа возникающих крейзов обусловлено поверхностной активностью жидкой среды.

Механизм этого явления подробно рассмотрен в работах [22, 23]. В самом общем виде критические условия возникновения зародышевого крейза в концентраторе напряжения (дефекте) диаметром r определяется уравнением гриффитовского типа [23]:

$$\sigma^2 = 4E\gamma_{1,2}/r \quad (1)$$

где σ — напряжение в полимере, E — модуль его упругости, $\gamma_{1,2}$ — поверхностное натяжение на границе

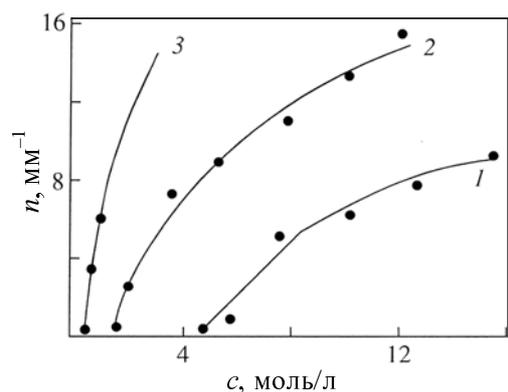


Рис. 12. Зависимость плотности крейзов в ПЭТФ при действии постоянной растягивающей нагрузки (23,3 МПа) от концентрации водных растворов этанола (1), *n*-пропанола (2) и *n*-бутанола (3)

полимер—среда. Из уравнения (1) следует, что поверхностный дефект становится неустойчивым и инициирует зарождение крейза, когда создаются критические условия, определяемые величиной приложенного напряжения, величиной поверхностного натяжения на границе полимер—среда и размерами критического зародыша.

Итак, для того, чтобы увеличить число крейзов, необходимо проводить процесс крейзинга (растяжение полимера в ААС) при максимально возможном напряжении. Это достигается путем регулирования скорости растяжения полимера. Действительно, число крейзов, образующихся при вытяжке полимерных пленок и волокон в физически активных жидких средах, возрастает с увеличением скорости растяжения, что связано с увеличением напряжения деформирования. В зависимости от скорости нагружения полимера или, что то же, уровня напряжения в нем число возникающих крейзов может колебаться от сотен или тысяч на 1 мм длины образца [21] до одного на весь образец [24].

Однако далеко не во всех случаях для вытяжки полимеров в жидкой среде с целью их модификации можно использовать высокие скорости растяжения. Максимально возможная скорость вытяжки лимитируется скоростью течения жидкости в активную зону деформации [25]. Для любой пары полимер—жидкая среда существует критическая скорость растяжения, выше которой крейзы не образуются и деформация полимера осуществляется через шейку, как это происходит при его вытяжке на воздухе. Указанное явление объясняется тем, что для эффективного крейзинга необходимо, чтобы ААС в достаточном количестве поступала в места активной деформации полимера (к вершинам растущих крейзов). Естественно, что чем выше вязкость физически активной жидкости, тем при меньших скоростях достигаются критические условия вытяжки, при которых подавляется крейзинг.

Все рассмотренные выше факторы определяются характеристическими свойствами системы полимер—

жидкая среда: геометрией образца, механическим напряжением, поверхностной активностью жидкой среды. В то же время, как было показано выше, количество возникающих крейзов связано с дефектностью поверхности нагружаемого полимера. Очевидно, что дефектность можно изменять, внося искусственные зародыши в поверхностный слой деформируемого полимера, и тем самым влиять на число возникающих крейзов. В связи с этим делались неоднократные попытки по созданию зародышевой поверхностной дефектности, от которой может зависеть число крейзов, возникающих в полимере при его деформировании в ААС.

Одним из таких приемов является так называемый метод предварительного зарождения крейзов [26]. Этот метод основан на хорошо известном явлении «сухого крейзинга». Дело в том, что при выдерживании полимера при достаточно высокой постоянной нагрузке (несколько ниже предела его текучести на воздухе) в течение ≥ 1 ч и более его поверхность покрывается огромным количеством так называемых сухих крейзов. Эти крейзы по структуре аналогичны крейзам, развивающимся в жидких средах (рис. 3). Однако, поскольку на воздухе скорость их роста чрезвычайно мала, эти крейзы прорастают в полимер на очень небольшую глубину (порядка нескольких микрон) и по существу образуют на его поверхности сообщество зародышевых микродефектов. Последующая деформация такого образца в ААС сопровождается зарождением и ростом огромного количества крейзов. Так, в работе [26] было показано, что использование приема предварительного зарождения в ПЭТФ позволяет увеличить число крейзов почти в 2 раза (от 450 до 800 mm^{-1}).

Приведенный выше прием действительно весьма эффективен с точки зрения регулирования числа зарождающихся крейзов. Однако он совершенно бесперспективен с технологической точки зрения. Действительно, трудно себе представить каким образом современные непрерывные, скоростные процессы формования и вытяжки полимерных волокон можно совместить со стадией выдерживания полимера в напряженном состоянии в течение нескольких часов для придания необходимой дефектности полимерной поверхности.

В этой связи нами была предпринята попытка разработки специального устройства, позволяющая эффективно зарожать большое число крейзов в условиях непрерывного вытягивания полимерных волокон и пленок. Смысл этой методики основан на том, что зарождение крейзов происходит в области малых деформаций (до и в области предела текучести полимера). Для эффективного зарождения крейзов необходимо перед стадией основного вытягивания полимера подвергнуть его небольшой деформации в ААС. Указанная цель достигается путем протягивания волокна вокруг круглого шаблона небольшого диаметра (рис. 13). При изгибании волокна в ААС его внешняя относительно шаблона поверхность будет испытывать деформацию растяжения, а внутренняя — сжатия. Предположим, что волокно диаметром d повторяет поверхность шаблона радиусом R на расстоянии угла φ . Тогда внешняя поверхность волокна подвергнется деформации растяжения

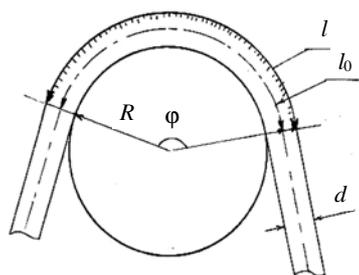


Рис. 13. Схематическое изображение отдельного узла, позволяющего зародить на поверхности полимера дополнительное количество крейзов

Пояснения в тексте

$\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, где $l_0 = (R + d/2)\varphi$; $l = (R + d)\varphi$. Отсюда искомая деформация:

$$\varepsilon = (l - l_0)/l_0 = d/(2R + d) \quad (2)$$

Зарождение крейзов происходит в условиях, когда полимер подвергнут деформации, соответствующей пределу текучести полимера. Например, у ПЭТФ предел текучести равен примерно 5–7%, у ПП — примерно 40%. Зная величину деформации, соответствующей пределу текучести полимера, и диаметр волокна, с помощью формулы (2) можно легко подобрать диаметр шаблона R таким образом, чтобы внешняя поверхность волокна была продеформирована на величину предела текучести. Путем многократного изгиба волокна в ААС с помощью устройства, схематически представленного на рис. 14, можно зародить на поверхности полимера необходимое число крейзов.

Рассмотрим, каким образом предварительное зарождение крейзов влияет на деформацию полимера в ААС. С этой целью ПЭТФ волокно в непрерывном режиме растягивали в ААС на 50% с помощью устройства, схема которого представлена на рис. 8. На

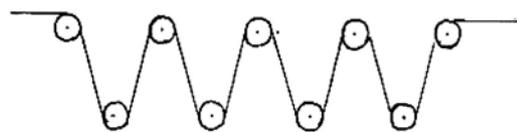


Рис. 14. Схема устройства, позволяющего проводить зарождение крейзов в условиях непрерывной вытяжки полимерного волокна (пленки)

рис. 15 *а* представлен внешний вид ПЭТФ, деформированного в указанных условиях. Хорошо видно, что несмотря на относительно малую степень вытяжки на волокне наблюдаются достаточно резкие сужения. Эти сужения обусловлены коллапсом пористой структуры полимера ввиду большого раскрытия отдельных крейзов. Указанный эффект обусловлен в первую очередь малым числом зародившихся крейзов, в связи с чем они раскрываются на достаточно большую величину. Очевидно, что коллапс пористой структуры в этих условиях ведет к уменьшению пористости и, следовательно, к уменьшению эффективности крейзинга. В то же время волокно (рис. 15 *б*), перед вытяжкой обработанное с помощью упомянутого выше (рис. 13, 14) устройства, на первый взгляд не содержит крейзов, поскольку не имеет участков с меньшим диаметром. Однако при больших увеличениях (рис. 15 *в*) хорошо видно, что это волокно содержит огромное количество крейзов, которые, однако, не достигли стадии коллапса, в связи с чем мы и не наблюдаем изменений диаметра волокна. Именно по причине большого числа крейзов не наблюдается коллапс пористой структуры полимера, хотя общая его деформация также как и в первом случае составляет 50%. Отсутствие коллапса, в свою очередь, означает, что обработка волокна с помощью описанного выше устройства, позволяет сохранить его высокую пористость до больших степеней удлинения. Приведенные здесь экспериментальные



Рис. 15. Электронные микрофотографии волокон ПЭТФ, растянутых в ААС на 50%:

а — волокно растянуто в ААС с помощью устройства, схематически представленного на рис. 8; *б, в* — волокно перед вытяжкой обработано с помощью устройства, схематически представленного на рис. 13 и 14

ЛИТЕРАТУРА

данные позволяют при прочих равных условиях в полтора раза увеличить пористость полимера, а следовательно, в полтора раза увеличить количество вводимой в полимер добавки.

Используемое устройство для зарождения крейзов в непрерывном режиме деформации позволяет существенно увеличить также и диапазон скоростей растяжения полимера в ААС. Прежде всего следует напомнить, что переход полимера в ориентированное состояние при крейзинге осуществляется одновременно во множестве зон (крейзов).

Количество зародившихся и развивающихся в образце крейзов, в свою очередь, определяет уровень напряжений в деформируемом полимере. Это так называемый «фактор множественности числа мест локализованной пластической деформации» [27]. Смысл этого фактора состоит в следующем. Если в локализованной зоне пластической деформации (крейзе) происходит переход полимера в ориентированное состояние, то скорость этого перехода будет при прочих равных условиях, зависеть от числа мест перехода (крейзов). Это означает, что при фиксированной скорости растяжения образца скорость превращения полимера в ориентированное состояние в каждом крейзе будет тем меньше, чем больше этих зон локализованного перехода в ориентированное состояние (крейзов). Выше было отмечено, что эффективность действия ААС зависит, в частности, от скорости растяжения полимера. При достаточно высоких степенях растяжения крейзинг может быть полностью подавлен, поскольку для его реализации необходимо, чтобы жидкость эффективно и в необходимом количестве проникала в места активной деформации полимера. При высоких скоростях деформации жидкость просто не успевает этого сделать и крейзинг подавляется. Увеличение числа крейзов приводит, как было отмечено выше, к снижению реальной скорости перехода полимера в ориентированное состояние и, следовательно, расширяет диапазон скорости растяжения полимера в среде, при которой деформация полимера осуществляется по механизму крейзинга.

Таким образом, подробное изучение механизма крейзинга полимеров в жидких средах открывает реальные пути создания универсального метода модификации полимеров, позволяющего получить практически неограниченный ассортимент новых видов полимерных материалов.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 04-03-08041) и Государственного контракта № 02.434.11.2005.

1. Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. Под ред. Е.Д. Шукина. М.: Наука, 1992.
2. Kamhour R.P. J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
3. Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
4. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers, Elsevier: Amsterdam, New-York, 1996, 410 p..
5. Волинский А.Л., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф. Ж. общей химии, 2002, т. 72, вып. 4, с. 575—590.
6. Волинский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Высокомолек. соед., 2002, т. 44, № 9, с. 1701.
7. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Пер. с англ. под ред. К.В. Чмутова. М.: Мир, 1970, 407 с.
8. Ярышева Л.М., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокомолек. соед. Б., 1993, т. 35, № 7, с. 913.
9. Волинский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2727.
10. Волинский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф. Там же, 1981, т. 23, № 4, с. 805.
11. Волинский А.Л., Козлова О.В., Бакеев Н.Ф. Там же, 1986, т. 28, № 10, с. 2230.
12. Волинский А.Л., Шелехин А.Б., Бекман И.Н., Бакеев Н.Ф. Там же, 1988, т. 30, № 8, с. 1731.
13. Ярышева Л.М., Карачевцева И.С., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Там же, 1995, т. 37, № 10, с. 1699.
14. Мельников Б.Н. Крашение волокон. Энциклопедия полимеров. Т. 1. Москва: Советская энциклопедия, 1972, с. 1135.
15. Русанов А.И. 3-я Межд. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». Автореф. докл. С.-Петербург, 2001, с. 16.
16. Патент США № 4 001 367, 1977.
17. Патент США № 5 516 473, 1996.
18. Волинский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. Высокомолек. соед. А., 1991, т. 33, № 2, с. 418.
19. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д. и др. Там же, 1992, т. 34, № 2, с. 133.
20. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Advances in Interpenetrating Polymer Networks. Eds. D. Klemperer, K.C. Frisch. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing, 1991, v. 3, p. 53—74.
21. Волинский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. Высокомолек. соед. А, 1989, т. 31, № 12, с. 2673.
22. Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М. и др. Там же, 1984, т. 26, № 10, с. 2192.
23. Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю. и др. Там же, 1989, т. 31, № 7, с. 1544.
24. Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 485.
25. Волинский А.Л., Алескерев А.Г., Кечекьян А.С. и др. Там же, 1977, т. 19, № 5, с. 301.
26. Миронова А.А. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 1994.
27. Волинский А.Л., Луковкин Г.М., Ярышева Л.М. и др. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2357.