ОБЗОРЫ

УДК 541.64:539.3

КРЕЙЗИНГ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 1993 г. Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 22.12.92 г.

Описаны основные закономерности классического локализованного и делокализованного крейзинга полимеров в физически-активных жидких средах как метода получения высокодисперсных пористых материалов. Рассмотрены основные стадии развития крейзов и оценен их вклад в образование пористой структуры. Представлены данные о фибриллярно-пористой структуре крейзов и основных подходах к ее регулированию.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы стремительно возрастает потребность в пористых полимерных материалах для решения разнообразных практических задач, связанных с использованием мембран, сорбентов и пористых матриц как основы для получения многокомпонентных систем. Это обстоятельство определяет интенсивный научный поиск как новых видов пористых материалов, так и новых способов их получения. Один из таких способов, заключающийся в холодной вытяжке полимеров в присутствии физически-активных жидких сред (**ФАС**) по механизму крейзинга, представляется весьма перспективным в связи с возможностью его использования для получения высокопористых материалов на основе широкого круга аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров [1 - 6].

В настоящем обзоре рассматриваются основные закономерности, характеризующие процесс развития деформации в ФАС, и подходы к созданию пористых материалов с регулируемой структурой пор.

Известно, что вытяжка полимеров на воздухе также может приводить к созданию пористых материалов за счет развития деформации по механизму крейзинга [5 - 7]. При этом крейзинг полимерных стекол при деформировании на воздухе интересует исследователей в большей степени как вид пластической деформации, особенно в связи с вопросами увеличения их ударной прочности. Практическое использование этого явления именно в целях создания пористой структуры широко известно лишь для кристаллических полимеров типа "hard-elastic" [8 - 12].

Преимущество использования жидких сред для получения пористых материалов при деформировании заключается прежде всего в том, что среда облегчает процесс крейзообразования и позволяет в значительной степени расширить спектр полимеров, в которых может быть создана пористая структура при вытяжке. В этом случае практически вся неупругая деформация полимера развивается по механизму крейзинга, т.е. наблюдается увеличение геометрических размеров растягиваемого полимера за счет роста микропустот, а вклад сдвиговой составляющей пренебрежимо мал. Жидкие среды различной природы по-разному влияют на параметры возникающей пористой структуры, и на базе одного полимера могут быть получены пористые материалы не только с различающимися размерами, но и с различной морфологией пор. И наконец, вытяжка полимеров в жидких средах представляет несомненный интерес для получения наполненных пористых матриц, в которых среда либо присутствует (если это необходимо), либо облегчает введение определенных добавок, придающих пористым материалам специфические свойства [3].

ОТДЕЛЬНЫЕ СТАДИИ РАЗВИТИЯ КРЕЙЗОВ

Чтобы понять перспективы использования холодной вытяжки полимеров в жидких средах по механизму крейзинга для создания пористых материалов, рассмотрим явление крейзинга в общем виде. В определенных условиях нагружение стеклообразных и кристаллических полимеров приводит к возникновению особых зон пластически деформированного полимера – крейзов. Структура этих зон в настоящее время всесторонне исследована и по крайней мере на первых этапах нагружения полимера может быть представлена в виде чередования микропустот, разделяющих в пространстве фибриллярные агрегаты ориентированных макромолекул. Размер пустот и фибрилл в крейзах составляет 2 - 20 нм, что позволяет говорить о высоком уровне диспергирования полимера при деформировании по механизму крейзинга.

Процесс развития деформации при крейзинге можно условно разбить на несколько стадий и

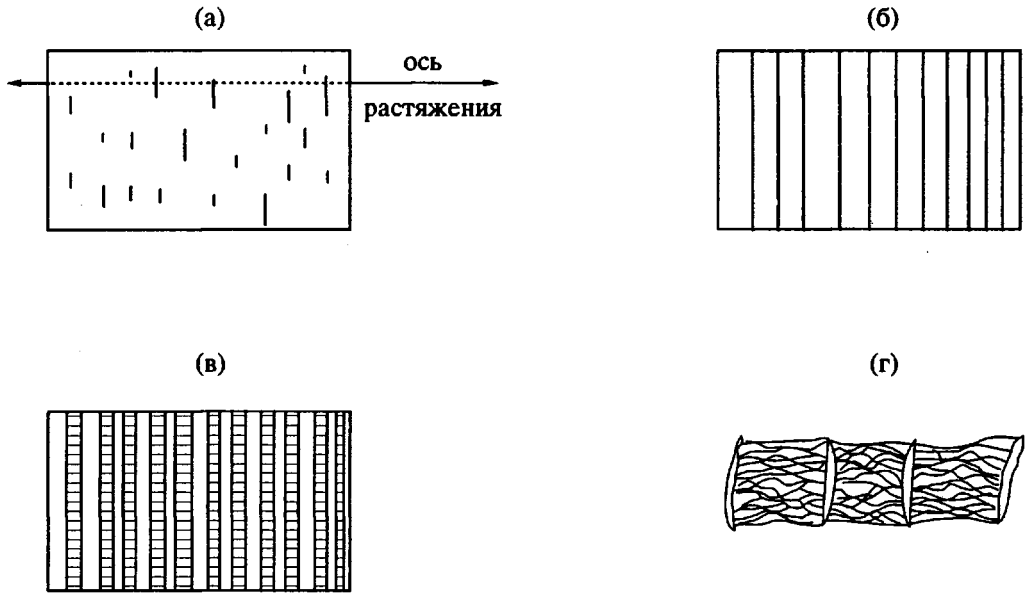

Рис. 1. *Схема, иллюстрирующая отдельные стадии развития крейзов при вытяжке полимеров в физически-активных средах.*

оценить вклад каждой из них в формирование пористой структуры в полимере (рис. 1). Однако, хотя для понимания крейзинга необходимо, как нам представляется, начать с рассмотрения отдельных стадий развития крейзов, не следует забывать, что выделить эти стадии в чистом виде трудно, так как экспериментальные результаты отражают суммарное их влияние.

Первая стадия – зарождение крейзов. Установлено, что этот процесс носит локально-критический характер и связан с потерей устойчивости дефектов реального полимера [5, 13 - 17]. При этом роль дефектов могут выполнять неровности рельефа поверхности и разнообразные механические примеси. Эти дефекты различаются по степени опасности, поэтому число срабатывающих дефектов, определяющее плотность возникающих крейзов, можно регулировать, изменяя условия нагружения полимера. Анализ зависимости плотности возникающих крейзов от условий деформирования в жидкой среде показал, что подходящим критерием для предсказания этой величины является широко известный из механики твердых тел критерий Гриффита, определяющий критическое напряжение σ потери устойчивости микродефектов определенного размера r

$$\sigma^2 \sim \frac{4E\gamma}{r},$$

где E – модуль упругости полимера, γ – удельная поверхностная энергия полимера на границе со средой.

Согласно данному критерию, возрастание напряжения вытяжки полимера и снижение его поверхностной энергии приводят к срабатыванию микродефектов все меньшего размера, т.е. все большее число их оказывается включенным в деформацию, а значит, и плотность возникающих в образце крейзов увеличивается. Важным обстоятельством является тот факт, что число рождающихся крейзов можно регулировать, изменяя дефектность исходного полимера или осуществляя предварительное зарождение большого числа крейзов в более жестких условиях деформирования.

Итак, стадия зарождения крейзов является важной для формирования пористой структуры в деформированном полимере, так как именно на этой стадии можно регулировать плотность крейзов, что в конечном счете определяет такую технологическую характеристику, как однородность распределения пор в пористых материалах.

Вторая стадия – рост крейзов в направлении, перпендикулярном оси вытяжки. Эта стадия длится до тех пор, пока отдельные крейзы или их ансамбль не прорастут через все поперечное сечение образца. Определяющими факторами, влияющими на величину линейной скорости роста крейзов, являются скорость гидродинамического транспорта жидкости в локальную зону деформации и эффективность адсорбционного взаимодействия со вновь образующейся поверхностью в случае адсорбционно-активных сред или эффективность локальной пластификации полимера в активной зоне деформации в случае жидкостей, в которых полимер способен набухать [3, 13, 17 - 19].

Стадия линейной скорости роста крейзов контролирует кинетические условия реализации самого процесса деформации полимера в жидкой среде по механизму крейзинга. Для развития крейзов растяжение должно осуществляться в таких условиях, чтобы среда успевала проникнуть в локальную зону деформации в вершине крейза. Отсюда следует, что критическими параметрами развития крейзов и реализации пористой структуры в деформированном полимере являются скорость вытяжки, масштабный фактор образцов (особенно их толщина) и коэффициент гидродинамического сопротивления образующейся фибриллярно-пористой структуры крейза течению жидкости. Последний параметр в свою очередь определяется пористой структурой крейза и вязкостью среды, в которой осуществляется вытяжка. Следует заметить, что стадия линейного роста крейзов не только определяет кинетические условия развития крейзов. Именно на этой стадии происходит формирование фибриллярно-пористой структуры крейза определенного размера.

Третья стадия развития крейзов – их уширение в направлении, параллельном оси вытяжки. Она является наиболее важной с точки зрения получения материалов с высокой пористостью. Основные параметры, влияющие на скорость уширения крейзов в зависимости от условий деформирования, остаются теми же, что и для линейной скорости роста крейзов [20]. При рассмотрении этой стадии основное внимание уделяется механизму вытяжки фибрилл в крейзах [3, 5, 18]. В зависимости от природы среды (адсорбционно-активные среды или жидкости, оказывающие пластифицирующее влияние на полимер) может быть реализован либо механизм поверхностной вытяжки фибрилл, либо механизм ползучести, что предусматривает и различный характер эволюции фибриллярно-пористой структуры в процессе вытяжки [21, 22].

И наконец, четвертая стадия, наблюдаемая при еще более высоких степенях растяжения, – коллапс фибриллярно-пористой структуры крейзов. На этой стадии происходит сужение образца с одновременным ориентационным вытягиванием фибрилл в крейзах. В структурном плане данная стадия изучена в меньшей степени в связи с проблемой создания пористых материалов, что, очевидно, связано с резким уменьшением пористости образца. По сути дела, эта стадия ограничивает по степени вытяжки область реализации пористой структуры в деформированном полимере. Однако она может оказаться и полезной, если мы используем пористую матрицу для получения многокомпонентных систем и в конечном счете ставим перед собой задачу перейти к монолитному образцу.

В заключение рассмотрения общей картины крейзинга следует остановиться на определенном статистическом характере развития крейзов. Хотя рост и уширение отдельных крейзов для одного образца осуществляется с постоянной скоростью, указанные величины более чем на несколько порядков меняются от крейза к крейзу [13, 17, 20, 23]. Физической основой такого развития крейзов является распределение существующих в полимере дефектов по концентрации напряжения и термофлуктуационный характер их дальнейшего развития. Это приводит к тому, что срабатывание дефектов, а следовательно, и зарождение крейзов, происходит в разное время. Кинетика развития крейзов взаимосвязана с их структурой, и факт существования крейзов, развивающихся с различными скоростями, означает, что и структура отдельных крейзов отличается.

Это подтверждается данными о распределении полимера в локальных зонах деформации по величине естественной степени вытяжки, которая в свою очередь характеризует объемную концентрацию фибрилл в крейзах [24]. О наличии распределения пор по размерам свидетельствуют и данные работы [25], в которой проведен анализ температур кристаллизации низкомолекулярных веществ, предварительно введенных в пористую структуру крейзов.

Таким образом, в образце, полученном при вытяжке полимера в ФАС по механизму крейзинга, одновременно могут присутствовать крейзы, находящиеся на разных стадиях развития, развивающиеся с различными скоростями и отличающиеся по параметрам фибриллярно-пористой структуры.

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ КРЕЙЗОВ

Для определения области практического использования полимеров, подвергнутых крейзингу, необходимо рассмотреть основные представления о фибриллярно-пористой структуре крейзов и возможностях ее целенаправленного регулирования.

Фундаментальные представления о структуре крейзов сложились, главным образом, в результате прямых электронно-микроскопических исследований, хотя этот метод и не применим для изучения "нативной" структуры крейзов, возникающих при деформировании полимеров в жидких средах, и может быть использован лишь для анализа образцов, из которых удалена среда [3, 26].

Внутренняя структура крейза, как видно на электронно-микроскопической фотографии скола пленки, приготовленного параллельно оси вытяжки, состоит из пустот и фибрилл, соединяющих противоположные стенки крейзов (рис. 2б). Предварительная сушка деформированного в среде полимера перед проведением электронно-микроскопических исследований приводит к коагуляции фибрилл как в объеме крейза,

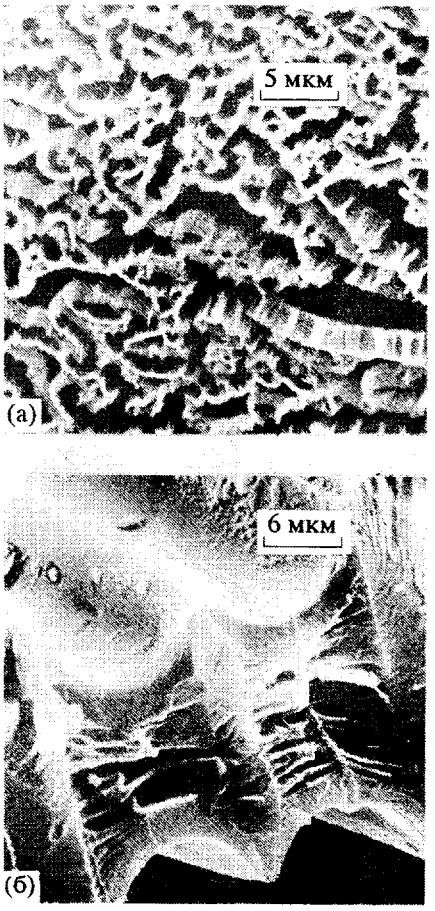

Рис. 2. *Электронные микрофотографии сколов образцов ПЭТФ, деформированных в среде н-пропанола, а – скол, перпендикулярный оси вытяжки, б – скол, параллельный оси вытяжки.*

так и на поверхности. Причем в объеме крейза коагуляция сопровождается увеличением размера пор, которые остаются, однако, взаимосвязанными, что наглядно видно на микрофотографии скола, полученного перпендикулярно оси вытяжки (рис. 2а). И наоборот, на поверхности крейза образуется тонкий монолитный слой толщиной 1 - 2 мкм, изолирующий внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства.

Такие пористые материалы по своей структуре близки асимметричным мембранам и могут быть использованы в процессах газового разделения [27, 28]. При проникновении жидкости или газа через подобную пористую структуру пенетрант должен преодолеть лишь два препятствия – пленки слипшихся фибрилл на поверхности крейзов с двух сторон мембраны. В объеме же крейза пенетрант движется свободно через систему взаимосвязанных пустот, поскольку здесь коагуляция фибрилл происходит без образования слипшихся протяженных слоев.

Если для практических целей, наоборот, необходимо иметь открытопористую структуру, можно воспользоваться специальными приемами по стабилизации структуры пор или разрушению поверхностного слоя [29]. Стабилизации открытопористой структуры способствуют кристаллизация деформированного полимера под действием отжига или соответствующих растворителей, фиксация размеров образцов в момент удаления среды, а также, очевидно, приемы по последовательной замене жидкой среды, используемые в мембранной практике. Таким образом, структура сухих пористых материалов, полученных вытяжкой полимеров в жидких средах, в значительной степени зависит от условий удаления среды и способов ее стабилизации.

Основными характеристиками пористых материалов являются величина пористости и размер пор. Чтобы оценить возможность крейзинга как метода, позволяющего создать регулируемую пористую структуру в деформированном полимере, необходимо рассмотреть основные факторы, определяющие параметры "нативной" структуры получаемых материалов.

Одним из таких факторов является природа исходного полимера, подвергаемого деформированию в жидкой среде. Все полимеры в зависимости от их химической природы имеют свою, так называемую естественную степень вытяжки, которая определяет максимально достижимую для данного полимера величину пористости и концентрацию фибриллизованного полимера в крейзах. Действительно, если деформирование полимеров в физически активных средах осуществляется по механизму поверхностной вытяжки фибрилл, то степень заполнения пористого материала в крейзах фибриллами определяется величиной его естественной степени вытяжки согласно известному уравнению [5]

$$V_ф = 1/\lambda,$$

где $V_ф$ – объемная доля фибрилл в крейзе, λ – естественная степень вытяжки полимера.

Для достижения высоких значений пористости в деформируемом полимере лучше использовать полимеры, имеющие более высокие значения естественной степени вытяжки.

Величина максимальной пористости ограничена протеканием коагуляционных процессов высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры крейзов; этот процесс интенсивно развивается в области деформаций, близких к естественной степени вытяжки полимера. Так, при деформировании ПЭТФ теоретически рассчитанная кривая зависимости величины пористости от деформации представлена на рис. 3 (кривая 1). Расчет проводили по уравнению

$$W = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 100} 100,$$

где W – пористость деформированного образца (%), ε – величина относительной деформации.

Реально измеряемая величина пористости вследствие протекания коагуляционных процессов уменьшается по сравнению с предсказываемыми уравнением значениями, как это видно из рис. 3 (кривая 2). Итак, величина пористости, возникающей при вытяжке полимеров в жидких средах по механизму крейзинга, определяется величиной деформации, природой полимера и ограничена возможными структурными перестройками высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры крейзов.

Подходы к созданию пористых материалов с регулируемым размером пор и фибрилл основаны на представлениях о развитии фибриллярно-пористой структуры в крейзах по механизму нестабильного мениска [3, 19, 30]. И хотя данная теория обладает некоторыми недостатками, и существуют другие модели для объяснения развития крейзов [13, 31 - 33], предсказываемое ею постоянство произведения напряжения вытяжки σ на величину, определяющую расстояние между центрами фибрилл в крейзах или диаметр фибрилл D_ϕ (σD_ϕ = const), экспериментально подтверждено многими примерами, в том числе и при вытяжке полимеров и их смесей в жидких средах.

Снижение уровня напряжения, реализуемого в полимере при более высоких температурах вытяжки, или использование сред, в меньшей степени снижающих поверхностную энергию полимера, приводит к увеличению диаметра фибрилл и связанного с ним диаметра пустот в крейзах [34 - 36].

Итак, изменяя скорость растяжения, напряжение и температуру вытяжки, природу жидкой среды, можно в широких пределах регулировать параметры пористой структуры получаемых материалов на основе одного и того же полимера.

Несколько неожиданным оказался тот факт, что параметры пористой структуры крейзов, возникающих при деформировании ПЭТФ в жидких средах, мало меняются в экспериментах с изменяющейся скоростью вытяжки. Объяснения этому факту могут быть даны с учетом сложившихся на сегодняшний день представлений о материале крейза как о термодинамически нестабильной коллоидной системе, способной во времени к структурным перестройкам, поскольку фибриллы в крейзах обладают значительной гибкостью [37].

При исследованиях структуры крейзов, возникающих в результате деформирования полимеров в присутствии жидких сред, методами рентгеновского или нейтронного рассеяния исходят из модели строения крейзов, в которой фибриллы представлены как жесткие стержни, соединяющие противоположные стенки крейзов. Такая модель строения крейзов является идеализированной, и ею можно воспользоваться лишь при

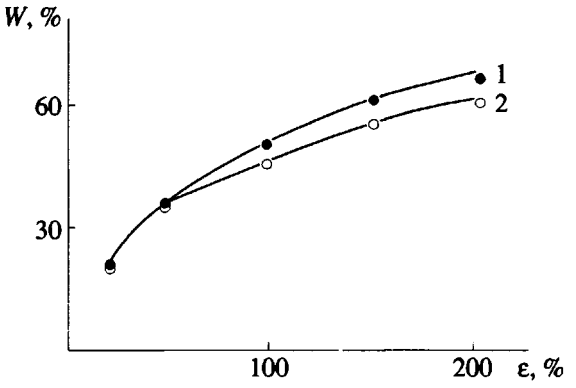

Рис. 3. *Зависимость пористости полимеров, деформированных в физически-активных средах от степени вытяжки. 1 – Теоретическая кривая, 2 – экспериментально определенная зависимость для ПЭТФ, деформированного в н-гексаноле.*

небольших степенях вытяжки полимера. Для описания структуры крейзов в области больших деформаций или тем более в условиях релаксации напряжения и частичной или полной усадки деформированных полимеров представление о фибриллах как о жестких стержнях становится неприменимым.

Более реальной представляется структура типа фибриллизованной пены или, другими словами, структура крейзов, в которой тонкие фибриллы переплетаются [37]. Подобная структура более сопоставима с описанной выше структурой крейзов в условиях полного удаления среды. Присутствие среды качественно не изменяет строение крейзов, обеспечивая лишь более высокий уровень дисперсности структуры.

Дело в том, что фибриллярные агрегаты макромолекул, характерные для структуры крейзов, имеют типичные коллоидные размеры (2 - 10 нм). В то же время фибриллы резко асимметричны, поскольку их длина, равная ширине крейза, может достигать многих микрон и даже долей миллиметра. Следовательно, такие образования должны обладать высокой гибкостью и способностью участвовать в тепловом броуновском движении. Все это обеспечивает высокую лабильность таких своеобразных коллоидных систем и их способность к самопроизвольным структурным перестройкам [3, 37]. На сегодняшний день нет четких представлений о том, возникает ли в крейзах структура типа переплетенных волокон сразу при вытяжке в ААС или ее формирование с точки зрения завязывания контактов между фибриллами происходит впоследствии.

Поскольку одним из параметров, регулирующих структуру высокодисперсного материала крейзов, является межфазная поверхностная энергия, возникает еще одна необычная возмож-

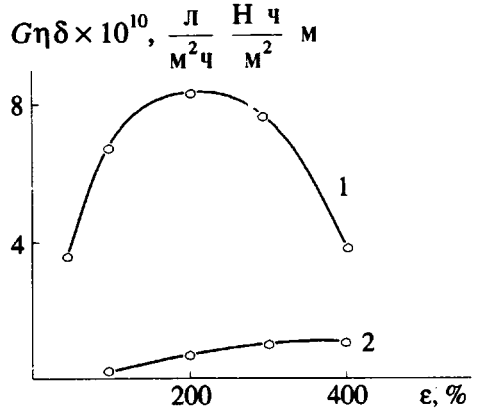

Рис. 4. *Зависимость приведенной проницаемости н-пропанола (1) и гептана (2) через пленки ПП от степени вытяжки в этих же средах. η – Вязкость жидкости, σ – толщина пленки.*

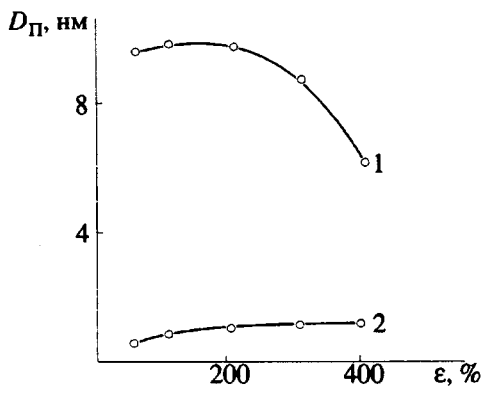

Рис. 5. *Зависимость среднего эффективного диаметра пустот в крейзах ПП, деформированного в н-пропаноле (1) и гептане (2) от степени вытяжки.*

ность изменения структуры пористых материалов за счет замены ФАС как в процессе деформирования, так и при последующем перенесении мембраны из одной среды в другую. Так, при замене *н*-гексанола на этанол, в меньшей степени снижающего поверхностную энергию ПЭТФ, эффективный радиус пор при прочих равных условиях деформирования увеличивается с 2.7 до 3.5 нм. Другими словами, среда, в большей степени снижающая межфазную поверхностную энергию полимера, обеспечивает и более высокую степень дисперсности структуры крейза.

Еще одним важным фактором, определяющим структуру получаемых при вытяжке пористых материалов, является величина деформации полимера.Так, на рис. 4 и 5 (кривые 1) представлены типичные зависимости проницаемости G и диаметра пустот в крейзах $D_п$, полученные при деформировании ПП в адсорбционно-активной среде (*н*-пропаноле), от степени вытяжки. Хорошо видно, что кривая, описывающая зависимость проницаемости от степени вытяжки, имеет экстремальный характер, и максимальные значения G и $D_п$ наблюдаются в области 200% удлинения. Диаметр пустот в крейзах не меняется в области малых деформаций, что согласуется с представлениями о механизме поверхностной вытяжки фибрилл в крейзах и уменьшается в области деформаций, превышающих 200%.

Подобная зависимость может быть объяснена, исходя из анализа изменений пористой структуры полимера в крейзах при вытяжке в ФАС. С одной стороны, по мере увеличения степени вытяжки происходит непрерывный переход исходного материала в ориентированное и высокодисперсное состояние внутри крейзов. Этот переход осуществляется по механизму поверхностной вытяжки за счет перетекания недеформированного полимера в крейзы и приводит к увеличению пористости материала, что обеспечивает возрастание проницаемости. С другой стороны, фибриллизованный высокодисперсный материал в крейзах является термодинамически неустойчивой коллоидной системой, стремящейся уменьшить межфазную поверхностную энергию. Кроме того, с увеличением деформации возрастает длина отдельных фибрилл, что обеспечивает их большую гибкость и позволяет материалу перейти в новое термодинамически устойчивое состояние. В условиях растяжения этот переход возможен только при слипании соседних фибрилл друг с другом, т.е. их коагуляции.

До сих пор мы рассматривали структурные перестройки в крейзах в условиях, когда они находятся под напряжением. Полная релаксация напряжения даже в присутствии ФАС приводит к значительной обратимости деформации и уменьшению пористости образцов. При этом возможны структурные перестройки в крейзах, обусловленные не только слипанием фибрилл боковыми поверхностями, но и их сворачиванием. Деформированные материалы, в которых произошла усадка, сохраняют пористую структуру в присутствии ФАС, однако их пористость и проницаемость в несколько раз ниже [3].

Итак, при реализации классического локализованного крейзинга микропоры сгруппированы в прямолинейных каналах – крейзах. Основными факторами, определяющими структуру крейзов, являются природа полимера, свойства активной жидкости, а также условия нагружения и релаксации полученного пористого материала. Все это позволяет в достаточно широких пределах регулировать параметры пористой структуры, возникающей в полимере при вытяжке в ФАС.

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КЛАССИЧЕСКОМ ЛОКАЛИЗОВАННОМ И ДЕЛОКАЛИЗОВАННОМ КРЕЙЗИНГЕ

Наибольшее число работ по деформированию полимеров в ФАС относится к проявлению классического, или локализованного крейзинга, рассмотренного выше. Характерной чертой этого вида крейзинга, как уже было отмечено, является то, что зарождение крейзов осуществляется на дефектах, присутствующих в полимере и возникающих при его синтезе и формовании. Развитие крейзов происходит через все поперечное сечение деформируемого образца в направлении, перпендикулярном оси вытяжки, и предусматривает наличие стадии их линейного роста и стадии уширения. Деформирование полимеров по этому типу крейзинга может быть охарактеризовано определенной плотностью крейзов, и для увеличения числа крейзов можно воспользоваться приемами по их дополнительному зарождению за счет придания большей дефектности исходным материалам.

Важным является то обстоятельство, что для данного вида крейзинга характерно сосуществование диспергированного (крейзованного) материала и незатронутого пластической деформацией части исходного материала. Соотношение между указанными частями полимера регулируется величиной деформации, как это имеет место при растяжении полимера на воздухе с образованием шейки.

В то же время наряду с локализованным крейзингом известен еще один вид проявления кавитационной пластичности полимера, также сопровождающийся интенсивным развитием микропустот и называемый в отличие от классического локализованного крейзинга делокализованным крейзингом [38]. Главной особенностью данного вида крейзинга, проявляющегося, как правило, для кристаллических полимеров, является то, что в этом случае не удается выделить отдельные крейзы и проследить за их эволюцией в процессе вытяжки. Развитие пористости на макроуровне делокализовано по всему объему образца и сосредоточено главным образом в аморфных прослойках полимера, которые в первую очередь вовлекаются в процесс деформации.

Поскольку аморфная фаза в кристаллических полимерах, имеющих невысокую степень кристалличности, является непрерывной фазой, то и развивающаяся в ней пористость оказывается делокализованной по всему объему образца. В работе [38] сформулированы основные условия, способствующие реализации делокализованного крейзинга при растяжении полимеров в жидких средах. Главным условием является глубокое различие в свойствах кристаллической и аморфной фаз исходного полимера. Например, если аморфная составляющая полимера находится в стеклообразном состоянии, то при растяжении в жидкой среде реализуется классический крейзинг, поскольку свойства кристаллической и аморфной (стеклообразной) фаз близки. Если же тем или иным образом аморфную фазу полимера перевести в каучукоподобное состояние, то различие в свойствах кристаллической и аморфной фаз становится достаточным для реализации делокализованного крейзинга. Этот принцип имеет универсальный характер, и к настоящему времени два вида крейзинга были реализованы для таких полимеров, как ПП, ПВХ, ПА-6, ПЭТФ [38, 39].

Указанный вид крейзинга является еще одной возможностью получения широкого круга полимерных пористых материалов. Хотя точная морфология пор в случае делокализованного крейзинга остается пока неясной, сам факт развития пористости и проницаемости жидкости через такие материалы не вызывает сомнений. Переход от одного вида крейзинга к другому можно рассматривать как новый метод модификации структуры и свойств пористых материалов, получаемых вытяжкой полимерных пленок и волокон в жидких средах. Одной из особенностей делокализованного крейзинга является, в частности, то, что структура крейзов в данном случае определяется не только перечисленными выше условиями деформирования, но и морфологическими особенностями исходного полимера. Например, на основе одного и того же полимера, изотактического ПП, в зависимости от его исходной структуры, регулируемой предшествующей термообработкой или пластификацией, можно получить пористые полимерные материалы как по механизму классического локализованного, так и делокализованного крейзинга [40].

Характерно, что переход от классического крейзинга к делокализованному, реализуемый на одном и том же полимере, сопровождается значительным уменьшением диаметра пор и фибрилл, т.е. степень диспергирования полимера выше в условиях проявления делокализованного крейзинга [38].

Особенностью развития пористости в полимерах по механизму делокализованного крейзинга является отсутствие коллапса пористой структуры вплоть до больших деформаций. Эволюция пористой структуры крейзов от степени вытяжки для полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах по механизму классического крейзинга, рассмотрена ранее и данные приведены на рис. 4 и 5. Иначе выглядят зависимости проницаемости и параметров пористой структуры от степени вытяжки для делокализованного крейзинга (рис. 4 и 5, кривые 2). Заметим, что оба механизма деформации были реализованы на одном полимере – ПП, только в случае классического локализованного крейзинга вытяжку проводили в адсорбционно-активной среде (*н*-пропаноле), в то время как для делокализован-

ного крейзинга использовали жидкость, в которой ПП набухает в значительной степени (гептан).

При развитии деформации по механизму делокализованного крейзинга с увеличением степени вытяжки полимера вплоть до 400% проницаемость жидкости через такие материалы, а также структурные параметры крейзов постоянно увеличиваются, что свидетельствует о принципиально иной картине структурных перестроек полимера. Поскольку при делокализованном крейзинге в вытяжку вовлечены практически все аморфные прослойки полимера, резко возрастает число зон, в которых осуществляется пластическая деформация. Это значит, что длина фибрилл в крейзах, а следовательно, и фактор асимметрии формы, характеризующий отношение длины фибрилл к их диаметру, значительно меньше по величине. Подобные фибриллы, очевидно, не способны к проявлению гибкости, наблюдаемой для случая классического локализованного крейзинга, что и выражается в отсутствие коллапса пористой структуры вплоть до высоких степеней вытяжки.

Таким образом, пористая структура полимера, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, характеризуется однородным распределением пор по всему объему деформированного образца, более высокой степенью дисперсности и отсутствием коллапса даже при высоких степенях вытяжки.

Итак, можно заключить, что холодная вытяжка полимеров в жидких средах является универсальным способом получения пористых полимерных материалов, основанным на фундаментальной способности полимеров к крейзингу. Метод получения таких материалов достаточно универсален и прост. Параметры пористой структуры и производительность получающихся при вытяжке мембран можно регулировать в широких пределах, что делает их перспективными для решения широкого круга практических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kambour R.P.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. *Манин В.Н., Громов А.Н.* Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980.
3. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
4. *Кондратов А.П., Громов А.Н., Манин В.Н.* Капсулирование в полимерных пленках. М.: Химия, 1990.
5. *Kramer E.J.* // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
6. *Passaglia E.* // J. Phys. Chem. Solid. 1987. V. 48. No. 11. P. 1075.
7. *Нарисава И.* Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.
8. *Cannon S.L., McKenna G.B., Statton W.O.* // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1976. V.11. P. 209.
9. *Sprague B.S.* // J. Macromol. Sci., Phys. 1973. V. 8. No. 1/2. P. 157.
10. *Du Q., Wang L.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. No. 3. P. 581.
11. *Перепечкин Л.П.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 959.
12. *Андреев В.Г., Гойхман А.Ш., Будницкий Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1662.
13. *Луковкин Г.М.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ, 1986.
14. *Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 189.
15. *Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1544.
16. *Луковкин Г.М., Пазухина Л.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2193.
17. *Пазухина Л.Ю.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983.
18. *Kramer E.J.* // Developments in Polymer Fracture / Ed. by Andrews E.H. London: Appl. Sci. 1979. Ch. 3. P. 55.
19. *Brown H.R.* // J.Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 27. N. 6. P. 1273.
20. *Волынский А.Л., Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф.* Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 119.
21. *Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Занегин В.Д., Козлов П.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2186.
22. *Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Гальперина Н.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 887.
23. *Ярышева Л.М., Пазухина Л.Ю., Кабанов Н.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 388.
24. *Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 404.
25. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1456.
26. *Волынский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 694.
27. *Синевич Е.А., Аржаков М.С., Крыкин М.А., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 969.
28. *Волынский А.Л., Шелехин А.Б., Бекман И.Н., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1731.
29. *Волынский А.Л., Козлова О.В., Соснова Т.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 915.
30. *Argon A.S., Salama M.M.* // Phyl. Mag., 1977. V. 36. No. 5. P. 1217.
31. *Kausch H.H.* // Mater. Forum. 1988. V. 11. P. 71.

32. *Donth E., Michler G.H.*// Colloid Polym. Sci. 1989. V. 267. No. 7. P. 557.

33. *Michler G.H.* // Colloid Polum. Sci. 1986. V. 264. No. 7. P. 522.

34. *Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Ермушева С.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2547.

35. *Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 828.

36. *Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 715.

37. *Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 61.

38. *Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.

39. *Волынский А.Л., Белов Ю.С., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 368.

40. *Шматок Е.А., Калинина С.В., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1282.

Environmental Crazing as a Method of Preparation of Porous Materials

L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia

Abstract – General features of classical localized and delocalized crazing of polymers in physically-active liquid environments are described from the viewpoint of the preparation of highly-dispersed porous materials. Principal stages of environmental crazing are considered, and their role in the development of porous structure is discussed. The data on parameters of fine fibrillar-porous structure of crazes are presented, and main approaches to their purposeful variation are advanced.