

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541.64:539.3

ЭФФЕКТ “ПАМЯТИ” В ПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

© 2021 г. А. О. Роевко^{а,*}, Е. С. Трофимчук^б, А. В. Ефимов^б, Г. А. Армеев^б,
Н. И. Никонорова^б, А. Ю. Николаев^с, А. Л. Волинский^б

^а Государственный университет “Дубна”

141982 Дубна, Университетская ул., 19, корп. 1, Россия

^б Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы, 1, Россия

^с 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 CO₂ 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 CO₂ 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; $M_w = 200 \times 10^3$, $T_{пл} = 130^\circ\text{C}$, 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 $45 \times 45 \text{ мм}$ 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 $\epsilon = 50\text{--}200\%$. 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 отно-

сительной 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 $6 \times 20 \text{ мм}$ 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-

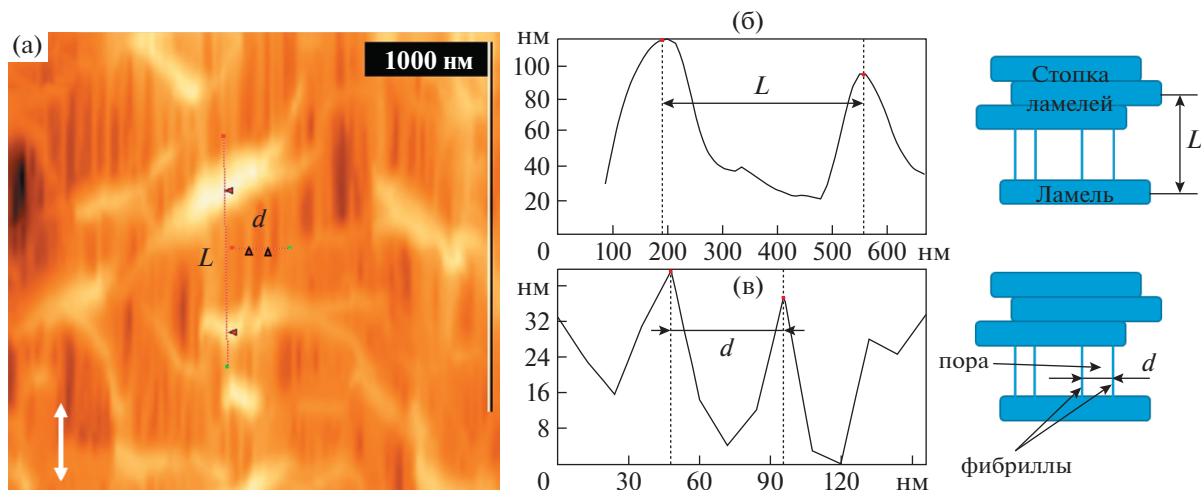


Рис. 1. Пример измерения параметров L и d . а: АСМ-изображение размером 1.3×1.3 мкм поверхности ПЭВП после растяжения в среде сверхкритического CO_2 на 280% (направление растяжения указано белой стрелкой); б, в – поперечные сечения соответствующих параметров L (б) и d (в) и их схематичное изображение.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

мерам в программе OriginPro 2015 с применением фильтрации функцией Гаусса.

Структуру полимерных образцов исследовали методом малоугольного 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 $\pm 0.3 \text{ нм}^{-1}$ (высота прямоугольника) и $0.05\text{--}1.2 \text{ нм}^{-1}$ (длина прямоугольника). Пример такого интегрирова-

ния 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 НУТ 939

Параметр	Относительная влажность	Температура
Диапазон измерений	от 0 до 100%	от -40 до $+125^{\circ}\text{C}$
Точность	$\pm 1.8^{**}\%$	$\pm 0.2^{**}\text{C}$
Время отклика	$< 10 \text{ с}$	$< 10 \text{ с}$
Дрейф характеристик	$< \pm 0.5\% / \text{год}$	$< \pm 0.5^{\circ}\text{C} / \text{год}$

* Точность для диапазона 0–80%.
** Точность для диапазона 0–60°C.

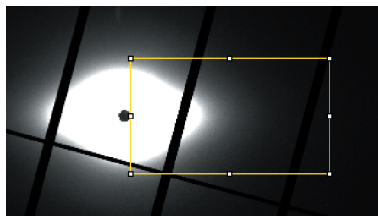


Рис. 2. Область интегрирования малоугловой картины рассеяния в экваториальном направлении для образца ПЭВП, деформированного в сверхкритическом CO_2 на 150%.

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 $27.0 \pm 0.4^\circ\text{C}$. 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 абсо-

лютной 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

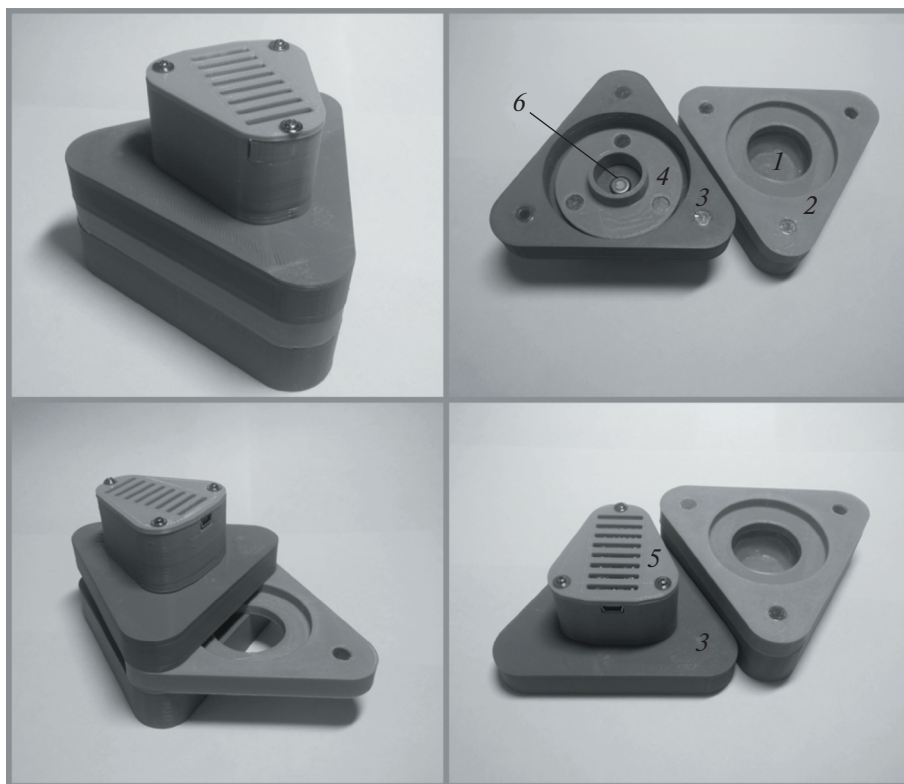


Рис. 3. Образец ячейки НУТ 939 для измерения паропроницаемости: 1 — емкость для жидкости (воды), 2 — держатель для зажима с пленкой, 3 — крышка ячейки, 4 — внутренний ограничитель, 5 — плата Arduino Nano в корпусе, 6 — датчик относительной влажности и температуры.

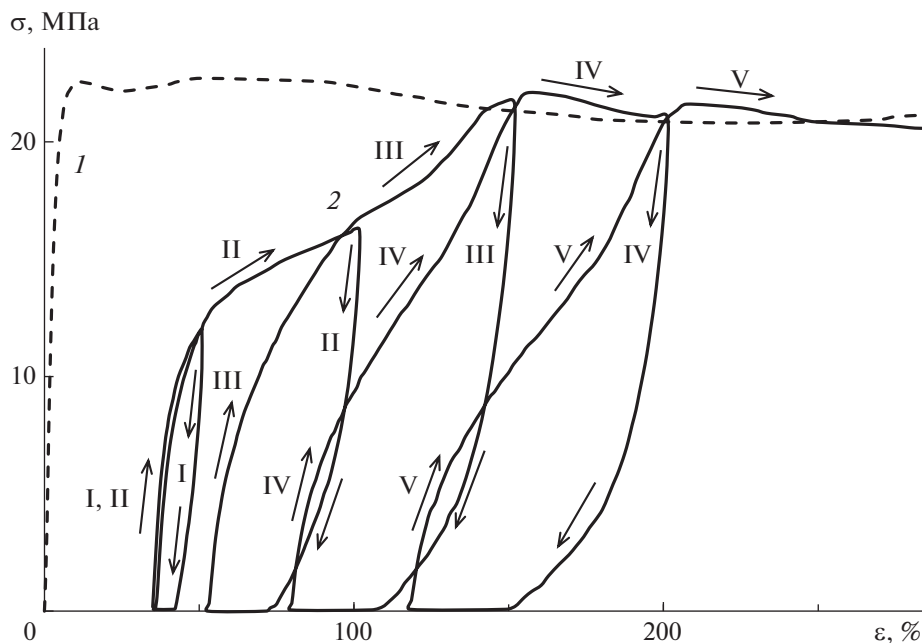


Рис. 4. Деформационные кривые, полученные на воздухе для исходного образца ПЭВП при первом растяжении (1) и в циклическом режиме нагружения (циклы I–V) для образца полимера после предварительно растяжения на 150% в среде сверхкритического CO_2 и последующей усадки (2). Кривая 2 сдвинута по оси деформаций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

относительной усадки быстро уменьшается с ростом степени деформации, например, для $\varepsilon = 150\text{--}200\%$ 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 вто-

рого предела, который наблюдается при степени деформации, соответствующей предварительно 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.

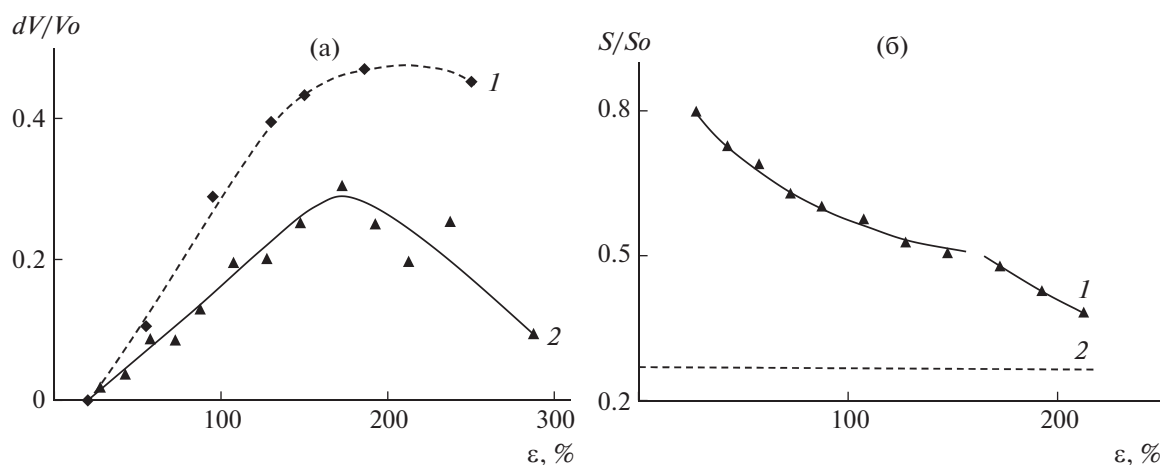


Рис. 5. а — Зависимость приращения объема при первом растяжении ПЭВП в сверхкритическом CO_2 (1) и повторном растяжении на воздухе пленки, предварительно деформированной на 150% с последующей усадкой в среде сверхкритического CO_2 (2) от степени деформации; б — зависимость изменения площади поперечного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

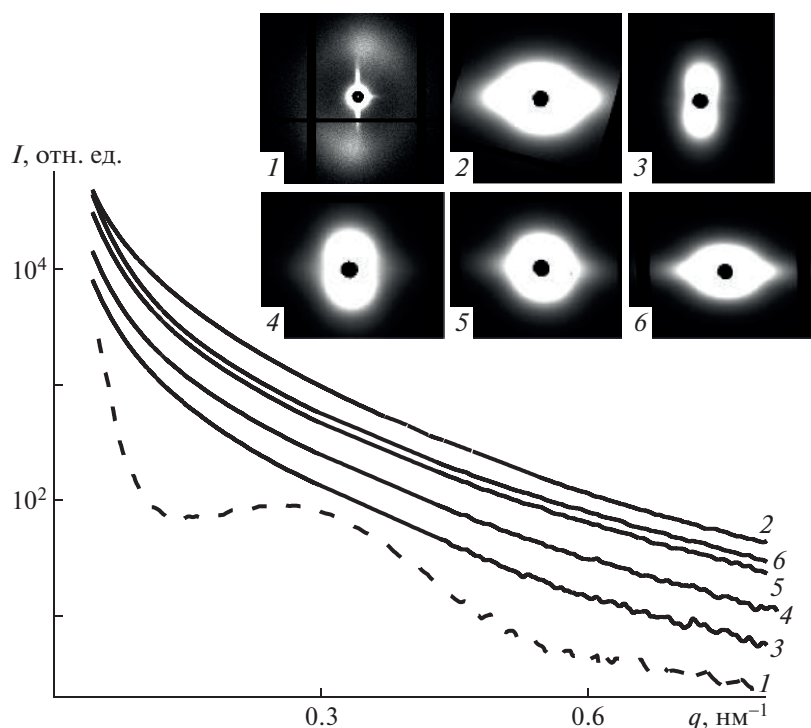


Рис. 6. Экваториальные кривые рассеяния и малоугловые рентгенограммы для исходной пленки ПЭВП (1), образца полимера, растянутого на 150% в среде сверхкритического CO_2 (2) и после релаксации в свободном состоянии (3), а также образцов ПЭВП, растянутых повторно на воздухе до деформации 50 (4), 75 (5) 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 $<0.6\text{--}0.7\text{ нм}^{-1}$. 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 $q < 0.3\text{ нм}^{-1}$ 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

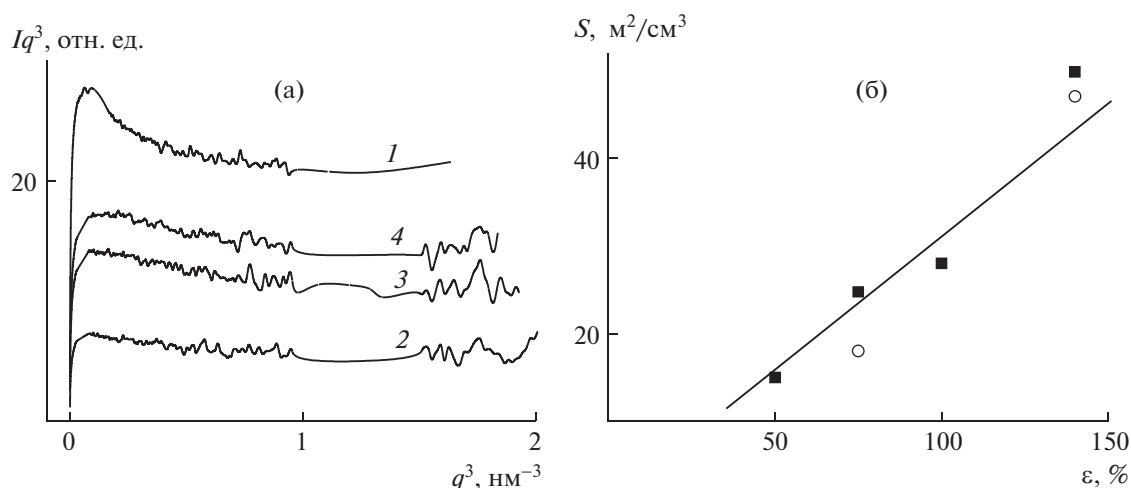


Рис. 7. а — Экваториальные кривые рассеяния в координатах Порода ($q^3 - Iq^3$) для образца ПЭ, растянутого на 150% в среде CO_2 (1), образца ПЭ, растянутого на 150%, затем после релаксации в свободном состоянии и растянутого повторно на воздухе до деформации 50 (2), 100 (3) и 140% (4); б — зависимость 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) $^2/\text{см}^7$	Удельная поверхность фибрилл, m^2/cm^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.

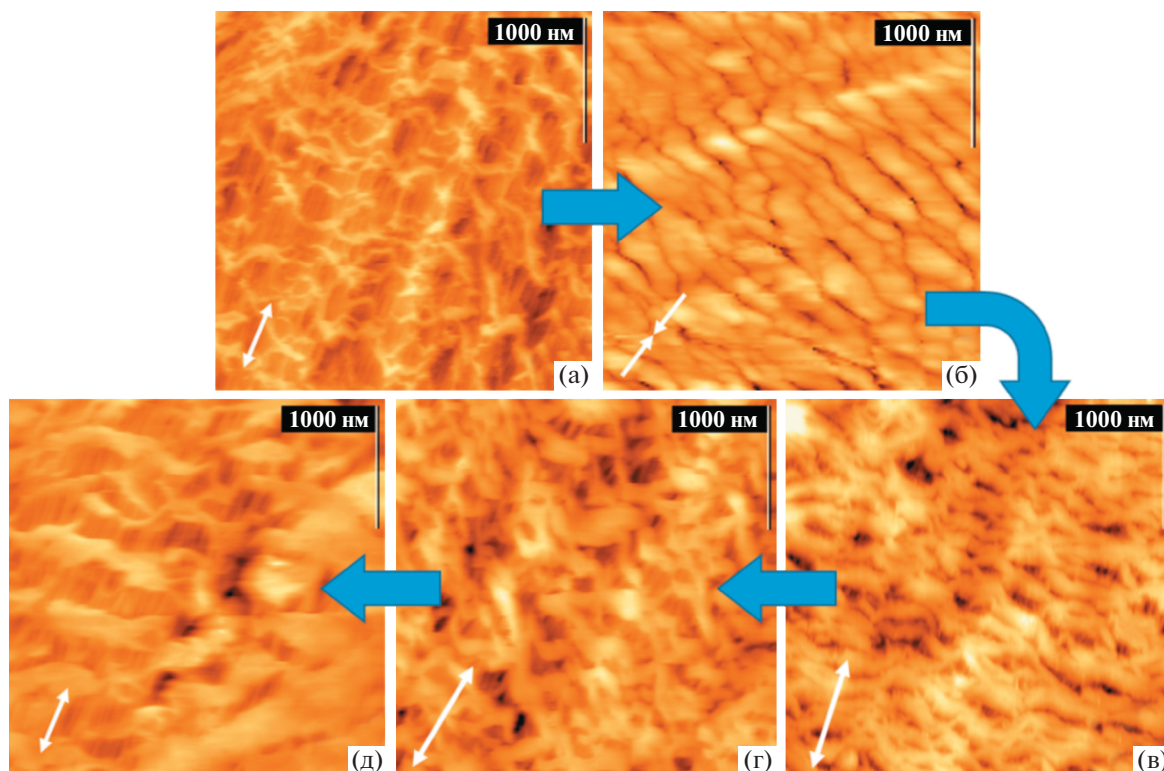


Рис. 8. АСМ-изображения размером 3×3 мкм поверхности пленочных образцов ПЭВП после первого растяжения в среде сверхкритического CO_2 на 185% (а), усадки и удаления сверхкритической среды в свободных условиях (б) и повторного растяжения образцов на воздухе в стандартных условиях на 75 (в), 140 (г) и 185% (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/см³ — 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 м²/см³ (табл. 1). После ее релаксации и повторном растяжении на воздухе величина S_f практически линейно возрастает с увеличением степени деформации (рис. 7б) до 50 м²/см³, 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-

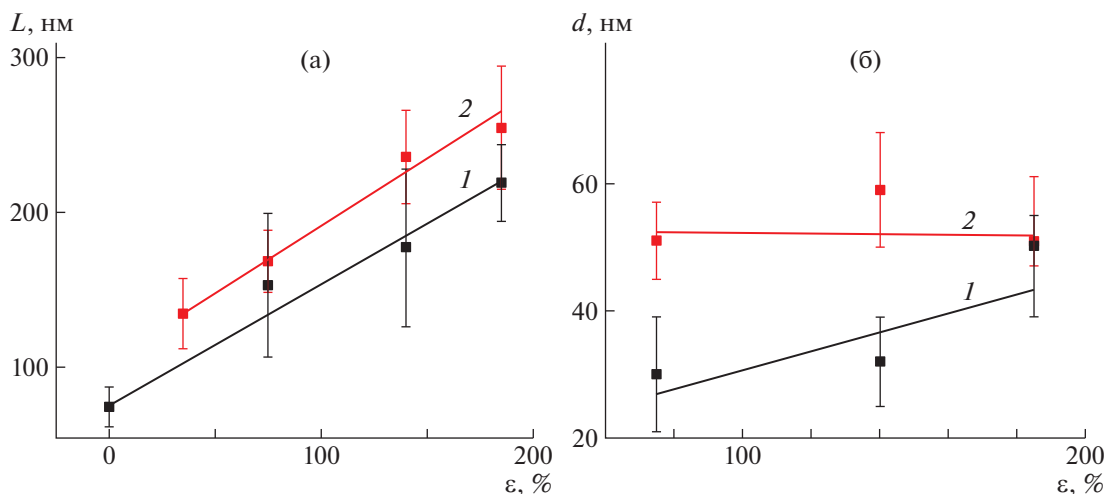


Рис. 9. Зависимости средних величин расстояний между центрами разошедшихся ламелей (а) и центрами разобренных фибрилл после первого растяжения пленки ПЭВП в среде сверхкритического CO_2 (1) и повторного растяжения на воздухе в стандартных условиях (2) (б). Первая точка на рис. 9а (кривая 2) — для образца 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 разобренных 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 разобренных фибрилл (d). Видно, что с повышением степени деформации значение L линейно увеличивается, и к $\epsilon = 185\%$ 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]. Естественнее 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 разобнение 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

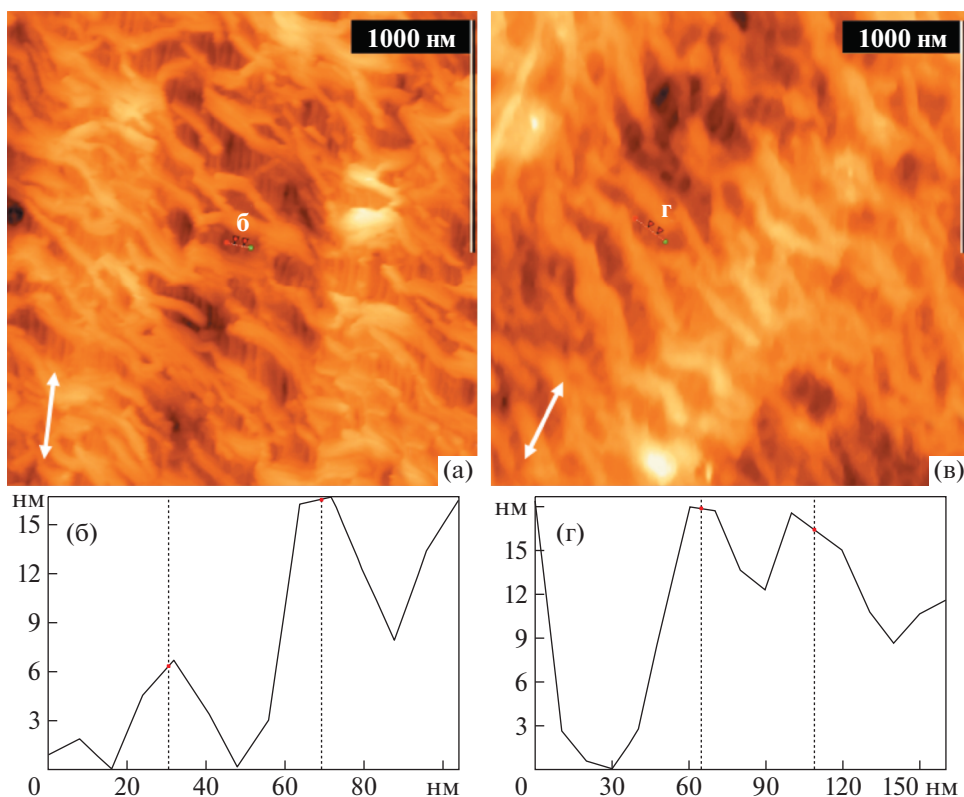


Рис. 10. АСМ-изображения размером 2×2 мкм поверхности ПЭВП (а, в) и поперечные сечения вдоль выбранных направлений, указанных на микрофотографиях (б, г), после первого растяжения пленки в среде сверхкритического CO₂ на 70% (а, б) и после растяжения пленки в сверхкритическом CO₂ на 140% с последующей 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 высокоэластическими. В пользу этой теории указывается, что в условиях изометрического нагрева в пленке, деформированной по механизму крейзинга, происходит рост механических напряжений, происходит рост механических напряжений, происходит рост механических напряжений. Кроме того, это предположение позволяет легко объяснить постепенное заживление 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 заключа-

ется 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 CO₂ 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 CO₂ на 70% (рис. 10а), а другая путем растяжения в сверхкритическом CO₂ на 140% с последующей усадкой до 70% (рис. 10в). Отметим, что полученные изображения и структурные параметры пленок, а именно, среднее расстояние между центрами

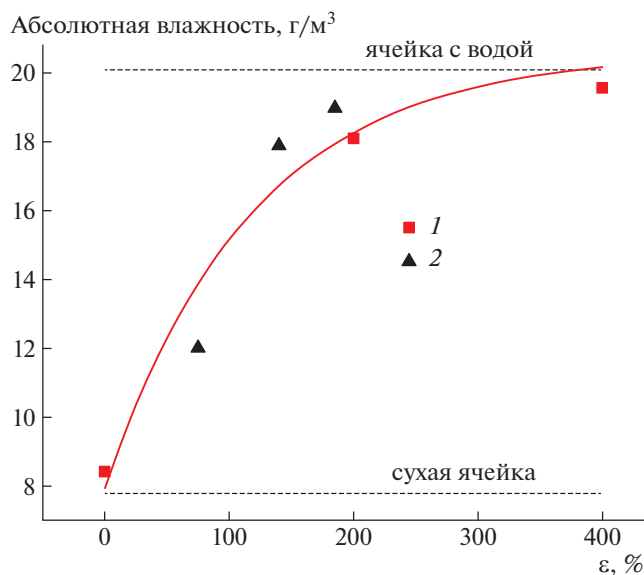


Рис. 11. Зависимость абсолютной влажности от степени деформации пленок ПЭВП: полученные при первом растяжении в сверхкритическом CO_2 (1) и при повторной деформации на воздухе (2), после предварительной деформации в сверхкритическом CO_2 и последующей усадки. Время экспозиции 1 ч.

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.

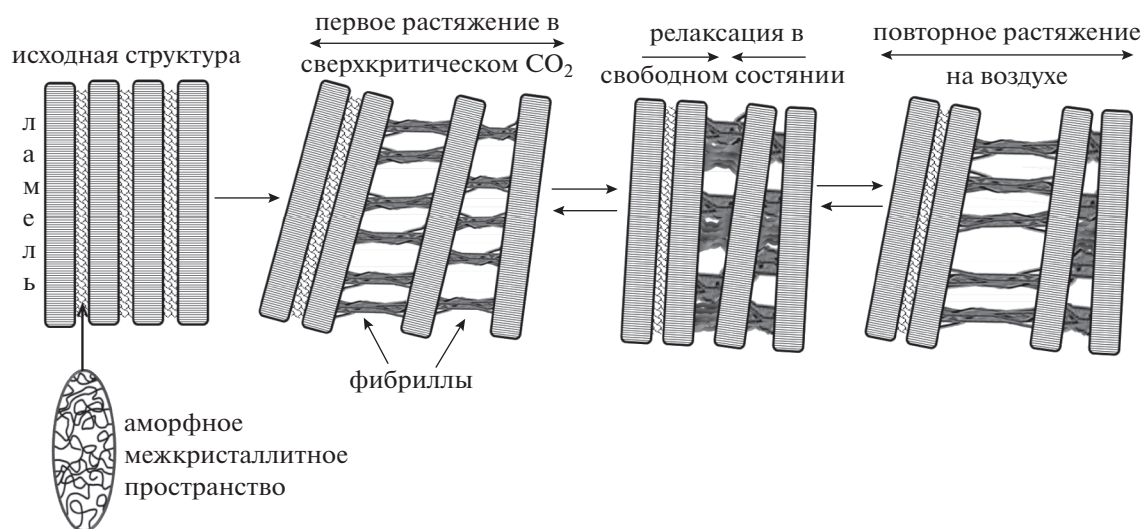
Паропроницаемость пористых пленок ПЭВП

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/м³) и в “сухой” ячейке без воды (около 8 г/м³). 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/м³, 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. 86), 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 изменени-

ями 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., Курыдин И.С., Лаврентьев В.К., Бобровский А.Ю., Букоšek V. // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. № 9. С. 1787. Elyashevich G.K., Kurynin I.S., Lavrentyev V.K., Bobrovsky A. Yu., Bukošek V. // *Phys. Solid State*. 2012. V. 54. P. 1907.
14. Волинский 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., Волинский 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.