

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА

© 2023 г. А. Ю. Ярышева^{а,*}, А. А. Звонова^а, П. М. Тюбаева^б, Д. В. Багров^с,
Л. М. Ярышева^а, О. В. Аржакова^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
Химический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, Россия

^бЭкономический университет им. Г.В. Плеханова
117997 Москва, Стремянный пер., 36, Россия

^сМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
Биологический факультет 119991 Москва, Ленинские горы, Россия

*e-mail: alyonusha@gmail.com

Поступила в редакцию 04.02.2023 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 23.04.2023 г.

На основе пленок ПП, деформируемых в растворах ПВС по механизму крейзинга, получены новые полимер-полимерные наноккомпозиты. Методами АСМ, ДСК, гравиметрии, механических испытаний, измерения краевых углов смачивания и объемной пористости исследованы механизм деформации ПП в растворах ПВС, структура, состав, теплофизические свойства и смачиваемость композитов. Степень растяжения ПП и концентрация ПВС в растворе позволяют контролировать состав наноккомпозитов. Содержание ПВС может достигать 45 мас. % при степени вытяжки ПП 300%. После удаления летучей жидкой среды ПВС кристаллизуется в затрудненном пространстве мезопористой матрицы ПП с понижением степени кристалличности до 12–14%. Введение гидрофильного компонента приводит к улучшению смачивания ПП, и краевой угол снижается с 98° для исходного ПП до 42° для композита. Гидрофилизацию с использованием явления крейзинга можно рассматривать как способ модификации, переработки и вторичного использования крупнотоннажного полимера.

DOI: 10.31857/S2308112023700475, EDN: ZGVGNU

ВВЕДЕНИЕ

Высокая гидрофобность многих широко используемых полимеров (полиолефинов, ПЭТФ, поликапролактона, полилактида, ПТФЭ и других) зачастую ограничивает их практическое применение. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется поискам способов гидрофилизации полимеров как к одному из направлений для модификации и получения новых полимерных материалов с улучшенными свойствами [1]. Например, для гидрофилизации ПП используют плазменную обработку [2], привитую полимеризацию [3], травление органическими растворителями и окислителями [4], а также введение гидрофильных добавок [5–8], в том числе с получением полимерных-полимерных систем, организованных в виде смесей, сеток и композитов. Большинство методов имеют свои ограничения и требуют особых условий. Так, для смешения через расплав

полиолефинов с ПВС приходится использовать пластификаторы, понижающие температуру плавления ПВС [9–11], а для предотвращения агрегации и фазового разделения компонентов необходимо введение в полимерную смесь компатибилизаторов (малеиновый ангидрид) или наночастиц [12].

В настоящей работе для решения этой сложной научной и технологической проблемы предлагается использовать явление крейзинга. Деформирование аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров в физически активных жидких средах осуществляется по механизму крейзинга и сопровождается развитием фибриллярно-пористой структуры наноразмерного уровня [13–15]. Крейзинг происходит при непрерывном заполнении формирующейся пористой структуры окружающей средой, поэтому растворенные в ней низко- и высокомолекулярные ве-

щества способны проникать в поры деформируемого полимера с образованием нанокомпозитов после удаления летучей жидкой среды [16–18]. Поскольку смачиваемость композитов, полученных методом крейзинга, определяется гидрофобно-гидрофильным балансом его компонентов [18], можно предполагать, что введение гидрофильного ПВС в пористую матрицу ПП в процессе крейзинга приведет к гидрофилизации ПП.

Таким образом, целью данной работы было исследование возможности получения полимер-полимерных нанокомпозитов путем деформации пленок ПП в растворах ПВС, а также изучение структуры, теплофизических свойств и смачиваемости полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерных матриц использовали промышленные пленки экструдированного ПП (Китай) толщиной 25 мкм и степенью кристалличности 45%, в качестве вводимого полимера ПВС марки 16/1 (Невинномысск, Россия), степень омыления 98–99%, динамическая вязкость 4%-ного раствора $(14–17) \times 10^3$ Па·с. Нанокомпозиты получали деформированием пленок ПП с размерами рабочей части 50×20 мм в водно-этанольных (3 : 2) полуразбавленных растворах ПВС (концентрация 3 и 11 мас. %) с постоянной скоростью 5.4 мм/мин. После вытяжки образцы протирали фильтровальной бумагой и сушили в изометрических условиях, не вынимая из зажимов растягивающего устройства, в струе сжатого воздуха и в вакуумном шкафу. Содержание ПВС определяли гравиметрически как отношение приращения массы Δm к массе образца после введения ПВС m_i : $\Delta m/m_i = \Delta m/(m_0 + \Delta m)$, где m_0 – начальная масса пленки ПП.

Пористость ПП оценивали по изменению геометрических размеров пленок после деформации в физически активных жидких средах до разных степеней вытяжки как отношение приращения объема ΔV после деформации ко всему объему образца: $W = \Delta V/(V_0 + \Delta V)$, где V_0 – начальный объем. Предельную пористость ПП вычисляли в предположении реализации механизма идеального крейзинга как отношение приращения объема, равного величине относительной деформации, к объему образца после деформации: $W = \epsilon/(1 + \epsilon)$.

Механические испытания проводили с постоянной скоростью 5 мм/мин на разрывной машине “Instron 4301”. Образцы вырубали в форме двусторонних лопаток с размерами рабочей части 20×6 мм. Модуль упругости E вычисляли по на-

чальным участкам деформационных кривых как $E = \sigma/\epsilon$, где σ – напряжение, которое вызывает упругую относительную деформацию ϵ .

Степень кристалличности полимеров определяли по формуле $\chi = [\Delta H/\Delta H_{100\%}] \times 100\%$ ($\Delta H_{100\%}$, равная 190 и 138.6 Дж/г, – теплота плавления идеального кристалла ПП и ПВС соответственно) [20]. Величину ΔH находили по данным ДСК (термоанализатор “ТА 4000”, “Mettler”), масса образцов составляла 1–2 мг, скорость нагревания 10 град/мин от 20 до 270°C.

Структуру ПП исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии на микроскопе “Solver-PRO-M” (“Нанотехнология МДТ”, Зеленоград).

Краевые углы смачивания измеряли методом “сидячей капли” для 5–7 капель на каждом образце. В качестве жидкой фазы использовали деионизированную воду. Объем капли составлял 4 мкл. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены АСМ-изображения исходного и деформированного по механизму крейзинга ПП. На поверхности исходного ПП видны ламели, расположенные слоями, преимущественно ориентированными в перпендикулярном оси экструзии направлении (рис. 1а). Такие структуры известны в литературе как row-nucleated structure (row-структуры) или слоевые ламелярные структуры [21]. После деформации по механизму крейзинга на АСМ-изображениях ПП появляются фибриллы, ориентированные длинными осями вдоль направления вытяжки, и щелевидные поры между ними. При сравнении изображений исходного и деформированного ПП видно, что крейзинг сопровождается раздвижением, фрагментацией ламелей и смещением фрагментов ламелей относительно друг друга (рис. 1б).

По профилям сечений, построенным вдоль оси экструзии и растяжения, как расстояние между вершинами ламелей измерена величина большого периода (рис. 1в), которая составило 29 ± 7 нм для исходного полимера и 74 ± 15 нм для ПП, деформированного на 200% по механизму крейзинга. Средняя величина расстояния между вершинами фибрилл (параметр, характеризующий сумму ширины поры и диаметра фибриллы, рис. 1в), измеренного по профилям сечений, построенным перпендикулярно оси растяжения, составила 26 ± 5 нм. Таким образом, в процессе деформации ПП по механизму крейзинга, согласно классификации ИЮПАК [22], происхо-

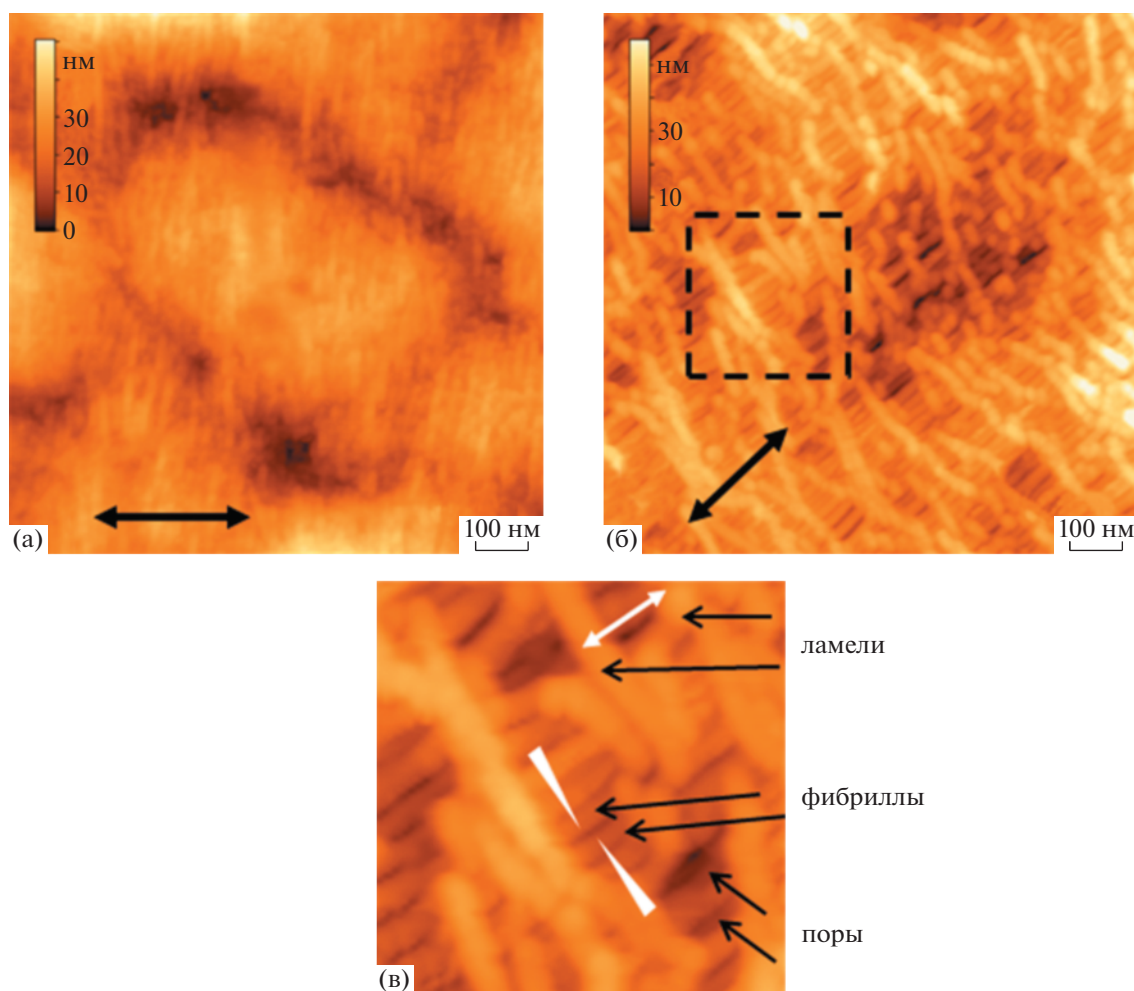


Рис. 1. АСМ-изображения исходного (а) и деформированного на 200% по механизму крейзинга ПП (б); (в) — увеличенный кадр изображения (б). Ось экструзии и растяжения показаны стрелками; белыми стрелками указано измерение расстояния между вершинами соседних фибрилл и большого периода как расстояния между вершинами ламелей. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

дит формирование мезоразмерной пористой структуры, которая может служить матрицей для введения модифицирующих добавок и получения нанокомпозитов. Подробно деформация полиолефинов по механизму межкристаллитного крейзинга рассмотрена в работах [23–25].

Для деформирования пленок ПП и введения ПВС использовали водно-этанольную смесь, которая сочетает свойства растворителя ПВС (вода) и физически активной жидкой среды (этанол) по отношению к полиолефинам [15]. Очевидно, что содержание вводимого полимера будет зависеть от концентрации его раствора. Поскольку растворимость ПВС в воде ухудшается при добавлении этанола, а вода не является крейзующим агентом для ПП, было выбрано соотношение вода : спирт =

= 3 : 2, чтобы обеспечить реализацию крейзинга при разной, в том числе высокой, концентрации ПВС в растворе.

На рис. 2 представлены динамометрические кривые растяжения ПП на воздухе, в водно-этанольной смеси и в водно-этанольном растворе ПВС. Растяжение ПП в исследуемых жидких средах сопровождается снижением предела вынужденной эластичности с 37 до 31 МПа и модуля упругости с 650 до 450–500 МПа. Изменение механических характеристик полимера позволяет сделать вывод, что выбранные среды проявляют свойства физически активных жидкостей по отношению к ПП, т.е. оказывают адсорбционно-активное (понижающее поверхностную энергию) и/или пластифицирующее действие, которое мо-

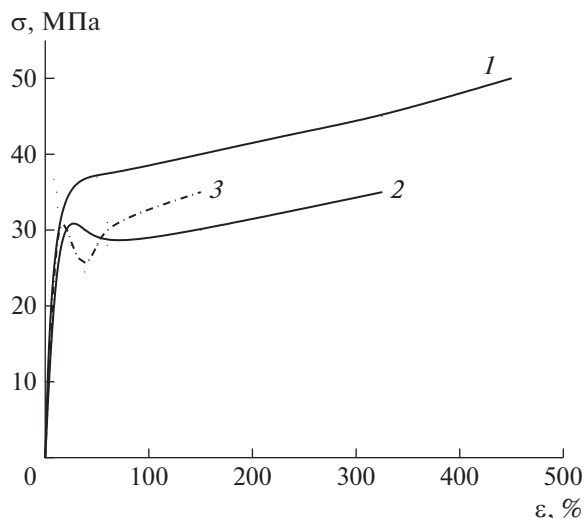


Рис. 2. Динамометрические кривые растяжения ПП вдоль оси экструзии на воздухе (1), начальные участки кривых деформирования в водно-этанольной среде (2) и в водно-этанольном растворе ПВС (концентрация 11 мас. %) (3).

жет проявляться под действием приложенного напряжения — явление набухания под действием напряжения [26–30]. Введение ПВС в водно-этанольную смесь увеличивает вязкость жидкой среды, что приводит к незначительному повышению напряжения стационарного деформирования по сравнению с деформацией в физически активных жидких средах (рис. 2).

Зависимость объемной пористости ПП от степени вытяжки в водно-этанольной смеси в качестве физически активной жидкой среды приведена на рис. 3. При сравнении теоретической (кривая 1) и экспериментальной (кривая 2) кривых видно, что они совпадают только на начальном участке (степени растяжения до 50%), далее, хотя экспериментальная кривая растет пропорционально увеличению степени вытяжки, объемная пористость отклоняется от идеальных значений, что связано с протеканием коагуляционных процессов в формирующейся структуре крейзов.

Таким образом, по данным механических испытаний, измерения объемной пористости и АСМ-исследований, растяжение пленок ПП в водно-этанольном растворе ПВС происходит по механизму крейзинга и сопровождается образованием мезопористой структуры.

В формирующуюся в процессе крейзинга пористую матрицу ПП из окружающего раствора проникают макромолекулы ПВС с образованием полимер-полимерного нанокompозита после уда-

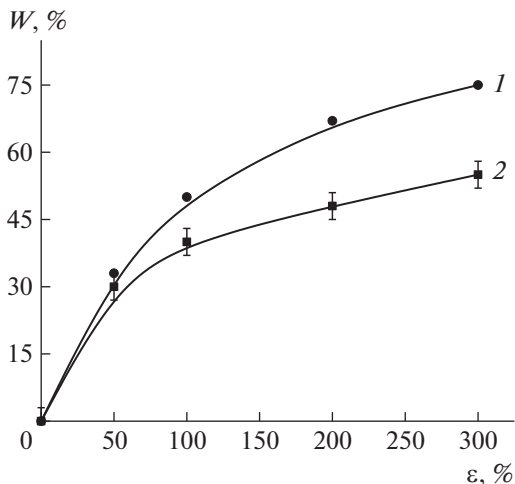


Рис. 3. Зависимость объемной пористости W от степени вытяжки ε пленок ПП: 1 — теоретическая кривая, 2 — растяжение в водно-этанольной среде.

ления летучей жидкой среды, что подтверждается данными по увеличению массы образцов (рис. 4). Содержание ПВС растет с повышением степени вытяжки ПП в соответствии с увеличением пористости (рис. 3) до 45 мас. % при степени вытяжки ПП 200–300% (рис. 4, кривая 1), и чем выше концентрация ПВС в растворе, тем выше содержание ПВС в нанокompозите (рис. 4, кривые 1 и 2).

Содержание ПВС во всей области деформаций в 3–4 раза превышает значения, вычисленные в

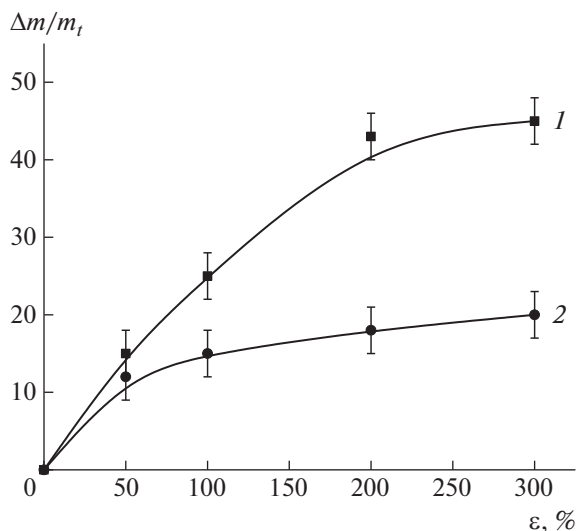


Рис. 4. Содержание ПВС в нанокompозитах в зависимости от степени вытяжки ПП. Концентрация ПВС 11 (1) и 3 мас. % (2).

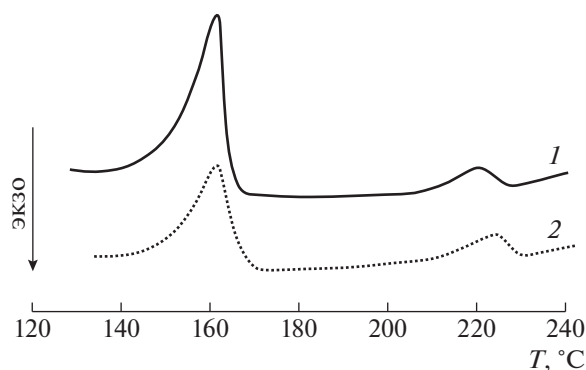


Рис. 5. Термограммы плавления нанокмпозитов ПП–ПВС на основе ПП со степенью вытяжки 200 (1) и 300% (2).

предположении заполнения пористой структуры раствором данной концентрации, что также наблюдали ранее в других работах, посвященных получению нанокмпозитов с неорганическим и органическим соединениями (красители, йод, витамин В₁₂, полиэтиленоксид) методом крейзинга [15, 17]. Такой эффект связан с большой удельной поверхностью (до 100 м²/г) и соответственно с высокими сорбционными свойствами полимеров, диспергированных на наноразмерные агрегаты в процессе крейзинга. Однако в силу сильных пленкообразующих свойств ПВС нельзя исключить, что некоторое количество ПВС остается в виде пленки на поверхности ПП.

Стенки пор ПП предотвращают агрегацию введенного полимера и макроскопическое расслоение фаз, которое происходит при попытке смещения полимеров через расплав или раствор, что позволяет получить однородный на наноразмерном уровне полимер-полимерный композит.

Для исследования фазового состояния компонентов методом ДСК изучали теплофизические свойства нанокмпозитов. На термограммах плавления ПП–ПВС наблюдаются два хорошо

различимых эндотермических пика плавления, что свидетельствует о фазовом разделении компонентов (рис. 5). Установлено, что температура плавления и степень кристалличности ПП матрицы не изменяются по сравнению с исходным ПП, однако для вводимого ПВС эти характеристики понижаются: в зависимости от степени вытяжки ПП температура плавления ПВС снизилась на 1–3 градуса, а степень кристалличности уменьшилась с 47% для ПВС в свободном состоянии до 12–14% в нанокмпозитах.

Полученные результаты согласуются с литературными данными [31–34] и связаны с пространственными ограничениями мезопористой полимерной матрицы, которые затрудняют процесс кристаллизации вводимого полимера. Известно, что кристаллизация в ограниченном наноразмерном объеме контролируется размерами и морфологией пространства, взаимодействием между матричным полимером и кристаллизующимся компонентом, а также соотношением между скоростями зарождения и роста кристаллитов [35]. В нанопористом пространстве скорость образования зародышей преобладает над скоростью их роста, что приводит к появлению кристаллитов меньшего размера по сравнению со “свободной” кристаллизацией. В ограниченном объеме по мере уменьшения размеров замкнутого пространства (например, диаметра пор), общая степень кристалличности уменьшается и, более того, кристаллизация вследствие пространственных затруднений может быть полностью подавлена [36].

ПП является гидрофобным полимером с краевым углом смачивания 98°–102°. Смачиваемость композитов определяется гидрофобностью/гидрофильностью и соотношением его компонентов [19]. Введение гидрофильного ПВС позволило эффективно гидрофилизировать матрицу ПП, и краевой угол смачивания композита ПП–ПВС составил 42° (рис. 6).



Рис. 6. Микрофотография капли воды на поверхности исходной пленки ПП (а) и нанокмпозита ПП–ПВС с содержанием ПВС 39 мас. % (б). Краевой угол смачивания 98° (а) и 42° (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе установлено, что деформация пленок ПП в водно-этанольных растворах ПВС происходит по механизму крейзинга с формированием мезопористой структуры ПП, которая служит матрицей композита и позволяет ввести до 45 мас. % ПВС. Раствор ПВС однородно заполняет матрицу ПП, а стенки пор препятствуют агрегации ПВС после удаления летучей жидкой среды. Вследствие нанограничений мезопористой структуры ПП создаются затрудненные условия для кристаллизации введенного полимера, и ПВС кристаллизуется в нанокompозите с понижением степени кристалличности. Структура и степень растяжения матрицы ПП, а также концентрация ПВС в растворе дает возможность контролировать состав полученных нанокompозитов. Введение гидрофильного ПВС позволило гидрофилизировать ПП со снижением краевого угла смачивания от 98° до 42°. Таким образом, крейзинг является эффективным способом получения новых полимер-полимерных нанокompозитов на основе термодинамически несовместимых гидрофобных и гидрофильных полимеров.

Изменение гидрофобно-гидрофильного баланса дает возможность расширить область практического применения крупнотоннажного ПП в качестве материалов биомедицинского назначения, упаковочных, укрывных материалов и современных текстильных изделий, паропроницаемых материалов, фильтрационных мембран, селективных сорбентов и т.д. Гидрофилизация ПП с использованием явления крейзинга может рассматриваться как способ его модификации, переработки и вторичного использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-23-00180).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasalkova N.S., Slepicka P., Kolska Z., Svorcik V. // *Wetting and Wettability* / Ed. by M. Aliofkhazraei. In-Tech. 2015. Ch. 12. P. 323.
2. Bhat N.V., Upadhyay D.J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. P. 925.
3. Yun-Feng Yang, Yang Li, Qing-Lian Li, Ling-Shu Wan, Zhi-Kang Xu // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 362. P. 255.
4. Апель П.Ю., Дмитриев С.Н., Кравец Л.И., Оганесян Ю.Ц. Пат. 2062642. Россия // Б.И. 1996. № 18.
5. Zhu S., Hirt D.E. // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2007. V. 13. P. 57.
6. Molisak-Tolwinski H., Wencel A., Figaszewski Z. // *J. Macromol. Sci. A.* 1998. V. 35. P. 857.
7. Guo H., Ulbricht M. // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 349. P. 312.
8. Yarysheva A.Y., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Arzhakova O.V. // *Mendelev Comm.* 2020. V. 30. P. 507.
9. Jang J., Lee D.K. // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 1599.
10. Striebeck N., Zeinolebadi F., Fakirov S., Bhattacharyya D., Botta S. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2013. V. 14. P. 035006.
11. Dowan Kim, Jeyoung Jung, Su Il Park, Jongchul Seo // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. P. 41985.
12. Xiang Yan, Cayla A., Devaux E., Salaün F. // *Polymers.* 2018. V. 10. P. 1031.
13. Argon A. // *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers.* Cambridge: Cambridge Univ. Press. 2013.
14. Kramer E. // *Crazing in Polymers*/Ed.by H.H. Kausch. Berlin; Heidelberg: Springer, 1983.
15. Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Surface Phenomena in the Structural and Mechanical Behaviour of Solid Polymers.* London; New York: CRC Press, Taylor & Francis, 2016.
16. Yarysheva A.Y., Khavpachev M.A., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Efimov A.V., Trofimchuk E.S., Chvalun S.N. // *Macromol. Mater. Eng.* 2020. V. 12. P. 202000636.
17. Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Tarasevich B.N., Grohovskaya T.E., Yarysheva L.Y., Chvalun S.N., Volynskii A.L. // *Macromolecules.* 2017. V. 50. P. 2881.
18. Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Polymer Science A.* 2012. V. 54. № 10. P. 779.
19. Yarysheva A.Y., Yarysheva L.M., Drozdov F.V., Arzhakova O.V., Muzafarov A.M. // *Chinese J. Polym. Sci. Engl. Ed.* 2022. V. 40. P. 1307.
20. Yarysheva A.Y., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Arzhakov M.S., Arzhakova O.V., Chvalun S.N. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2022. V. 139. P.e52424.
21. Keller A., Machin M.J. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1967. V. 1. P. 41.
22. IUPAC Manual of Symbols and Terminology // *Pure Appl. Chem.* 1972. V. 31. P. 577.
23. Bagrov D.V., Yarysheva A.Y., Rukhlya E.G., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *J. Microsc.* 2014. V. 253. P. 151.
24. 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.
25. Yarysheva A., Rukhlya E., Yarysheva L., Bagrov D., Volynskii A., Bakeev N.F. // *Eur. Polym. J.* 2015. V. 66. P. 458.
26. Clarence J.W., Holly F. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. P. 75.
27. Zhou Q.Y., Argon A.S., Cohen R.E. // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 613.
28. Kambour R.P. // *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 1973. V. 7. P. 1.
29. Kefalas V.A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 58. P. 711.

30. Ребиндер П.А., Шукин Е.Д. // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 9. С. 342.
31. Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes // Ed. by L.J. Dunne, G. Manos. Springer Science+Business Media B.V., 2010.
32. Yarysheva A.Y., Sitnov N.A., Bakirov A.V., Yarysheva L.M., Arzhakov M.S., Arzhakova O.V., Chvalun S.N. // Polymer Science A. 2021. V. 63. № 6. P. 793.
33. Schönherr H., Frank C.W. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1199.
34. Michell R.M., Lorenzo A.T., Müller A.J., Lin M.-C., Chen H.-L., Blaszczyk-Lezak I., Martín J., Mijangos C. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 1517.
35. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966.
36. Thitisomboon W., Gu Q., Weng Lu-Tao, Gao P. // Polymer. 2021. V. 217. P. 123449.