

МГУ имени М.В. Ломоносова  
Кафедра высокомолекулярных соединений

№ госрегистрации  
АААА-А17-117041710141-2

УТВЕРЖДАЮ  
Декан  
Химического факультета МГУ,  
чл.-корр РАН, профессор  
Калмыков С.Н.

---

«\_\_\_» декабря 2019 г.

ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Функциональные материалы, наноматериалы и технологии  
по теме:

«Физико-химические основы универсального метода получения функциональных полимерных  
нанокомпозитов»

(заключительный)

УДК 544.169

Зам. декана  
по научной работе  
Зверева М.Э.

---

«\_\_\_» декабря 2019 г.

Руководитель темы  
Волынский А.Л.

---

«\_\_\_» декабря 2019 г.

Москва 2019

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

главный научный сотрудник,  
доктор химических наук, член-  
корреспондент, профессор по  
специальности

\_\_\_\_\_ (Волынский А.Л.)

Исполнители темы:

старший научный сотрудник,  
кандидат химических наук, до-  
цент/с.н.с. по специальности  
аспирант

\_\_\_\_\_ (Аржакова О.В.)

старший научный сотрудник,  
кандидат химических наук

\_\_\_\_\_ (Кечекьян П.А.)

\_\_\_\_\_ (Рухля Е.Г.)

старший научный сотрудник,  
кандидат химических наук

\_\_\_\_\_ (Трофимчук Е.С.)

старший научный сотрудник,  
кандидат химических наук

\_\_\_\_\_ (Ярышева А.Ю.)

## ВВЕДЕНИЕ

Проект направлен на разработку новых подходов и физико-химических основ универсального метода получения полимерных нанокомпозитов с использованием фундаментального явления крейзинга. Суть метода заключается в деформировании полимеров по механизму крейзинга в адсорбционно-активных жидких средах (ААС), содержащих различные низко- и высокомолекулярные соединения. Выполнение данного проекта включает в себя разработку новых научных подходов реализации крейзинга в экологически безопасных ААС, стабилизации фибриллярно-пористой структуры крейзованных полимеров и расширения возможностей крейзинга для создания нанокомпозитов.

Крейзинг полимеров в присутствии жидких ААС представляет собой универсальную научную платформу для получения широкого круга современных полимерных материалов на основе аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров с высоким уровнем наноразмерной пористости (до 60 об. %) и размерами пор в диапазоне от 2 до 20 нм. Широкие возможности данной стратегии также открывают перспективы получения функциональных нанокомпозиционных материалов на их основе при введении функциональной добавки в наноразмерном состоянии в объем полимеров для придания им требуемых свойств и получения современных материалов для различных областей практического применения. Развитие данного направления как научной и технологической платформы включает в себя поиск эффективных и экологически безопасных подходов проведения данного процесса в контролируемом режиме.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Впервые для реализации крейзинга полимеров и создания нанопористых и нанокomпозиционных материалов в качестве экологически безопасной альтернативы токсичным и легко воспламеняемым адсорбционно-активным средам (ААС) использованы двухфазные эмульсии типа масло-в-воде (МВ эмульсии) с высоким содержанием воды (более 90%) на основе термодинамически несовместимых компонентов: органических растворителей и воды как экологически безопасной среды. В широком диапазоне степеней вытяжки (до 350%) современными физико-химическими методами исследован процесс деформирования частично кристаллических полимеров [полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), политетрафторэтилена (ПТФЭ), полипропилена (ПП)] и аморфных стеклообразных полимеров (полиэтилентерефталата, ПЭТФ) в присутствии МВ эмульсий с высоким содержанием воды (более 90%) на примере ряда высших алифатических спиртов (*n*-октанол, *n*-гексанол, *n*-бутанол) и предельных углеводородов (*n*-гептан, *n*-декан, эйкозан) по механизму крейзинга. Показано, что деформирование частично кристаллических полимеров протекает по механизму межкристаллитного крейзинга с делокализацией пористости в межламеллярных аморфных областях; в случае стеклообразных аморфных полимеров деформирование протекает по механизму классического крейзинга с формированием дискретных крейзов с их уникальной фибриллярно-пористой структурой, проведена оценка эффективности крейзинга полимеров в МВ эмульсиях и исследовано влияние природы активного компонента и состава МВ эмульсий на процесс крейзинга. В широком диапазоне степеней вытяжки изучен процесс деформирования полимеров в присутствии МВ эмульсий на основе частично совместимых компонентов (*n*-бутанол и вода). Показано, что эффективность действия МВ эмульсий с высоким содержанием воды полностью аналогична чистым органическим растворителям. Проведена оценка минимального содержания органического компонента в МВ эмульсии при сохранении высокой эффективности крейзинга. Впервые установлен оригинальный механизм действия МВ эмульсий с высоким содержанием воды (до 99%) на процесс крейзинга и формирование нанопористой структуры. Исследован процесс деформирования полимеров (ПЭВП, ПТФЭ) в присутствии МВ эмульсий на основе эйкозана с высоким содержанием воды (от 95% до 99%) при повышенных температурах. Проведение деформирования полимеров в присутствии МВ эмульсий на основе эйкозана с высоким содержанием воды позволяет получать эффективные нанокomпозиционные материалы на основе полимеров и высших углеводородов, которые могут быть эффективно использованы как системы с запасанием энергии (energy storage systems). Исследования по созданию нанокomпозиционных материалов с заданными функциональными свойствами при введении различного рода добавок в полимерные матрицы на основе частично кристаллических (ПЭВП, ПТФЭ, ПП) и аморфных стеклообразных полимеров (ПЭТФ) при их деформировании в присутствии МВ эмульсий с высоким содержанием воды доказывают высокую эффективность предложенного подхода. Показано, что введенная добавка находится в полимерной матрице в высокодисперсном состоянии и ее содержание в полимерной матрице зависит только от концентрации добавки в дисперсных каплях органической фазы МВ эмульсий. Использование МВ эмульсий позволяет в значительной степени сократить количество добавки при ее растворении в ААС, поскольку общий объем ААС в составе МВ эмульсии снижается в 10-100 раз, что имеет особое значение при использовании различного рода дорогостоящих добавок, например, сенсорных красителей. Таким образом, предложенный обоснованный подход открывает широкие возможности для осуществления крейзинга полимеров в экологически безопасном и контролируемом режиме как для получения нанопористых материалов при значительном снижении расхода токсичных и пожароопасных органических растворителей, так и функциональных нанокomпозиционных материалов на основе широкого круга полимеров при значительном снижении расходов дорогостоящих функциональных добавок.

Важным направлением работ в рамках данного проекта является развитие идеологии крейзинга при одноосном деформировании аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров как экологически чистого процесса, когда в качестве ААС использовали газы (диоксид углерода, ксенон, воздух) в сверхкритическом состоянии. Сверхкритические (СК) среды, сочетающие свойства жидкостей и газов, позволяют тонко регулировать адсорбционную активность ААС в широких пределах за счет обычного изменения температуры и давления. Главное достоинство СК-сред состоит в отсутствии фазовых границ жидкость-газ, что позволяет избежать капиллярных эффектов при удалении СК-сред из нанопор и сохранить открытую пористость. Такой подход открывает широкие возможности для решения другой основной проблемы, на решение которой направлен данный проект, а именно, разработка подходов по

стабилизации фибриллярно-пористой структуры крейзов при удалении ААС с целью сохранения открытопористой структуры.

Особое внимание уделено изучению влияния активности СК-среды, которую изменяли, варьируя давление от 0.1 до 30 МПа и температуру (до 75°C), на деформационное поведение промышленных частично кристаллических пленок полиолефинов (ПЭВП, ПП) и аморфного ПЭТФ с постоянной скоростью растяжения до различных степеней деформации 50-400%. Одноосное деформирование полимерных пленок осуществляли в специально сконструированном вытяжном устройстве высокого давления. Установлено, что деформация исследованных полимеров во всех использованных СК-средах выше критического давления и температуры происходит без образования шейки и сопровождается увеличением объема образцов до 30-50 об.%. Резкое изменение свойств деформированной пленки (объема, относительных усадок) наблюдали по достижении порогового значения плотности СК-среды порядка 150 кг/м<sup>3</sup> (для СК-СО<sub>2</sub> при 5 МПа (35°C), для воздуха – при 13 МПа (22°C)). При этом изменяется механизм деформации, а именно, наблюдается достаточно однородная деформация полимера с формированием открытопористой структуры по механизму межкристаллитного крейзинга. Этот вывод о механизме деформации подтвержден различными физико-химическими методами и прямыми микроскопическими наблюдениями.

Методом атомно-силовой микроскопии изучена эволюция пористой структуры в процессе растяжения полимеров, в частности, визуализирован процесс формирования открытопористой структуры в пленках ПЭВП при одноосной деформации в среде СК-СО<sub>2</sub>. Установлено, что вплоть до высоких степеней деформации (300%) сохраняется высокопористая структура полимерных пленок, и не происходит ее коллапса, что подтверждает эффективность СК-сред в качестве ААС при реализации механизма крейзинга. Важными являются представленные факты, свидетельствующие об общем механизме развития деформации полимера в сверхкритической и жидкой ААС по механизму крейзинга.

Изучена обратимость больших деформаций полиолефинов в СК-средах и особенности механического поведения усаженных образцов. Обнаружено, что их повторное растяжение на воздухе в стандартных условиях приводит к восстановлению пористой структуры крейзов, которая сколлапсировала в процессе усадки. Таким образом, подобные предварительно деформированные и усаженные в различных СК-средах полимерные образцы могут использоваться как «заготовки» для получения пористых полимерных матриц и функциональных гибридных нанокомпозитов.

Впервые исследовано влияние наноразмерных спонтанно индуцированных характеристических дефектов (крейзов и полос сдвига) на механический отклик и структурное поведение полимерных волокон и пленок на основе ПЭТФ. Разработаны различные методы внесения в полимер характеристических дефектов при проведении стадии предварительного нагружения полимера. Показано, что внесение характеристических дефектов в ПЭТФ волокна приводит к значительным изменениям механического отклика полимера при его последующем деформировании на воздухе по сравнению с исходным полимером: предел текучести наблюдается при значительно более низких деформациях, чем образование шейки, причем эти два процесса могут быть разнесены по шкале деформации на десятки процентов (явление отложенной шейки). Предложен механизм обнаруженного явления. Данный подход открывает широкие возможности для прогнозирования механического поведения полимеров и получения высокопористых полимерных волокон с открытой пористостью для их дальнейшего использования в качестве нанопористых матриц и нанокомпозиционных материалов на их основе.

Важное направление, развиваемое в данном проекте, связано с использованием пор, образующихся при деформировании полимеров в ААС, в качестве нанореакторов для проведения различных химических реакций для получения гибридных нанокомпозитов с полимерной матрицей. Предложено оригинальное решение по использованию в качестве ААС реакционноспособных сред (тетраэтоксисилан, сверхразветвленный полиэтоксисилоксан, полиметилсилсесквиксан), которые выполняют функцию ААС (создают пористость в полимерной матрице) и способны к дальнейшим химическим реакциям (например, гидролитической конденсации). При этом образуется полимер-неорганический композит с различным содержанием SiO<sub>2</sub> (до 40 вес. %). Получена микрогетерогенная протон-проводящая мембрана, которая представляет собой систему двух взаимопроникающих сеток из ПЭВП и диоксида кремния, обеспечивающих механическую, геометрическую и термическую стабильность мембраны, и содержит ортофосфорную кислоту или другой электролит, которые придают мембране протонную проводимость. Тестирование таких мембран в топливной воздушно-водородной ячейке при 160°C

показало, что величина ее удельной электропроводности  $3.3 \cdot 10^{-2}$  См/см и производительность 0.4 В при плотности тока 0.4 А/см<sup>2</sup>.

Одно из важных направлений, развиваемых в области нанокompозитов, связано с получением материалов биомедицинского назначения. С этой целью в пористых матрицах ПП и ПЭВП были синтезированы биоактивные соединения фосфатов кальция (гидрофосфат кальция, гидроксипатиты, др.). Показано, что полученные нанокompозиты не проявляют цитотоксических свойств по отношению к клеткам MCF-7/ADR.

Таким образом, разработанная методология представляется несомненно важной и актуальной для получения гибридных функциональных нанокompозиционных материалов регулируемой структуры.

В проекте исследованы возможности крейзинга для получения полимер-полимерных нанокompозитов при одноосном и двухосном деформировании полимеров в растворах высокомолекулярных соединений. Объектами исследования выбраны аморфный стеклообразный ПЭТФ и частично кристаллические ПП и ПЭВП. В качестве вводимых полимеров использовали гибкоцепные полимеры полиэтиленоксид (ПЭО) с молекулярной массой (м.м.) от 2000 до 1 млн. и поливинипирролидон (ПВП) м.м. 30000. Установлено, что деформирование исследуемых полимеров в растворах высокомолекулярных соединений происходит по механизму крейзинга и сопровождается проникновением макромолекул в формирующуюся при вытяжке нанопористую структуру крейзов. Последующее удаление жидкой среды приводит к образованию полимер-полимерных нанокompозитов. Проведена характеристика пористой структуры, формирующейся при деформировании полимеров по механизму крейзинга, и определены гидродинамические свойства вводимых полимеров. Поскольку гидродинамический радиус макромолекулярного клубка превышает диаметр пор в крейзах, условия проникновения и структурообразования ПЭО в полимерных матрицах композитов можно определить как «затрудненные». Установлено, что проникновение макромолекул ПЭО в нанопористую структуру крейзов из полуразбавленных растворов происходит по рептационному механизму в условиях, когда эффективный диаметр пор полимерной матрицы превышает размер глоба. Проведена характеристика состава нанокompозитов в зависимости от степени и скорости деформирования исследуемых полимеров. Содержание вводимого полимера возрастает с увеличением степени вытяжки и пористости полимерной матрицы нанокompозита и может составлять более 50%. Для нанокompозитов на основе ПЭТФ, деформируемого по механизму классического крейзинга, в области больших степеней вытяжки наблюдается уменьшение содержания вводимого полимера, что связано со структурными перестройками в структуре крейзов.

Изучено влияние исходной структуры ПП (до и после модификации отжигом) на механизм крейзинга. С помощью метода атомно-силовой микроскопии получены данные, на основании которых предложена схема структуры ПП, деформированного по механизмам классического и делокализованного крейзинга. На примере полиолефинов с разной исходной надмолекулярной структурой изучены факторы, влияющие на состав и структуру полимер-полимерных нанокompозитов на основе сферолитного ПП и ПЭВП с исходной роу-структурой. Структура введенных ПВП и ПЭО в нанокompозитах на основе одноосно и двухосно деформированных ПЭТФ, ПП и ПЭВП была исследована методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, Фурье ИК-спектроскопии. Установлено, что по сравнению с ПЭО в блоке кристаллизация ПЭО в нанопористых матрицах всех исследуемых полимеров приводит к понижению температуры плавления и степени кристалличности вводимого полимера, которая в большей степени понижается для полимеров более высоких молекулярных масс. Рассмотрено влияние молекулярной массы на направление ориентации макромолекул введенного ПЭО при кристаллизации в пористой ПП матрице нанокompозита. Исследование сколов образцов нанокompозитов показало, что ПЭО равномерно распределен в матрицах ПП и ПЭВП по всей толщине нанокompозита. При исследовании нанокompозитов на основе ПЭТФ установлено, что в соответствии со структурой полимерной матрицы наблюдается чередование блочных участков ПЭТФ и крейзов, заполненных ПЭО. Исследование влияния нанопористой структуры полимеров, деформированных по механизму крейзинга, на состав и структуру полученных нанокompозитов показало, что крейзинг позволяет получить полимер-полимерные композиты с контролируемым содержанием, распределением, температурой плавления, степенью кристалличности и ориентацией введенного компонента. Таким образом, одноосная и двухосная вытяжка полимеров по механизму крейзинга является перспективным универсальным способом создания нанопористых материалов и полимер-полимерных нанокompозитов на основе полимеров разной химической природы и надмолекулярной исходной структуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования в рамках данного проекта выполнены полностью в соответствии с заявленным планом. Полученные оригинальные научные результаты относительно эффективности использования экологически безопасных эмульсий типа масло-в-воде с высоким содержанием воды (более 90%) и сверхкритических сред в качестве альтернативы традиционным токсичным ААС на основе органических растворителей для реализации крейзинга пленок и волокон промышленных частично кристаллических и аморфных стеклообразных полимеров открывают широкие возможности целенаправленного получения широкого круга новых нанопористых и нанокomпозиционных функциональных полимерных материалов, включая гибридные и полимер-полимерные композиты с новым комплексом свойств.

ПРИЛОЖЕНИЕ А  
Объем финансирования темы в 2019 году  
Таблица А.1

Источник финанси- рования	Объем (руб.)	
	Получено	Освоено собственными силами
грант РФ	6 000 000,0	6 000 000,0