

Создание стабильной открытопористой структуры в полиэтилене высокой плотности, деформированном в жидких средах по механизму крейзинга

**О. В. Аржакова, А. А. Долгова, Л. М. Ярышева,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев**

Показано, что деформирование пленок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в присутствии физически активных жидких сред по механизму делокализованного крейзинга приводит к возникновению в полимере открытопористой структуры. В зависимости от степени вытяжки общая величина объемной пористости может составлять до ~55 об.%, при этом параметры пористой структуры (диаметр пор и фибрилл) лежат в нанометрическом диапазоне. Показано, что формирующаяся в результате делокализованного крейзинга нанопористая структура с высокоразвитой поверхностью является термодинамически нестабильной, и протекающие в ней релаксационные процессы приводят к снижению или полному исчезновению пористости. Предложены эффективные пути стабилизации и сохранения открытой пористости и параметров пористой структуры деформированных образцов полиэтилена за счет проведения максимально полного удаления жидкой среды из объема полимерных образцов и последующего отжига. Данный подход позволяет получать открытопористые материалы на основе полиолефинов со стабильными характеристиками, что представляет большой практический интерес.

Ключевые слова: полиэтилен, крейзинг, физически активная среда, открытая пористость.

Tensile drawing of the films based on high-density polyethylene in the presence of physically active liquid environments via the mechanism of delocalized solvent crazing is shown to be accompanied by the development of an open-porous structure in the polymer. Depending on the tensile strain, volume porosity of the samples can achieve up to ~55 vol. %, and the parameters of the porous structure (diameters of pores) lie within the nanoscale interval. The formed nanoporous structure in the solvent-crazed samples is characterized by a highly developed surface and appears to be thermodynamically unstable; as a result, the concomitant relaxation processes lead to a partial or complete disappearance of porosity. The effective approach providing stabilization and long-term service life of the solvent-crazed samples based on high-density polyethylene is proposed, and this approach involves a maximally complete removal of solvent from the volume of the polymer samples and their subsequent annealing. This approach makes it possible to prepare the open-porous materials based on polyolefins with stable characteristics, and these materials present an evident practical interest.

Key words: polyethylene, crazing, physically active medium, open porosity.

Введение

Формирование пористости в полимерах (пленках, волокнах) и создание открытопористых полимерных материалов со стабильными характеристиками представляет собой важную задачу как с научной, так и с практической точки зрения для получения различного рода мембран, сорбентов, пористых подложек, субстратов и пр. [1 – 10].

В настоящее время известно несколько фундаментальных подходов к созданию открытопористых полимерных материалов. Среди них следует отметить традиционные методы мокрого формования полимеров и фазового разделения в системе, введение порообразующих агентов или пороенов (веществ, способных к разложению с выделением большого количества газообразных продуктов) в расплавы и растворы полимеров или даже в мономер до начала

полимеризации, получение трековых мембран при облучении полимеров и травлении облученных зон и др. [1 – 16].

Однако следует отметить, что наряду с достоинствами каждый из методов не лишен своих недостатков [1 – 20].

В этой связи метод холодной вытяжки твердых полимеров по механизму крейзинга в жидких средах для придания полимерным изделиям (пленкам и волокнам) требуемого уровня пористости представляется весьма эффективным подходом, во многом лишенным вышеперечисленных недостатков [21 – 28]. Одним из главных достоинств данного подхода является возможность создания пористых материалов с заданной морфологией и контролируемые параметрами пористой структуры для самого широкого круга промышленно выпускаемых как полукристаллических, так и стеклообразных полимеров.

Известно, что холодная вытяжка полимеров в присутствии физически активных жидких сред по механизму крейзинга приводит к возникновению в полимере высокопористой структуры, при этом в зависимости от степени вытяжки уровень объемной пористости достигает 50 – 55 %, а размеры пор лежат в нанометрическом диапазоне в пределах 10 нм [21 – 25]. Данная пористая структура сформирована сложной системой взаимосвязанных фибрилл, агрегатов, ориентированных вдоль направления вытяжки макромолекул, разделенных в пространстве порами нанометрического размера. Таким образом, в полимере формируется морфологически сложная коллоидная система, характеризующаяся избыточно высоким уровнем удельной поверхности и, следовательно, высокой термодинамической неустойчивостью.

Согласно предложенным структурным моделям, пористая структура представлена фибриллярными агрегатами макромолекул, ориентированными вдоль направления вытяжки, которые разделены порами нанометрического размера [21, 22]. В данной системе полимерные фибриллы представляют собой особого рода коллоидные частицы с высоким уровнем асимметрии формы за счет значительных размеров тяжей вдоль направления вытяжки и исключительно малых поперечных размеров (до нескольких нанометров). Механизм и условия возникновения пористой структуры при крейзинге подробно описаны в многочисленных публикациях и монографиях, посвященных этому вопросу [21 – 25, 27, 28].

Таким образом, крейзинг может рассматриваться как эффективный способ создания в образце пористости нанометрического уровня, хотя при этом

возникают очевидные проблемы, связанные со стабилизацией нанопористой структуры полимера и сохранением в образцах открытой и стабильной во времени пористости, поскольку возникающая при крейзинге высокоразвитая и термодинамически неустойчивая нанопористая система стремится уменьшить свою поверхность, что приводит к частичному или полному исчезновению пористости [21 – 24].

В связи с этим, цель данной работы — исследование возможностей создания и стабилизации высокоразвитой пористой системы, возникающей в процессе крейзинга при сохранении параметров, определяющих ценные свойства такого рода материалов, и создание открытопористых полимерных материалов на примере систем на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП).

Экспериментальная часть

В данной работе исследовали пленки промышленного экструдированного ПЭВП марки 6751 (фирма DSM, Голландия). Исходная толщина пленок составляла 25 мкм.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на термоанализаторе DuPont 1090; скорость нагревания составляла 10 К/мин. Для расчетов степени кристалличности образцов теплота плавления идеального кристалла полиэтилена составляет 290 Дж/г. Согласно данным ДСК, начальная степень кристалличности ПЭВП пленок составляла ~58%. Следовательно, ~42% полимера составляет материал аморфных прослоек, которые при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии, поскольку температура стеклования ПЭ – 120°C [29].

Начальные размеры пленок составляли 50 × 30 мм. Растяжение пленок осуществляли на воздухе и в присутствии жидких сред. Скорость растяжения 5 мм/мин. Деформирование пленок осуществляли в направлении, параллельном направлению оси экструзии. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

В качестве физически активной жидкой среды для проведения крейзинга использовали классический углеводород — гептан. Гравиметрические измерения показали, что при выдерживании образцов в гептане данный растворитель вызывает объемное набухание ПЭ, которое при комнатной температуре составляет порядка 5%.

Пористость образцов определяли по изменению геометрических размеров образцов в процессе вытяжки и вычисляли по формуле

$$W = \frac{\Delta V}{V} \cdot 100\%,$$

где V — общий объем образца, определяемый из его геометрических размеров, ΔV — приращение объема в процессе вытяжки. Измерения проводили не менее чем на пяти образцах. Ошибка эксперимента составляла $\pm 3\%$.

При изучении структуры крейзованных материалов для предотвращения усадки и структурных перестроек после окончания деформирования пленки зажимали по контуру в специальной круговой рамке (изометрические условия) без удаления жидкой среды из объема образца. В данном случае можно предполагать, что структура деформированной пленки наиболее близка к структуре, непосредственно реализуемой в процессе холодной вытяжки в присутствии жидких сред — к так называемой “нативной” структуре.

Внутреннюю структуру материалов исследовали методом проникновения жидкостей под действием градиента давления при избыточном давлении 1 атм. Из данных по проницаемости и пористости, согласно описанным в [30] гидродинамическим моделям течения жидкостей по пористым системам, вычисляли диаметр пор. Систематическая ошибка измерения объемных потоков жидкости через крейзованные образцы составляла не более 3–5 %. Ошибка при вычислениях размеров пор не превышала 5%.

Для изучения влияния удаления жидкой среды из объема полимерных образцов на структуру полимера и возможности приготовления пористых материалов на основе ПЭВП нативные образцы высушивали до постоянного веса в тех же изометрических условиях при фиксировании размеров по всему контуру образца на воздухе под струей сжатого воздуха в течение 30 минут (“сухие” образцы).

Для стабилизации высокодисперсной пористой структуры высушенные образцы отжигали при 110°C в течение 30 минут.

Результаты и обсуждение

Известно, что крейзинг полукристаллических полимеров в присутствии жидких физически активных сред протекает по механизму делокализованного крейзинга, при котором пористость развивается в полимерном образце макроскопически однородно и делокализована по всему объему образца (что и дало название этому виду крейзинга) [31 – 34]. В процессе крейзинга деформирование полимера сопровождается увеличением пористости и формированием высокоразвитой поверхности.

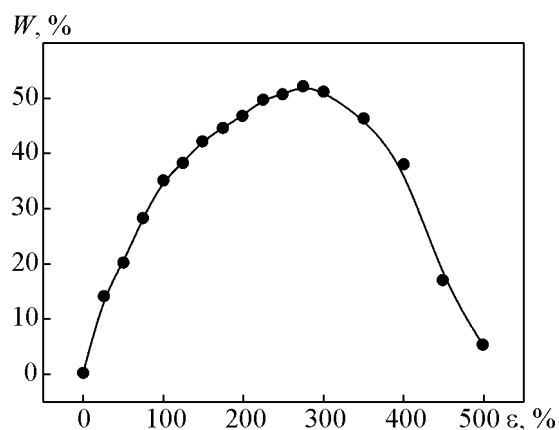


Рис. 1. Зависимость объемной пористости W от степени вытяжки ϵ пленок ПЭ в гептане.

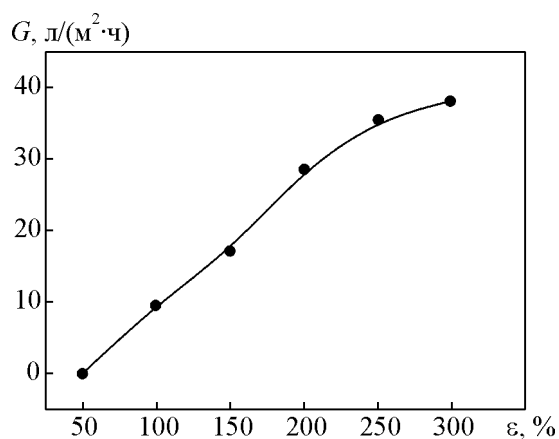


Рис. 2. Зависимость проницаемости G гептана через пленки ПЭ, деформированные в гептане, от их степени вытяжки ϵ .

Наиболее важной характеристикой пористых материалов является их объемная пористость. На рис. 1 представлена зависимость объемной пористости W от степени вытяжки ПЭВП в жидкой среде (гептане). Хорошо видно, что деформирование ПЭ в присутствии активной жидкой среды протекает со значительным увеличением объема образца, достигающим ~55%. По мере увеличения степени вытяжки этот рост постепенно замедляется, кривая выходит на плато, а затем пористость проявляет видимую тенденцию к уменьшению. Отметим, что в данной работе впервые описано снижение пористости образца при делокализованном крейзинге по мере увеличения степени вытяжки, что, по аналогии с классическим крейзингом [21 – 24], позволяет говорить о том, что в процессе вытяжки происходит коллапс пористой структуры и уменьшение пористости вплоть до ее полного исчезновения.

Наличие в образцах открытой пористости подтверждается прямыми экспериментами по изме-

рению потока жидкости под действием градиента давления. На рис. 2 представлена зависимость потока жидкости через пленки ПЭ, деформированные в этой же жидкости (гептан), от их относительной деформации. Для предотвращения возможности протекания различного рода структурных перестроек образец непосредственно после вытяжки во влажном состоянии фиксировали по всему контуру в металлической рамке (“нативные” образцы). Данная зависимость носит экстремальный характер и проходит через максимум в районе 250%, после чего очевидна тенденция к уменьшению потока.

Была исследована стабильность пористой системы, полученной в процессе делокализованного крейзинга. Установлено, что сколько-нибудь заметных изменений потока жидкости через образцы, находящиеся в изометрических условиях, в течение длительного времени (1 недели) не наблюдается. Этот факт позволяет сделать вывод об относительно высокой устойчивости фибриллярно-пористой структуры и отсутствии значительных структурных перестроек в образцах с фиксированными размерами в отличие от случая классического крейзинга, когда формирующаяся фибриллярно-пористая структура способна релаксировать во времени (72 часа) даже в образцах с фиксированными геометрическими размерами, что макроскопически проявляется в значительном уменьшении потока во времени и регистрируется методом проницания жидкостей под действием градиента давления [35] и связано с коагуляцией фибрилл в поверхностных слоях крейзов.

На рис. 3 представлены рассчитанные согласно известным гидродинамическим моделям по данным жидкостной проницаемости и измерений пористости параметры пористой структуры крейзованных образцов, таких как диаметр пор. Диаметр пор

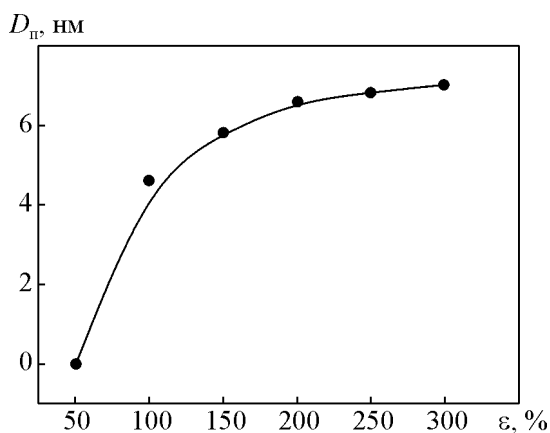


Рис. 3. Зависимость диаметров пор D_p в ПЭ, деформированном в гептане, от степени вытяжки ε .

соответствует расстоянию между соседними фибриллами.

Хорошо видно, что с увеличением степени вытяжки диаметры пор увеличиваются, и такого рода изменения параметров пористой структуры в процессе деформирования являются характерным признаком делокализованного крейзинга [31 – 34].

Интересной особенностью представленных результатов является тот факт, что с увеличением деформации, начиная с некоторой ее величины (200%), рост как пористости (рис. 1), так и потока жидкости (рис. 2) через крейзованные образцы прекращается, и далее наблюдается тенденция к уменьшению потоков, хотя при этом и не наблюдается резкого уменьшения пористости и диаметров пор и фибрилл в образцах. Это позволяет предположить, что в случае делокализованного крейзинга, как и в случае классического крейзинга, высокодисперсная фибриллярно-пористая структура склонна к коллапсу. Ранее [31 – 34] полагали, что для делокализованного крейзинга характерно отсутствие стадии коллапса. Эта тенденция к коллапсу для случая делокализованного крейзинга требует дополнительных исследований. Вполне вероятно, что в случае менее активных жидких сред, стадия коллапса наступает при меньших деформациях, что позволит в дальнейшем точнее охарактеризовать особенности этого структурного перехода.

Рассмотрим влияние различных факторов на стабильность высокопористых полимерных материалов, полученных при деформировании в присутствии жидких сред по механизму делокализованного крейзинга.

Как было неоднократно отмечено ранее [21 – 25, 27], крейзинг сопровождается развитием в образце высокого уровня пористости нанометрического уровня. Очевидно, что столь высокий уровень избыточной поверхностной энергии приводит к крайней высокой термодинамической нестабильности такого рода структуры, которая стремится уменьшить свою высокоразвитую поверхность за счет протекания различного рода структурных перестроек. Так, например, если образец ПЭ непосредственно после его вытяжки в активной среде освободить из зажимов, то происходит практически полное восстановление его продольных размеров до исходного уровня как в присутствии активной жидкой среды, так и при ее удалении и замене на воздух; очевидно, что при этом происходит полное исчезновение пористой структуры.

Таким образом, само по себе проведение крейзинга хотя и обеспечивает возникновение пористой структуры, но ее сохранение и стабильность пред-

ставляют собой самостоятельные задачи, требующие своего решения.

При удалении жидкой среды из объема образцов на воздухе при фиксированных продольных размерах образец становится молочно-белым, что свидетельствует о присутствии в нем многочисленных рассеивающих свет неоднородностей. Отметим и тот факт, что удаление жидкой среды из объема образца приводит к его значительному поперечному сужению в центральной части. Данные по проницаемости жидкостей под действием градиента давления показывают, что в этом случае происходит существенное снижение (на 80%) проницаемости для образцов, вытянутых на 100–150%; при степени вытяжки 150% и более проницаемость высушенных образцов падает практически до нуля.

Однако при удалении растворителя из объема крейзованного полимера после проведения вытяжки в присутствии гептана в полностью изометрических условиях (высушивании) или, иначе говоря, при фиксировании размеров по контуру, образец не может изменить своих геометрических размеров и сохраняет свою пористость. Уровень проницаемости полностью соответствует проницаемости “нативных” образцов в присутствии среды, что говорит об отсутствии каких-либо структурных перестроек в процессе высушивания и о том, что образец сохраняет исходные параметры пористой структуры, формирующейся в процессе вытяжки и присущие “нативному” образцу.

В данном случае нельзя не отметить, что в случае классического крейзинга для образцов, приготовленных в полностью аналогичных условиях, то есть при высушивании зажатых по контуру пленок ПЭТФ в изометрических условиях после проведения вытяжки в присутствии жидких адсорбционно-активных сред, проницаемость образцов снижается во времени даже в присутствии активной жидкой среды, а при удалении среды падает до нуля, при этом образцы, будучи зажатыми по контуру, полностью сохраняют геометрические размеры и, следовательно, можно предположить, что они сохраняют и свою пористость. Однако исследования методом сканирующей электронной микроскопии обнаружили тот факт, что в случае классического крейзинга внутренняя пористая структура каждого крейза оказывается полностью изолированной с внешних сторон плотной пленкой, образованной скоагулировавшими фибриллами по аналогии со слоем льда на поверхности воды; эта пленка является полностью монолитной, и ее толщина составляет 2–5 мкм. При этом показано, что данная монолитная пленка на поверхности крейзов способна к пептизации под действием

активных жидких сред [21–23], и образец способен частично восстановить открытую пористость, о чем свидетельствуют эксперименты по проницаемости жидкостей под действием градиента давления [21].

В случае делокализованного крейзинга не происходит изменений структуры крейзованного материала как во времени в присутствии активной среды, так и при удалении среды из объема крейзованного полимера и ее замене на воздух. Такого рода поведение может быть связано с тем, что продольные размеры фибрилл столь малы, что они не обладают способностью к взаимодействию и коагуляции и не способны таким образом уменьшать избыточную поверхность термодинамически нестабильной системы.

Несмотря на то, что после сушки крейзованные образцы на основе ПЭВП, будучи зажатыми по контуру в полностью изометрических условиях, отличаются высоким уровнем стабильности и не претерпевают структурных перестроек во времени, при высвобождении образцов из рамки их релаксация в свободном состоянии сопровождается значительной продольной усадкой, причем этот процесс оказывается растянутым во времени: в первые часы процесс протекает достаточно интенсивно, а затем существенно замедляется. В конечном итоге, в зависимости от начальной степени вытяжки образца усадка составляет до 50%. Очевидно, что при этом закономерно изменяется как пористость, так и проницаемость образцов. Таким образом, после удаления жидкой среды из объема крейзованные образцы в свободном состоянии не обладают достаточной структурной жесткостью и стабильностью формы и, следовательно, удаления жидкой среды из объема полимера за счет проведения стадии высушивания в изометрических условиях недостаточно для стабилизации открытопористой структуры и получения пористых материалов со стабильными характеристиками.

В технологической практике традиционным способом повышения стабильности формы полимерных образцов, например, для фиксирования ориентации, является отжиг. Выбор температуры отжига проводили по данным классических термомеханических испытаний при изометрическом нагреве деформированных образцов и измерению уровня напряжения в зависимости от температуры. При этом максимум термомеханической кривой наблюдали при 110°C. Таким образом, отжиг крейзованных образцов проводили при 110°C.

Интересной особенностью крейзованных образцов на основе ПЭВП является тот факт, что при проведении отжига “влажных” образцов непосредствен-

но после вытяжки в активной жидкой среде (образцов без удаления растворителя) или хотя бы частично “влажных” образцов они становятся прозрачными, и данное визуальное наблюдение говорит о залечивании пор и об исчезновении пористости. Эти наблюдения также полностью подтверждаются данными по проницаемости жидкости под действием градиента давления — образцы становятся полностью монолитными и не проницаемы для жидкости.

Однако, если удаление жидкой среды из объема крейзованных образцов проводить максимально полно, то после проведения отжига образцы становятся молочно-белыми и в дальнейшем свой внешний вид не теряют. Так, например, полного удаления жидкой среды удается достичь проведением интенсивной сушки в струе сжатого воздуха в течение 30 минут.

Исчезновение или залечивание пористой структуры при отжиге влажных образцов, то есть образцов, во внутренней структуре которых присутствует активный растворитель, можно объяснить тем, что в присутствии растворителя понижается температура плавления кристаллических областей полимера, происходит существенное размягчение жесткого кристаллического каркаса, необходимого для сохранения пористой структуры. Показано, что проведение отжига полностью высушенных крейзованных образцов при температурах выше температуры плавления ПЭ (129°C) также закономерно приводит к полному исчезновению пористой структуры и монолитизации образцов.

После проведения отжига проводили измерения проницаемости образцов. Установлено, что проницаемость крейзованных образцов после отжига в полностью изометрических условиях (при фиксировании размеров по контуру) сохраняется на уровне проницаемости “нативных” и высушенных образцов. Этот факт говорит о том, что в процессе отжига пористая структура образца не претерпевает значительных перестроек, и такие параметры пористой структуры, как пористость и диаметр пор также соответствуют параметрам пористой структуры “нативных” образцов.

Для изучения стабильности после проведения отжига образцы высвобождали из зажимов, наносили метки на заданном расстоянии и следили за их усадкой. Установлено, что после высвобождения образцов из контурной рамки образцы в свободном состоянии не меняют своих геометрических размеров, а следовательно, и пористость в течение длительного времени (по крайней мере, в течение нескольких лет). Данные жидкостной проницаемости под действием градиента давления показывают, что образцы в

свободном состоянии также не изменяют своей проницаемости, то есть параметры пористой структуры остаются неизменными на уровне показателей “нативных” образцов.

Важно отметить и тот факт, что после отжига образцы сохраняют свои геометрические размеры и высокий уровень проницаемости даже при пропитывании их различного рода органическими растворителями (в том числе и пластифицирующими ПЭ углеводородами) и при последующем удалении данного растворителя из объема образца. Этот факт представляется важным с точки зрения возможного использования пористых материалов в качестве мембран, устойчивых к действию различного рода химических реагентов.

Высокий уровень стабильности формы и характеристик пористой структуры крейзованных образцов после отжига возможно объяснить повышением уровня общей кристалличности в результате отжига. Для проверки данного предположения образцы были изучены методом ДСК, при этом в качестве образца сравнения был выбран исходный образец ПЭВП. Исследовали ПЭ после его отжига при 110°C в течение 30 минут и образец ПЭ после его растяжения в присутствии активной жидкой среды на 200% в гептане и последующей интенсивной сушки и отжига при 110°C. Показано, что все три термограммы являются практически идентичными и площадь пика плавления не изменяется; следовательно, при отжиге образец ПЭ не меняет свою степень кристалличности. Таким образом, увеличение жесткости и высокая стабильность формы не связаны с увеличением общей степени кристалличности образцов. Однако, можно предположить, что в процессе растяжения по механизму делокализованного крейзинга пластическая деформация сопровождается реорганизацией кристаллической структуры полимера за счет раздвижения и переориентации ламелей при сохранении общей степени кристалличности. При этом возможно искажение прежнего кристаллического каркаса, нарушение узлов и связей между соседними кристаллитами, и возникновение многочисленных структурных дефектов [36]. В результате искаженная кристаллическая структура оказывается слабо фиксированной в местах контактов между кристаллитами. Таким образом, несмотря на то, что отжиг не приводит к увеличению степени кристалличности, этот процесс сопровождается залечиванием такого рода структурных дефектов, увеличением толщины кристаллических ламелей [36] и своеобразным “спаиванием” и стабилизацией кристаллического каркаса при данной температуре отжига. В результате система

увеличивает свою жесткость, что и обеспечивает в дальнейшем стабильность формы и характеристик крейзованных образцов.

Заключение

Предложены подходы к стабилизации термодинамически неустойчивой и высокоразвитой пористой структуры образцов ПЭ после проведения их деформирования в присутствии физически активной жидкой среды по механизму делокализованного крейзинга. Показано, что проведение максимального полного удаления жидкой среды из объема полимера и последующего отжига позволяет получить открытопористые полимерные материалы на основе пленок ПЭВП, при этом удается полностью сохранить как высокий уровень пористости, так и параметры нанопористой структуры. Данный подход позволяет получить материалы, отличающиеся высоким уровнем стабильности, в том числе стабильностью формы, неизменностью характеристик в течение длительного времени и устойчивостью к воздействию химических сред и температуры. Такого рода системы могут найти свое практическое применение и быть эффективно использованы в качестве дышащих пленочных материалов, мембран, сорбентов, пористых подложек или субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке НШ-2467.2008.03, Госконтракта № 02.740.11.0143, РФФИ 09-03-00430-а.

Литература

1. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия 1971, 372 с.
2. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны, М.: Химия. 1981, 232 с.
3. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987, 312 с.
4. Тимашев С. Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988, 237 с.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007, 576 с.
6. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975, 232 с.
7. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978, 352 с.
8. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986, 272 с.
9. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1995, 400 с.
10. Osada Y., Nakagawa T. Membrane science and technology. New York; Marcel Dekker, 1992, 467 p.
11. Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии. Л.: Химия, 1991, 240 с.
12. Флейшер Р.Л., Прайс П.В., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах. М.: Энергоиздат, 1981, т. 2, с. 115 – 145.
13. Нечаев А.Н., Апелъ П.Ю., Черкасов А.Н., Полоцкий А.Е., Первов Н.В. Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны. Мембраны, 2003, т. 20, № 4, с. 19 – 24.
14. Alfrey T., Lloyd W. Preparation of porous structures. US Patent no. 3,322,695, (1967).
15. Ni-Hong Li, Benson J.R. Polymeric microbeads and method of preparation. US patent no.5,583,162. (1996).
16. Ramoto A.T. Process for making microporous polyethylene hollow fibers. US Patent № 4,182, 582. (1985).
17. Topolkaraev, et al. Microporous film with improved properties. US Patent № 5,968,63. (1999).
18. Sprague B.S. Relationship of structure and morphology to properties of hard elastic fibers and films. J.Macromol.Sci. Phys., 1973, v. 8, p. 157 – 187.
19. Elyashevich G.K., Karpov E.A., Kozlov A.G. Deformation behavior and mechanical properties of hard elastic and porous films of polyethylene. In: mechanical behavior of polymeric materials (Ed.Kahovec J.). Wiley-VCH Verlag GmbH. Prague, 1999, p. 91 – 101.
20. Dmitriev I., Bukosek V., Lavrentyev V., Elyashevich G. Structure and deformational behavior of poly(vinylidene fluoride) hard elastic films. Acta Chim.Slov., 2007, v. 54, p. 784 – 791.
21. Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984, 192 с.
22. Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005, 230 с.
23. Ярышева Л.М., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Крейзинг как метод создания пористых материалов. Высокомолек. соед. Сер.А, 1993, т. 35, № 7, с. 913 – 921.
24. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Elsevier, Amsterdam, N-Y, Tokyo 1995, 410 p.
25. Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурные аспекты неупругой деформации стеклообразных полимеров. Высокомолек. соед. Сер.А, 2005, т. 47, № 7, с. 1332 – 1367.
26. Kramer E.J., Berger L.L. Adv. Polym. Sci. 91/92. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 1990, p. 1 – 53.
27. Волинский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Динамика крейзинга полимеров в жидких средах. Обзор. Высокомолек. соед. Сер.С, 2001, т. 43, № 12, с. 2289 – 2389.
28. Волинский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Крейзинг полимеров в жидких средах — уникальный, непрерывный способ введения в полимерное волокно модифицирующих добавок. Химические волокна, 2006, № 2, с. 58 – 64.
29. Волинский А.Л., Уколова Е.М., Шматок Е.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. О различных видах крейзинга, реализующихся

- при деформировании полимеров в жидких средах. ДАН, 1990, т. 310, № 26, с. 380 – 383.
30. Энциклопедия полимеров. М.: Большая Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 1008.
31. Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. Использование метода жидкостного проникновения для определения структуры крейзов, возникающих при деформировании полимеров в жидких средах. Высокомолек. соед. Сер.Б, 1989, т. 31, № 3, с. 211 – 216.
32. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. О двух видах крейзинга, реализующихся при деформировании полимеров. Высокомолек. соед. Сер. А, 1991, т. 33, № 5, с. 1004 – 1011.
33. Ярышева Л.М., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Эффективность влияния жидких сред на механические свойства полимеров для различных видов крейзинга. Высокомолек. соед. Сер. Б, 1990, т. 32, № 7, с. 529 – 533.
34. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Делокализованный крейзинг полимеров в жидких средах. Обзор. Высокомолек.соед. Сер.Б, 2000, т. 42, № 3, с. 549 – 563.
35. Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Стабильность структуры крейзов, возникающих при деформировании стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных жидких средах. Высокомолек. соед. Сер. Б, 1992, т. 33, № 2, с. 67 – 71.
36. Rueda D.R., Martinez-Salazar J., balta-Calleja F.J. Annealing effects in lamellar linear polyethylene as revealed by microhardness. Journal of Materials Science, 1985, v. 20, no. 3, p. 834 – 838.

Аржакова Ольга Владимировна — Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области структуры и механики полимеров, фундаментальных основ неупругой деформации твердых полимеров, разработки методов получения полимерных разделительных мембран, нанокompозитов. E-mail: arzhakova8888@gmail.com.

Долгова Алла Анатольевна — Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области структуры и механики полимеров, разработки методов получения полимерных разделительных мембран, нанокompозитов. E-mail: dolgova2003@mail.ru.

Ярышева Лариса Михайловна — Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области структуры и механики полимеров, разработки фундаментальных основ неупругой деформации твердых полимеров, новых методов получения полимер-полимерных смесей, электропроводящих полимеров. E-mail: yarishev@gmail.com.

Волынский Александр Львович — Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией структуры полимеров. Специалист в области структуры аморфных и кристаллических полимеров, взаимосвязи структуры и свойств полимеров, структурно-физической модификации полимеров, разработки фундаментальных основ неупругой деформации твердых полимеров, фундаментальных основ деформации систем — “твердое покрытие на податливом основании”. E-mail: volynskii@mail.ru.

Бакеев Николай Филиппович — Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, доктор химических наук, академик РАН, профессор. Специалист в области структуры аморфных и кристаллических полимеров, взаимосвязи структуры и свойств полимеров, структурно-физическая модификации полимеров, разработки методов получения нанокompозитов. E-mail: bakeev@ispmt.ru.