

УДК 541.64:539.3

КРЕЙЗИНГ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

© 2012 г. Л. М. Ярышева, Е. Г. Рухля, А. Ю. Ярышева[#], А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

Поступила в редакцию 29.11.2010 г.

Принята в печать 06.04.2011 г.

Проведен обзор работ авторов по разработке нового универсального метода получения полимер-полимерных смесей. Метод основан на явлении крейзинга, который реализуется при деформировании полимеров в адсорбционно-активных жидких средах. Очень важно, что в процессе крейзинга в полимере развивается уникальная фибриллярно-пористая структура с размерами пор и фибрилл не более нескольких десятков нанометров. Описано два подхода для создания полимер-полимерных смесей. Согласно первому подходу нанопористая структура крейзованного полимера заполняется мономером, и его последующая полимеризация *in situ* приводит к получению полимер-полимерных смесей. Вторым подходом, недавно открытым авторами, основан на прямом проникновении макромолекул в развивающуюся при вытяжке в адсорбционно-активной жидкости фибриллярно-пористую структуру деформируемого полимера. В обоих случаях удается получить широкий круг полимерных смесей с высокой степенью дисперсности компонентов. Показано, что получаемые таким образом материалы имеют особый комплекс механических, электрических и сорбционных свойств, обусловленных специфической фибриллярно-пористой структурой крейзованного полимера. Механизм крейзинга и условия деформирования исходного полимера позволяют регулировать состав, структуру и свойства смесей. Рассмотрены возможности прикладного использования полимерных смесей, получаемых при вытяжке полимеров в адсорбционно-активных жидких средах по механизму крейзинга.

Ключевые слова: крейзинг полимеров, смеси полимеров, структура полимерных смесей, электрические, сорбционные, механические свойства полимерных смесей.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение
2. Крейзинг как метод придания полимерам наноразмерной пористости
3. Особенности получения полимер-полимерных смесей на основе полимеров, деформированных в жидких средах по механизму крейзинга
 - 3.1. Особенности получения полимер-полимерных смесей методом полимеризации *in situ* в крейзованной полимерной матрице
 - 3.2. Метод прямого введения второго полимерного компонента в полимер, деформируемый по механизму крейзинга
4. Физико-механические свойства полимерных смесей, полученных методом крейзинга
 - 4.1. Механические свойства полимерных смесей, полученных путем полимеризации *in situ* в крейзованной полимерной матрице
 - 4.2. Сорбционные свойства полимер-полимерных нанокомпозитов, полученных полимеризацией *in situ* в крейзованной полимерной матрице
 - 4.3. Электропроводящие полимерные смеси, получаемые полимеризацией *in situ* в крейзованной полимерной матрице
 - 4.4. Пролонгированное выделение высоковязкого компонента из структуры крейзованного полимера

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы происходит бурное развитие научных направлений, связанных с получением многокомпонентных многофазных полимерных систем. Основной трудностью, препятствующей прогрессу в этой области, является термодинамическая несовместимость большинства

[#] Автор для связи (тел.: +7 (495) 939-11-82; эл. почта: alyonusha@gmail.com, yarishev@gmail.com, volynskii@mail.ru).

полимеров друг с другом, связанная с малыми значениями энтропии смешения [1]. В результате этого смешиваемые полимеры в той или иной степени распадаются на протяженные фазы, имеющие плохую взаимную адгезию, что существенно ухудшает свойства получаемых композиций. Для преодоления проблем, связанных с плохой совместимостью полимеров, продуктивным подходом является создание полимер-полимерных нанокомпозитов, т.е. создание устойчивых многофазных систем с высоким уровнем взаимной дисперсности. Получение такого рода нанокомпозитов удается осуществить посредством одновременной или последовательной полимеризации двух мономеров в условиях, исключающих их сополимеризацию. Такой подход позволяет достичь высокого взаимного диспергирования полимерных компонентов в конечном продукте. Указанный способ известен достаточно давно и был разработан для получения так называемых взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) [2]. Этот класс полимер-полимерных смесей синтезируют путем совмещения двух или более мономеров с последующей их независимой полимеризацией. В этом случае фазовое разделение в системе происходит в процессе полимеризации, однако в таких условиях оно не приводит к расслоению системы на протяженные фазы. Как следствие, ВПС представляют собой двухфазные системы, имеющие высокий уровень взаимной дисперсности компонентов, находящихся в контакте друг с другом.

Существуют два основных способа получения ВПС:

1. Одновременные ВПС (системы, получаемые одновременной полимеризацией двух или более мономеров);
2. Последовательные ВПС (системы, получаемые путем набухания мономера 2 в готовой сетке полимера 1 с последующей его полимеризацией *in situ*).

Главные особенности получения ВПС обобщены в монографии Сперлинга [2].

С точки зрения предмета данного обзора важно отметить, что подавляющее большинство ВПС являются типичными наносистемами. Действительно, размеры доменов полимера 2 в сетке полимера 1 (D_2) могут быть выражены как [3]:

$$D_2 = (2\gamma W_2)/RTv_1\{[1/(1 - W_2)]^{2/3} - 1/2\}, \quad (1)$$

где W_2 – массовая доля компонента 2, γ – межфазная энергия, v_1 – эффективное число молей сшитых цепей в сетке полимера 1, R – универсальная газовая константа и T – абсолютная температура. Уравнение (1) было подвергнуто многочисленным экспериментальным проверкам с использованием прямых микроскопических измерений фазовых доменов в ВПС.

Было показано, что в подавляющем большинстве случаев размеры фазовых доменов, рассчитанные по уравнению (1) и определенные с помощью электронной микроскопии, хорошо соответствуют друг другу. Более того, эти размеры составляют, например, для ВПС на основе бутадиенстирольного каучука и полистирола (ПС) от 48 до 150 нм в зависимости от состава и степени сшивания [3], что позволяет отнести указанные системы к типичным нанокомпозитам. Расчеты для ВПС на основе касторовое масло–уретан/ПС дают размеры фазовых доменов от 25 до 55 нм, что полностью подтверждается данными электронной микроскопии [4]. Аналогичные результаты были получены в работах [5–8]. Даже гомо-ВПС на основе ПС (данные системы получают путем набухания сшитого ПС в стироле с последующей полимеризацией *in situ*) также демонстрирует наличие доменов с размерами 6–10 нм [9]. Размеры агрегатов ПЭО в полузавзаимопроникающих сетках на основе сшитого полиметакрилата, определенные методами ДСК, МУР и др., составили около 10 нм [10].

В последние годы ВПС часто получают в виде многофазных наногелей, пригодных для решения многих важных прикладных задач, таких как модуляция света [11], распознавание гемоглобина в водных растворах [12], долговременное выделение низкомолекулярных лигандов в окружающую среду [13] и др. [14, 15]. Более того, принцип получения ВПС используют для создания классических нанокомпозитов – так называемых органо-неорганических гибридных полимерных материалов [16–18].

Итак, существует и широко используется метод получения полимер-полимерных нанокомпозитов путем осуществления двух независимо протекающих процессов синтеза полимеров, сопровождающийся фазовым разделением полимерных компонентов.

В то же время существует и принципиально иной подход к созданию полимер-полимерных нанокомпозитов. В самом общем виде этот подход заключается в создании нанопористой полимерной матрицы с последующим заполнением образованных пор вторым полимерным компонентом. При таком подходе фазовая неоднородность компонентов не возникает в процессе полимеризации, а закладывается на стадии возникновения нанопористости полимерной матрицы. Этот метод широко используется для модификации полимерных мембран. Например, для придания гидрофильности и повышения селективности разделения по отношению к воде получены новые композиционные мембраны на основе пористых ПЭ пленок и сшитой полиакриловой кислоты [19]. В тех же микропористых матрицах ПЭ была проведена полимеризация электропроводящих полимеров в работе [20].

Универсальным методом придания полимерным пленкам и волокнам наноскопической пористости является крейзинг полимеров в жидких средах [21, 22]. В связи с этим использование нанопористых крейзованных полимеров представляется перспективным с точки зрения создания новых видов полимер-полимерных смесей с высоким уровнем дисперсности компонентов.

Целью данного обзора является анализ данных, касающихся метода получения полимер-полимерных смесей с использованием крейзованных полимеров, а также демонстрация некоторых их свойств.

2. КРЕЙЗИНГ КАК МЕТОД ПРИДАНИЯ ПОЛИМЕРАМ НАНОРАЗМЕРНОЙ ПОРИСТОСТИ

Крейзинг полимеров в жидких средах представляет собой один из фундаментальных видов неупругой пластической деформации твердых полимеров [23, 24]. Этот вид деформации, являющийся по существу своеобразным проявлением эффекта Ребиндера в полимерах [25, 26], приводит к диспергированию твердого полимера на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные микропустотами примерно такого же размера. Деформация полимера по механизму крейзинга легко реализуется при его растяжении в так называемых адсорбционно-активных средах (ААС) [21, 22] и происходит путем зарождения и развития особых зон пластически деформированного полимера – крейзов.

Процесс развития деформации при крейзинге можно условно разделить на несколько стадий и оценить вклад каждой из них в формирование пористой структуры в полимере [21, 22]. Динамометрическая кривая растяжения и общий характер эволюции структуры в зависимости от степени вытяжки полимера в ААС представлен на рис. 1. Первая стадия – зарождение крейзов. Установлено, что этот процесс носит локально-критический характер и связан с потерей устойчивости дефектов реального полимера. При этом роль дефекта могут выполнять неровности рельефа поверхности, неоднородности структуры полимера, разнообразные механические примеси. Число зарождающихся крейзов можно регулировать, изменяя дефектность исходного полимера, осуществляя предварительное зарождение большого числа крейзов в более жестких условиях деформирования [27] или используя предварительную ориентацию полимера [28]. Стадия зарождения крейзов является важной для формирования пористой структуры в деформированном полимере, так как именно на этой стадии можно регулировать плотность крейзов, которая зависит от условий деформирования и определяет такую технологическую характеристику, как однородность распределения пор в пористых материалах.

Вторая стадия – рост крейзов в направлении, перпендикулярном оси вытяжки. Эта стадия длится до тех пор, пока отдельные крейзы или их ансамбль не прорастут через все поперечное сечение образца. Для развития крейзов растяжение должно осуществляться в таких условиях, чтобы среда успевала проникнуть в локальную зону деформации в вершине крейза. Отсюда следует, что критическими параметрами развития крейзов и реализации пористой структуры в деформированном полимере являются скорость вытяжки, масштабный фактор образцов (особенно их толщина) и коэффициент гидродинамического сопротивления образующейся фибриллярно-пористой структуры крейза течению жидкости [29, 30]. Последний параметр, в свою очередь, определяется диаметром пор в крейзах и вязкостью среды, в которой осуществляется вытяжка.

Третья стадия развития крейзов – их уширение в направлении, параллельном оси вытяжки. Эта стадия является наиболее важной с точки зрения получения материалов с высокой пористостью. Основные параметры, влияющие на скорость уширения крейзов в зависимости от условий деформирования, остаются теми же, что и для линейной скорости роста крейзов [31]. При рассмотрении этой стадии основное внимание уделяется механизму вытяжки фибрилл в крейзах. В зависимости от природы среды (ААС или среда, оказывающая пластифицирующее влияние на полимер) может быть реализован либо механизм поверхностной вытяжки фибрилл, либо механизм ползучести.

Однако существует и еще одна стадия, наблюдаемая при еще более высоких степенях растяжения – коллапс фибриллярно-пористой структуры крейзов. На этой стадии происходит сужение образца с одновременным ориентационным вытягиванием фибрилл в крейзах. По сути дела, эта стадия ограничивает по степени вытяжки область реализации пористой структуры в деформированном полимере. Вместе с тем эта стадия развития крейзов является важной с точки зрения запечатывания пористой структуры крейзов и получения монолитных материалов. Подробнее эволюция пористой структуры в процессе крейзинга полимера изложена в работе [32]. Такой вид деформации полимера в адсорбционно-активных средах получил название классического локализованного крейзинга.

Помимо описанного выше классического крейзинга, для которого удается четко наблюдать стадии развития отдельных крейзов, существует еще один вид деформации полимеров в жидких средах – делокализованный крейзинг [33, 34]. Если классический локализованный крейзинг бо-

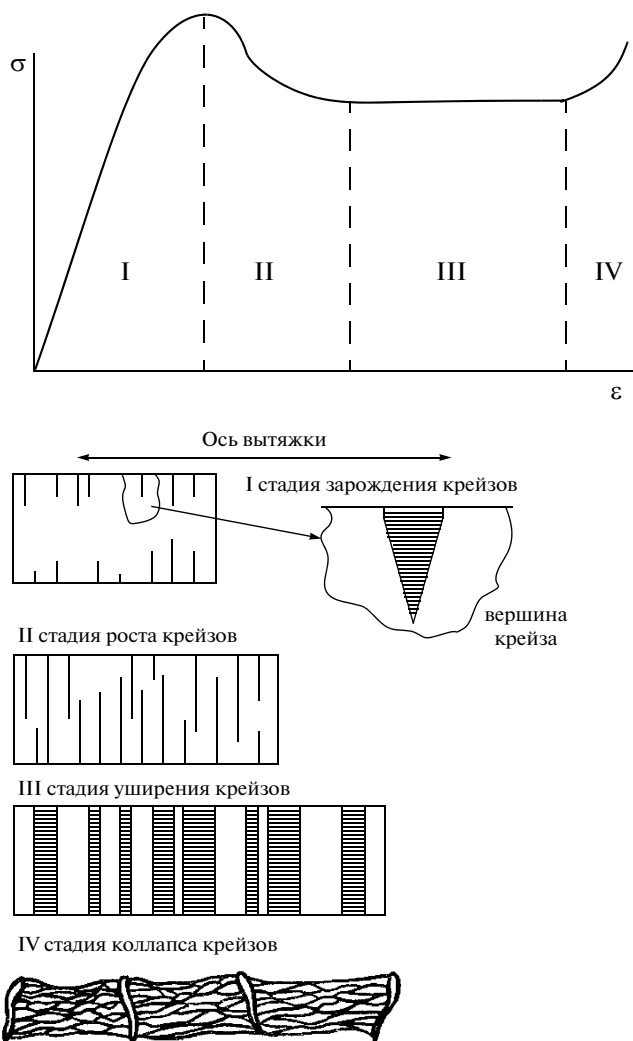


Рис. 1. Динамометрическая кривая растяжения полимера в ААС и схематическое изображение отдельных стадий развития крейзов: I – область иницирования крейзов, II – область роста крейзов, III – область уширения крейзов.

лее характерен для аморфных стеклообразных полимеров, то делокализованный крейзинг характерен только для кристаллических полимеров. В результате развития деформации по механизму делокализованного крейзинга в полимере также возникает нанопористая структура, но несколько иным способом. В этом случае развитие пористости происходит одновременно во всем объеме полимера, и на всех этапах деформации полимер представляет собой однородный нанопористый материал. Структура полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, также может быть представлена фибриллами ориентированными вдоль оси вытяжки полимера и пустотами между ними.

Общей особенностью структуры крейзованных полимеров, образующихся при вытяжке полимеров как по механизму классического, так и делокализованного крейзинга, является то, что размеры фибрилл и разделяющих их микропустот имеют наноразмеры и составляют $\sim 2\text{--}20$ нм. Общая пористость при этом может достигать 60%, а удельная поверхность фибриллизованного полимера более $100\text{ м}^2/\text{г}$. Размеры пор и фибрилл в крейзах можно регулировать, изменяя степень вытяжки полимера, природу ААС, температурно-силовые режимы вытяжки, степень предварительной ориентации и структуру исходного полимера.

Существует еще одна особенность структуры крейзованного полимера. При деформировании полимера в ААС по механизму крейзинга, также как при вытяжке на воздухе, имеет место ориентация полимера. Однако ориентация макромолекул осуществляется не в монолитной шейке, а в разобренных в пространстве тончайших фибриллярных агрегатах макромолекул. Ориентированная структура полученных материалов обеспечивает их высокие механические свойства,

несмотря на наличие сквозной пористости. Однако она создает и определенные трудности в создании стабильных нанопористых материалов, связанные с предотвращением последующей усадки деформированных образцов.

Таким образом, крейзинг полимеров в адсорбционно-активных средах может быть реализован для широкого круга как аморфных стеклообразных, так и кристаллических полимеров и сопровождается образованием высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры.

3. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ В ЖИДКИХ СРЕДАХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

3.1. Особенности получения полимер-полимерных смесей методом полимеризации *in situ* в крейзированной полимерной матрице

Возникновение уникальной фибриллярно-пористой структуры при крейзинге возможно только в том случае, если образующиеся поры непрерывно заполняются окружающей жидкой средой, в которой ведут деформацию полимера. Если вытяжка осуществляется в растворе, содержащем какие-либо добавки, последние проникают в нанопористую структуру крейзов вместе с растворителем. В результате и полимер, и термодинамически несовместимое с ним низкомолекулярное вещество не только оказываются взаимно диспергированными до наноразмерного уровня, но и, что важно, образуют с полимером высокодисперсную и очень однородную смесь.

Естественно, что такие особенности крейзинга полимеров в жидких средах создают реальные предпосылки для разработки универсального метода введения в них второго компонента с целью создания нанокompозита. Возможности крейзинга, как метода создания нанокompозитов с низкомолекулярными веществами различной природы, рассмотрены достаточно широко [35]. В данной работе будут рассмотрены вопросы, связанные с различными методами получения смесей на основе крейзованных полимеров, а также с характеристикой их структуры и некоторых физико-механических свойств.

Один из методов получения смесей основан на проведении полимеризации мономеров в матрице крейзованного полимера (*in situ* полимеризация). Приведем несколько примеров получения смесей с помощью этого метода на основе полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга. Нанопоры в крейзах открыты и взаимосвязаны и могут быть заполнены мономером как при растяжении, так и путем последующей замены используемой для вытяжки ААС на мономер. Так в работе [36] были получены композиционные материалы на основе кристаллического ПЭТФ, деформируемого по механизму классического крейзинга, и поливинилпирролидона (ПВП). При этом растяжение ПЭТФ до разных степеней вытяжки осуществляли непосредственно в винилпирролидоне и последующую полимеризацию мономера осуществляли с помощью γ -облучения.

В работах [37–39] были получены электропроводящие смеси на основе аморфного ПЭТФ, также деформируемого по механизму классического крейзинга, и полианилина. В этом случае ПЭТФ предварительно деформировали до разных степеней вытяжки в ААС (*n*-бутаноле). Далее осуществляли замену среды на раствор мономера и проводили полимеризацию анилина электрохимическим методом в гальваностатическом режиме.

Полученные данные показали, что использование пористых подложек, полученных с помощью классического крейзинга, позволяет получить смеси с высоким содержанием вводимого полимера. При этом характер распределения вводимого полимера в смеси определяется специфической структурой крейзованного полимера. В зависимости от степени вытяжки, как это видно на схеме, представленной на рис. 1, получаемый материал может состоять из чередующихся участков исходного недеформированного полимера и собственно смеси, состоящей из фибриллизованного ПЭТФ и второго полимера, заполняющего пористую структуру крейзов. Лишь при больших деформациях, превышающих величину естественной степени вытяжки ПЭТФ (более 300%), когда не остается участков недеформированного полимера, структура смеси становится однородной. Содержание вводимого полимера в смеси изменяется в соответствии с изменением пористости деформированного ПЭТФ и, как представлено на рис. 2, достигает максимума в области 150–200%.

В отличие от классического децентрализованного крейзинга осуществляется однородно по всему объему образца, что делает его более привлекательным для создания новых видов полимер-полимерных смесей. Как было отмечено выше, децентрализованный крейзинг осуществляется при деформировании только кристаллических полимеров. В то же время практически все известные сегодня ВПС синтезированы на основе аморфных полимеров. Это связано с тем, что получение полимерных нанокompозитов методом полимеризации *in situ* предусматривает способность так называемой первой полимерной сетки значительно набухать во втором мономере [40, 41]. Кристаллические полимеры, такие как ПЭ или ПП, способны лишь к ограниченному набуханию в

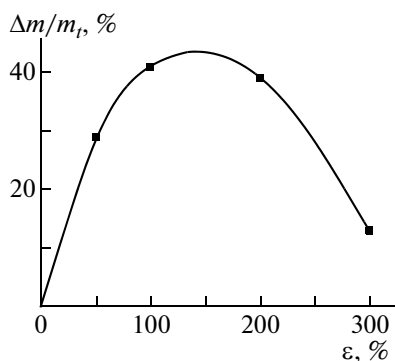


Рис. 2. Зависимость содержания полианилина в смеси ПЭТФ–полианилин от степени растяжения ПЭТФ.

органических жидкостях, имеющих к ним сродство. Набухание такого рода, как правило, невелико и составляет всего лишь несколько процентов, поскольку низкомолекулярный компонент способен проникать только в аморфные области полимера и не затрагивает кристаллиты. Поэтому естественно, что высококристаллический полимер, например полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), не способен сорбировать значительные количества низкомолекулярной жидкости, в частности мономера. Видимо, по этой причине не были синтезированы ВПС на основе кристаллических полимеров.

Крейзинг полимеров в жидких средах позволяет резко увеличить количество низкомолекулярного компонента в деформируемом полимере. Как было показано в работе [42], растяжение полимера в контакте с пластифицирующей жидкостью позволяет увеличить его набухаемость до 100 и более процентов. Это обстоятельство и было использовано в работе [43] для получения ряда полимерных смесей на основе ПЭВП. В этой работе в качестве активной жидкости использовали мономеры, которые вызывают делокализованный крейзинг полимера и активно проникают в развивающуюся пористую структуру крейзов.

С целью получения полимерных композиций пленку экструдированного ПЭВП растягивали при комнатной температуре в мономерах, содержащих 0.3 вес. % инициатора (перекиси бензоила) и в некоторых случаях сшивающий агент. Были выбраны мономеры, хорошо совместимые с ПЭВП – метилметакрилат, стирол и *n*-бутилметакрилат. После деформации до необходимой степени удлинения размеры образца фиксировали в специальной рамке, затем образец переносили в термостатируемый сосуд, где проводили полимеризацию. Как видно, методически процесс создания полимер-полимерного нанокompозита в этом случае полностью аналогичен способу получения последовательных ВПС [2].

На рис. 3 представлены зависимости количества введенного полимера путем полимеризации соответствующего мономера от степени растяжения ПЭВП в жидком мономере. Хорошо видно, что описанным выше способом удается получить полимерные нанокompозиции на основе ПЭВП, содержащие до 50% и более второго компонента, чего, естественно, невозможно было бы достичь при простом набухании недеформированного полимера в тех же мономерах. Количество вводимого второго полимера монотонно возрастает с увеличением степени растяжения полимера и становится близким к пределу при ~200–250% удлинении, точно так же как и количество пластифицирующей жидкости, в которой проводят деформацию [42]. Количество второго компонента, вводимого в ПЭВП, мало зависит от природы выбранных мономеров, и зависимость состава от степени предварительного растяжения ПЭВП во всех выбранных мономерах может быть приближенно описана одной кривой.

Поскольку оба компонента смеси были линейными, в тех случаях, когда сшивающий агент не добавляли, существовала возможность проверки полученных данных методом селективной отмывки компонентов. Таким приемом часто пользуются для анализа состава и структуры полимерных композиций, в частности взаимопроникающих полимерных сеток [44, 45]. С этой целью композиции на основе ПЭВП–ПММА подвергали последовательной отмывке в хлороформе (для растворения ПММА) и *n*-декане (для растворения ПЭВП). Независимыми экспериментами было установлено, что гомополимеры в этих же условиях полностью растворяются. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 4. Оказывается, путем селективного растворения полностью разделить компоненты полученной композиции не удастся. Во всех случаях после отмывки остается ~25–30 вес. % нерастворимого продукта. Видимо, в условиях полимеризации происходит либо химическая прививка цепей компонентов [41], либо их взаимопроникновение

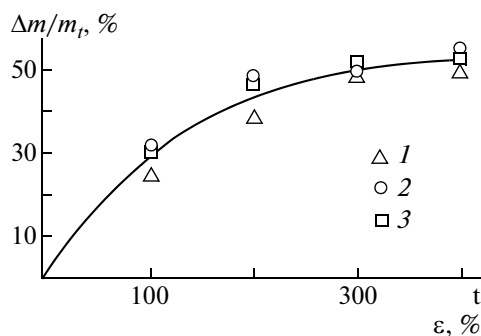


Рис. 3. Зависимость содержания ПММА (1), ПС (2) и ПБМА (3) в композиции от степени растяжения (λ) ПЭВП в соответствующем мономере.

на молекулярном уровне (как это наблюдается при получении большинства взаимопроникающих полимерных сеток [46]), либо одновременное протекание этих процессов.

Тем не менее, полученные смеси представляют собой двухфазные системы. На рис. 5а представлена электронная микрофотография ПММА-каркаса, полученного после отмытки из смеси ПЭВП. Хорошо видно, что удаление ПЭВП приводит к образованию высокопористого ажурного каркаса с размерами структурных элементов от нескольких нанометров до нескольких десятых долей микрона. Похожая картина наблюдается и в том случае, если отмыть ПММА из смеси (рис. 5б). Очевидно, что структуры, изображенные на рис. 5а и 5б, являются комплементарными и дополняют друг друга. Двухфазность полученных смесей подтверждают и данные калориметрии, согласно которым не происходит изменения температуры и теплоты плавления ПЭВП [43]. Итак, предлагаемая процедура позволяет достичь указанной цели — создать новый вид полимер-полимерных нанокомпозитов.

Важно подчеркнуть, что полимерные смеси на основе ПЭВП, получаемые путем полимеризации *in situ*, заметно отличаются морфологически от аналогичных композиций, получаемых традиционным путем (смешением расплавов полимеров), независимо от того, добавляется ли в такую смесь для улучшения совместимости привитой или блок-сополимер или нет. Например [47–49], в смесях на основе ПЭ – ПС любого состава появляются сферические образования с размерами 1–10 мкм в непрерывной матрице. Такая морфология возникает в расплаве под действием поверхностных сил вследствие практической несовместимости компонентов. Очевидно, что по размерам сосуществующих фаз такая смесь не может быть отнесена к разряду нанокомпозитов.

Для смесей, полученных с помощью метода крейзинга, совершенно не наблюдается сферических образований одного из компонентов и, как видно на рис. 5, достигается значительно более высокий уровень дисперсности сосуществующих фаз, размеры которых оказываются характерными для нанокомпозитов. Это объясняется тем обстоятельством, что образование второй полимерной фазы происходит в межкристаллитных и межфибриллярных областях ПЭВП. В условиях полимеризации второго мономера (стирола) ПЭВП находится ниже своей температуры плавления и в значительной степени способен противостоять действию поверхностных сил, определяющих фазовое разделение, стабилизируя возникающую структуру. Другими словами, сетка кристаллитов ПЭВП ограничивает возможность образования протяженной фазы второго компо-

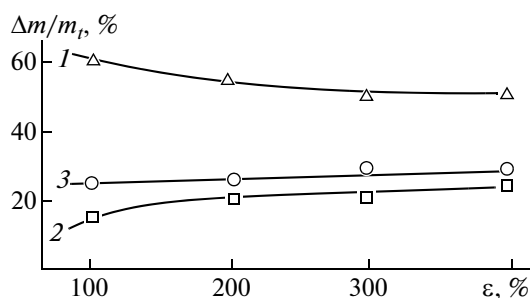


Рис. 4. Зависимость содержания ПЭВП (1), ПММА (2) и нерастворимого в селективных растворителях остатка (3) в композициях ПЭВП–ПММА от степени растяжения (λ) ПЭВП в метилметакрилате.

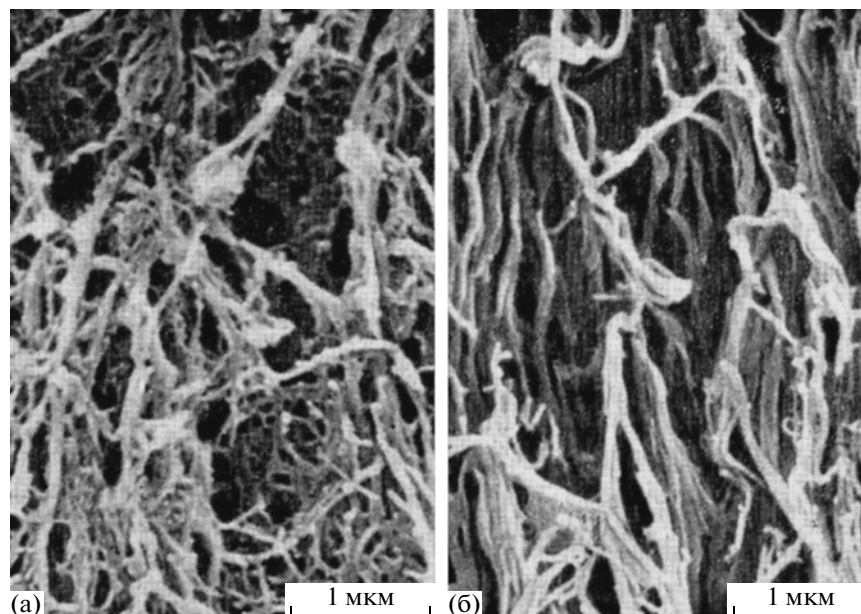


Рис. 5. Электронные микрофотографии нанокomпозиции ПЭВП–ПММА (степень растяжения в мономере 200%) после селективной отмычки ПЭВП (а) и ПММА (б).

нента и определяет дисперсность системы. Ситуация аналогична случаю, наблюдающемуся при синтезе взаимопроникающих полимерных сеток, когда увеличение густоты швиков первой сетки увеличивает фазовую дисперсность возникающей второй сетки [50]. В рассматриваемом случае роль швиков в первой сетке играет кристаллическая структура ПЭВП.

На основании полученных данных можно заключить, что при синтезе описываемых полимерных смесей происходит образование структуры, имеющей двойную фазовую непрерывность, так как селективная отмычка каждого из компонентов приводит к образованию непрерывного пористого каркаса, а не к распаду образца на части.

Необходимо отметить, что увеличение степени вытяжки ПЭВП в жидком мономере приводит не только к увеличению количества второго компонента в смеси. Согласно данным, представленным в работах [43, 51], в процессе растяжения происходит заметная ориентация ПЭВП. В то же время введение в ПЭВП второго полимерного компонента не сопровождается его молекулярной ориентацией. Очевидно, что изменение при крейзинге молекулярной ориентации одного из компонентов должно отразиться на свойствах конечного продукта. Другими словами, в отличие от известных подходов для получения полимер-полимерных смесей, крейзинг полимеров реализует еще один фактор, позволяющий направленно влиять на свойства получаемых нанокomпозитов.

Таким образом, радикальная полимеризация ряда мономеров в матрице ПЭВП, деформированного в их среде, позволяет получить ряд интересных полимер-полимерных смесей, имеющих высокую взаимную дисперсность компонентов. Используя вытяжку полимера в жидком мономере, удастся включить в число объектов, пригодных для создания смесей методом полимеризации *in situ*, широкий круг кристаллических полимеров, таких как ПЭВП [43, 51, 52], полипропилен (ПП) [53–55], полиамид (ПА-12) [56], смеси которых обычно готовили исключительно путем смешения их расплавов. Естественно, при этом не удавалось достичь высоких степеней дисперсности компонентов, что нежелательным образом отражалось на свойствах получаемых материалов. Более того, с помощью крейзинга удастся создать нанокomпозиты на основе полимеров, существенно отличающихся полярностью, например, политетрафторэтилен и полиакриламид [57] или ПП и полиакриламид [58], совмещение которых в одном материале с использованием традиционных методов, очевидно, сопряжено с существенными трудностями.

3.2. Метод прямого введения второго полимерного компонента в полимер, деформируемый по механизму крейзинга

В рассмотренных выше случаях для того, чтобы получить полимер-полимерный нанокomпозит, в пористую структуру крейзованного полимера вводят мономер с последующей его полимеризацией *in situ*. Этот подход был обусловлен тем, что прямое введение макромолекул в нанопо-

ры крейзованного полимера, как полагали, затруднено по стерическим причинам. Действительно, невозмущенные размеры макромолекулы с молекулярной массой 1 млн. даже одного из наиболее гибкоцепных полимеров — ПЭ, составляют величину порядка 200 нм. В то же время размер нанопор в структуре крейзов составляет от 2 до 20 нм. Вместе с тем, очевидно, что если бы удалось включить каким-либо образом макромолекулу в структуру крейзованного полимера, то это бы резко упростило процедуру получения полимер-полимерных смесей, поскольку удалось бы исключить достаточно трудоемкую и экологически небезопасную стадию полимеризации из процесса их получения.

В этой связи в последнее время были проведены исследования по выяснению возможностей прямого введения макромолекул в нанопористую структуру крейзованных полимеров. Наиболее привлекательным для выяснения такой возможности кажется создание смесей на основе полимеров, имеющих резко отличающиеся свойства, например, гидрофильных и гидрофобных. В этом случае можно предполагать появление самых интересных и неожиданных свойств у получаемого полимерного продукта. Совмещение столь разнополярных компонентов само по себе представляет серьезную проблему. Например, неполярный полимер ПЭТФ и полярные полимеры полиэтиленгликоль (ПЭГ) или полипропиленгликоль (ППГ) невозможно совместить с образованием высокодисперсной смеси каким-либо известным способом. Действительно, температура плавления ПЭТФ составляет 252°C, а температура начала химического разложения ПЭГ и ППГ составляет — 180 и 220°C соответственно. Очевидно, что создать смесь из указанных компонентов через смешение расплавов в принципе невозможно. Смешение столь отличающихся полимеров через раствор также трудно осуществить, так как указанные полимеры не имеют общих растворителей. Таким образом, использование крейзинга является, видимо, практически единственным способом получения нанокомпозитов на основе указанных компонентов.

Для создания полимерных смесей методом прямой вытяжки в растворах высокомолекулярных соединений использовали широкий круг полимеров с молекулярной массой от 400 до 1 млн. и более. Было установлено, что жидкие олигомеры, такие как ПЭГ и ППГ, сами по себе являются эффективными крейзующими агентами для ПЭТФ и ПЭВП [59], а, следовательно, включаются в пористую структуру полимера, деформируемого в их среде, в результате чего образуется полимер-олигомерный нанокомпозит. Количество включенного второго компонента достаточно высоко (до 40 вес. % и более), в связи с чем можно ожидать его существенное влияние на свойства конечного продукта.

Вместе с тем существуют некоторые ограничения в получении олигомер-полимерных смесей в области высоких скоростей деформирования. В качестве ААС для реализации крейзинга обычно используют жидкости, в которых полимер практически не набухает, но которые снижают его поверхностное натяжение. Однако наряду со снижением поверхностной энергии полимера к ААС предъявляется еще одно требование, связанное с кинетикой транспорта жидкости в вершину растущего крейза. Для эффективного развития крейзинга среда должна успевать проникать в вершину растущего крейза. В противном случае, деформация полимера осуществляется как на воздухе с развитием шейки [29]. Одним из параметров, который определяет скорость течения жидкости, является ее вязкость, и переход от крейзинга к сдвиговой деформации наиболее заметно проявляется при деформировании полимеров в высоковязких средах, каковыми, в частности, являются ПЭГ и ППГ. Более подробно вопросы, связанные с кинетическими затруднениями транспорта высоковязких жидких олигомеров в вершину развивающихся крейзов, рассмотрены в работах [60, 61].

В связи с этим встает вопрос, возможно ли осуществить введение в нанопористую структуру крейзов полимеров более высокой м.м., в частности ПЭГ или ПЭО м.м. до 1 млн., которые являются твердыми веществами? Очевидно, что для введения твердых полимеров необходимо использовать их растворы в ААС, так как крейзинг может быть реализован только в присутствии жидкостей или газов. В работах [60–63] деформацию ПЭТФ и ПЭВП проводили в растворах ПЭО в смесях этанол–вода. Состав растворителя был подобран таким образом, чтобы, с одной стороны, в нем растворялось значительное количество ПЭО, а с другой, этот же растворитель вызывал эффективный крейзинг матричных полимеров. Концентрация полимеров в растворе составляла 5–20 весовых %.

Неожиданно оказалось, что полимеры со столь высокими молекулярными массами (вплоть до 1 млн.) способны эффективно проникать в нанопористую структуру крейзованного ПЭТФ, образуя соответствующие полимерные смеси со значительным содержанием второго компонента (рис. 6, кривая 1). Напомним, что проникновение ПЭО в пористую структуру ПЭТФ осуществляется в условиях, когда размеры клубка макромолекул в растворе заметно превышают размеры пор полимера, деформируемого по механизму крейзинга. Эффективный диаметр пор ПЭТФ при вытяжке в ААС, определенный методом проникания жидкостей под действием градиента давления или методом малоуглового рентгеновского рассеяния, составляет 5–10 нм, в то время как среднеквадратичный радиус клубка макромолекул ПЭО м.м. от 40 тыс. до 1.2 млн.

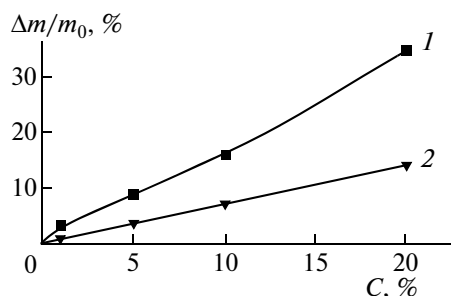


Рис. 6. Зависимость содержания ПЭО м.м. 40 тыс. в смеси ПЭТФ–ПЭО от концентрации ПЭО в растворе (1) и теоретически вычисленная зависимость (2).

составляет 9.2–63 нм [61–63]. Кроме того, можно было полагать, что высокая вязкость используемых для вытяжки полимерных растворов, которая значительно выше вязкости жидких олигомеров, также затруднит развитие деформации полимеров по механизму крейзинга, и получить смеси методом прямой вытяжки окажется невозможным.

Однако, как было установлено, деформирование полимеров в растворах высокомолекулярных соединений осуществляется по механизму крейзинга, и макромолекулы проникают в нанопористую структуру крейзов. Более того (рис. 6), количество ПЭО, проникающего в процессе крейзинга как в ПЭТФ, деформируемый по механизму классического крейзинга, так и в ПЭВП, деформируемый по механизму делокализованного крейзинга, значительно превышает возможное его содержание, которое может быть рассчитано из предположения, что пористая структура полностью заполнена окружающим раствором полимера (рис. 6, кривая 2). Другими словами, существует некий механизм обогащения раствора ПЭО, проникающего в пористую структуру ПЭТФ и ПЭВП, развивающуюся в процессе их крейзинга при деформации в растворе второго полимерного компонента. В работе [62] высказано предположение, что высокое содержание ПЭО в смесях обусловлено его адсорбцией на высокоразвитой поверхности фибриллизованного полимера в крейзах.

Многие особенности указанного процесса пока в полной мере не выяснены, однако можно считать, что создание полимерных смесей путем прямого введения второго полимерного компонента непосредственно в процессе вытяжки вполне реально.

4. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА

4.1. Механические свойства полимерных смесей, полученных путем полимеризации *in situ* в крейзованной полимерной матрице

На рис. 7 представлены деформационно-прочностные кривые ПЭВП, подвергнутого вытяжке в среде *n*-гептана до различных степеней удлинения по механизму делокализованного крейзинга. Хорошо видно, что полимерная матрица, использованная для получения новых видов нанокompозитов, демонстрирует поведение, характерное для ориентированных полимеров. По мере вытяжки увеличивается модуль, предел текучести и прочность полимера, и снижаются его разрывные удлинения [52].

Рассмотрим теперь, как изменятся механические свойства полимерных смесей, если в крейзованном ПЭ проводить *in situ* полимеризацию второго полимера по процедуре, описанной в предыдущем разделе. На рис. 8 представлены кривые растяжения смесей ПЭВП с ПС или полиметилметакрилатом (ПММА). Хорошо видно, что получаемые смеси “помнят”, что фаза ПЭ ориентирована. Действительно, с увеличением степени предварительной вытяжки ПЭВП в том или ином мономере закономерно возрастают модуль и предел текучести получаемого материала. Как видно на рис. 8а, б, второй компонент, находящийся в стеклообразном состоянии, также оказывает заметное влияние на свойства композита, что в первую очередь выражается в увеличении начального модуля получаемого материала. В то же время во всех случаях полимерная смесь приобретает свойства, не характерные ни для одного из составляющих его компонентов. Видно, что нанокompозиты на основе ПЭВП и ПС, а также ПЭВП и ПММА способны к значительным пластическим деформациям. Действительно, введение ПС или ПММА в ПЭВП позволяет достичь значительных разрывных удлинений даже для смесей, в основе которых находится ПЭВП, деформированный на 300–400 % и не способный в чистом виде к заметным удлинениям (рис. 7). Как известно, ни ПС, ни ПММА при комнатной температуре сами по себе не способны к заметным неупругим деформациям и разрушаются при удлинениях 3–5%. Более того даже сшивание

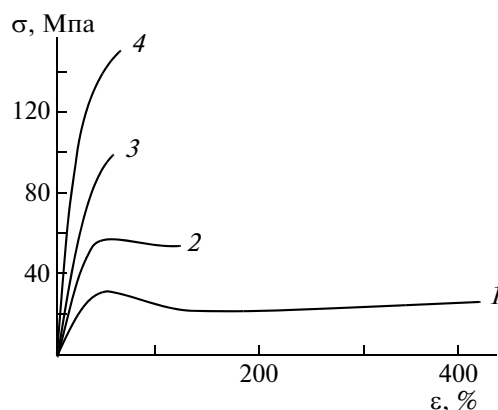


Рис. 7. Кривые растяжения ПЭВП, предварительно ориентированного в *n*-гептане на 100 (1), 200 (2), 300 (3) и 400% (4).

стеклообразного компонента в структуре смеси (рис. 8в) не подавляет его способности к значительным пластическим деформациям. Таким образом, имеет место некий синергизм в механическом поведении, когда два полимера, не способные в отдельности к значительным деформациям, будучи соединенными в структуре нанокompозита, обнаруживают такую способность.

Причины обнаруженного синергизма, видимо, кроются в высокой дисперсности стеклообразного полимера, введенного в ПЭ матрицу. В исследованиях последнего десятилетия показано, что в тонких слоях (наноразмерного диапазона толщин) стеклообразных полимеров происходит резкое (на десятки, сотни градусов) понижение их температуры стеклования [64, 65]. На рис. 9 представлены данные различных авторов по измерению температуры стеклования (T_c) ПС в зависимости от толщины полимерной пленки [66]. Хорошо видно, что имеет место сильное понижение T_c , начиная с толщины пленок в несколько сотен ангстрем. Причины такого сильного понижения температуры стеклования полимеров, перешедших в наносостояние, подробно изложены в работах [64–66].

Другими словами, переход полимера к наносостоянию сопровождается существенным изменением его свойств и, в частности, резким уменьшением T_c . Снижение T_c ниже температуры испытания (комнатной температуры) означает, что аморфный полимер в матрице ПЭВП находится в каучукоподобном состоянии и вследствие этого теряет свою хрупкость. Материал матрицы также измельчен до наносостояния и, видимо, также изменяет свои свойства. Как следствие, результирующий нанокompозит приобретает более высокую пластичность, чем составляющие его блочные полимеры.

Важно отметить, что ценные механические свойства система сохраняет до тех пор, пока смесь полимеров диспергирована до наносостояния. Отжиг полученных материалов выше температуры плавления крейзованной полимерной матрицы приводит к необратимым последствиям в структуре полученных полимерных смесей. Структурные исследования показывают, что при этом происходит значительное увеличение фазовых доменов компонентов [67]. Как следствие, получаемые пленки в значительной степени утрачивают прочность и пластичность и разрушаются при малых значениях напряжения (~5 МПа) и удлинения (2–5%). Фактически в этом случае полученная смесь полимеров перестает быть нанокompозитом, и возникает структура, которая обычно реализуется при смешении полимеров из расплава [49]. Например, разрывное удлинение смесей ПЭ и ПС, полученных смешением расплавов и содержащих по 50% компонентов, т.е. аналогичных по составу рассмотренным выше, составляло от 2 до 8%, а их разрывная прочность была менее 10 МПа.

Таким образом, введение аморфного компонента в ПЭВП методом полимеризации *in situ* приводит к получению нанокompозитов, обладающих повышенной прочностью и пластичностью.

4.2. Сорбционные свойства полимер-полимерных нанокompозитов, полученных полимеризацией *in situ* в крейзованной полимерной матрице

Исследование диффузии и сорбции низкомолекулярных соединений в полимеры дает важную информацию не только о механизмах переноса, но и о структуре материала. В то время как процессы переноса в однокомпонентных полимерах достаточно хорошо изучены [68], исследо-

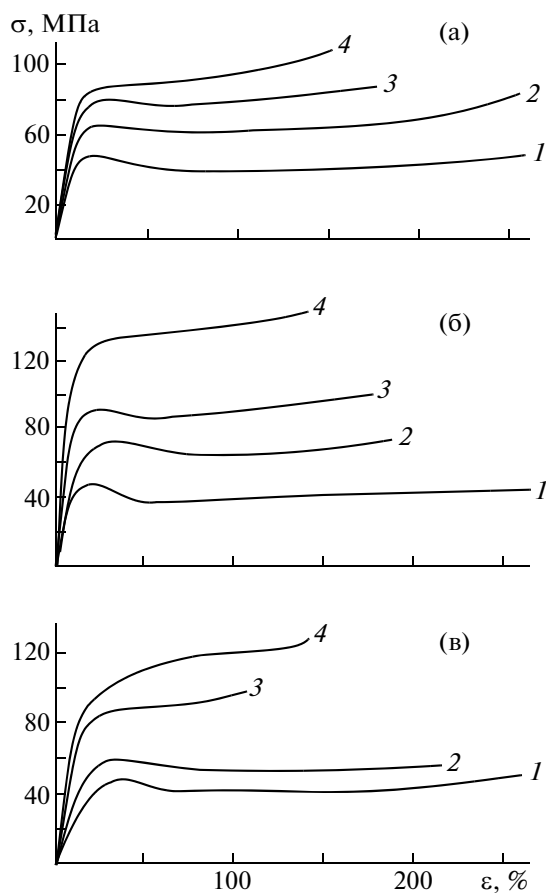


Рис. 8. Кривые растяжения композитов на основе ПЭВП–ПС (а) и ПЭВП–ПММА (б, в), полученных полимеризацией *in situ* путем растяжения ПЭВП в стироле (а) или метилметакрилате (б, в) на 100 (1), 200 (2), 300 (3) и 400% (4) без сшивающего агента (б) или в присутствии 20 вес. % диметакрилата этиленгликоля (в).

вания такого рода в многокомпонентных гетерофазных смесях полимеров пока немногочисленны и еще не нашли широкого обобщения. Изучению сорбционных свойств нанокompозитов, по-

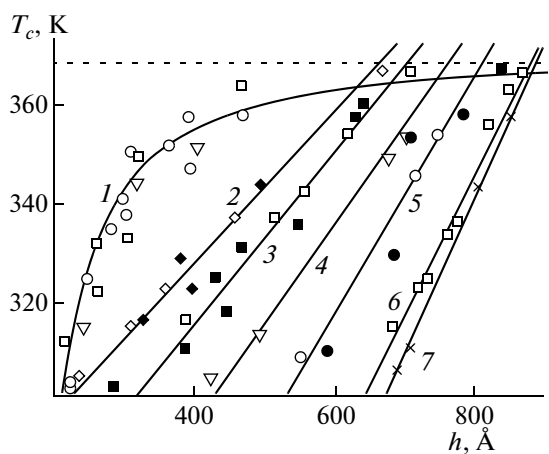


Рис. 9. Зависимость температуры стеклования ПС свободных пленок (с разной молекулярной массой ПС, $M \times 10^{-3}$ г/моль) от их толщины Å: 116–347 (1), 541 (2), 691 (3), 1250 (4), 2077 (5), 6700 (6) и 9000 (7) [33]. Пунктирная линия показывает температуру стеклования блочного ПС.

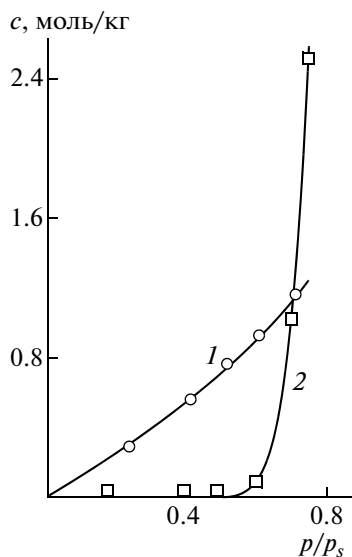


Рис. 10. Изотермы сорбции CCl_4 в образец ИПП, деформированный в *n*-гептане на 200% (1), и в композит ИПП–ПММА, полученный при деформации ИПП в ММА на 200% (2).

лученных с использованием крейзинга, посвящены единичные работы [69, 70], которые, естественно, не могут в полной мере осветить их свойства.

Рассмотрим некоторые результаты исследования диффузии и сорбции селективного низкомолекулярного растворителя в структуру полученного указанным выше способом нанокомпозита на основе изотактического полипропилена (ИПП) и ПММА [69]. На рис. 10 представлены типичные изотермы сорбции CCl_4 в ИПП, деформированный в *n*-гептане на 200%, и в смесь ИПП с ПММА, полученную растяжением ИПП в ММА на 200% с последующей его полимеризацией *in situ*. Хорошо видно, что чистый ИПП имеет обычную изотерму сорбции, характерную для кристаллического полимера, находящегося выше температуры стеклования [71]. Эта изотерма практически идентична изотерме сорбции исходного неориентированного ИПП. В то же время изотерма сорбции CCl_4 в композит имеет ряд особенностей, не свойственных кристаллическому полимеру.

Во-первых, до значительных величин давления паров CCl_4 ($p/p_s \sim 0.5-0.6$) его сорбции в композит не происходит. После достижения некоторого порогового значения давления паров сорбция начинает возрастать очень резко. Такая кривая напоминает изотерму сорбции воды низкомолекулярным сахаром, что обусловлено сначала его плавлением и последующим поглощением воды образовавшимся раствором [72]. Поскольку вода и сахар смешиваются во всех соотношениях, на изотерме сорбции для такой системы наблюдается резкий подъем в узких пределах давления паров. В рассматриваемом случае подобные физические явления, очевидно, не имеют места. Тем не менее, как видно на рис. 10, количество сорбируемого полимерной смесью CCl_4 резко возрастает и начинает заметно превышать его количество, поглощаемое чистым ИПП. Во-вторых, при значениях давлений паров, превышающих 0.6, достичь равновесного значения сорбции не удастся, так как она продолжается в течение многих суток. Для анализа столь необычного сорбционного поведения смеси ИПП с ПММА рассмотрим данные по кинетике сорбции. В случае исходного, неориентированного, а также ИПП, вытянутого в активной жидкости, сорбционная кривая имеет обычный вид, которая достигает равновесного значения примерно в течение 1 часа. Введение ПММА в ИПП матрицу резко изменяет кинетику процесса сорбции. Как видно из данных, приведенных на рис. 11а, 11б, после небольшого индукционного периода сорбция начинает расти по линейному закону. Такой характер сорбции сохраняется в течение многих суток (рис. 11б) и даже недель. Равновесное значение сорбции не достигается даже в течение 1 месяца. Количество сорбируемого CCl_4 достигает 50 и более весовых процентов, хотя чистый исходный ИПП, который является единственным компонентом, имеющим сродство к CCl_4 , сорбирует не более 15%.

Не менее необычным оказывается поведение смесей и при десорбции CCl_4 . При уменьшении давления паров образцы чистого ИПП обнаруживают обратимое изменение сорбции, и при вакуумировании они полностью теряют весь сорбированный CCl_4 . В то же время в случае смеси ИПП с ПММА выдерживание образцов, адсорбированных при давлении паров сорбата 0.7, от

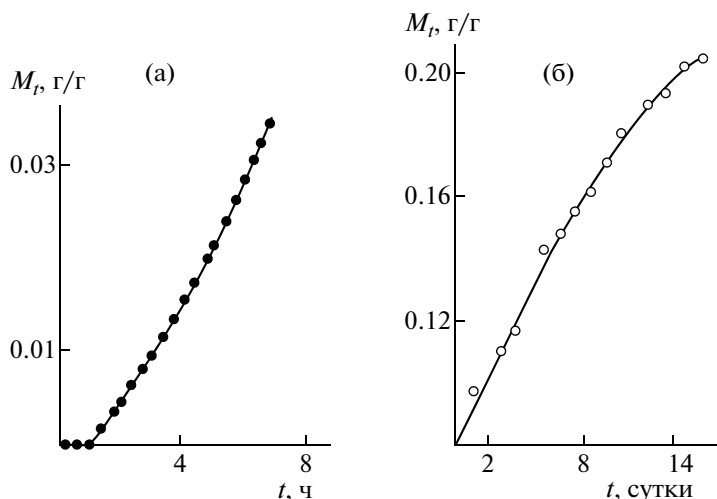


Рис. 11. Кинетические кривые сорбции CCl_4 в композит ИПП–ПММА, полученный при растяжении ИПП в ММА на 200%: а – начальный участок, б – стационарный участок. $p/p_s = 0.69$.

давления насыщенных паров при давлении 0.6 в течение 2 сут не приводит к потере сорбата, которое можно было бы обнаружить с помощью весов Мак-Бена. Выдерживание этого же образца на воздухе в течение 20 сут. при комнатной температуре также не вызывает заметной десорбции CCl_4 . Только совместным действием вакуума и повышением температуры от комнатной (23°C) до 40°C удастся вызвать частичную десорбцию CCl_4 .

Таким образом, введение в ИПП стеклообразного ПММА полимеризацией в полимерной матрице резко изменяет его сорбционные характеристики. Возникает ряд вопросов. Чем объясняется необычный вид изотерм сорбции и почему существует пороговое давление паров CCl_4 , ниже которого сорбция не наблюдается? Чем объясняется необычная кинетика сорбции и способность композита поглощать столь большие количества CCl_4 , хотя чистый ИПП способен сорбировать в несколько раз меньшие количества CCl_4 , а чистый ПММА вовсе его не сорбирует? Почему десорбция CCl_4 из смеси в значительной степени необратима или очень затруднена?

В работе [69] было установлено, что столь необычное поведение полученных смесей обусловлено структурными перестройками, происходящими в материале при проникновении в него низкомолекулярного компонента. Оказалось, что с обеих поверхностей образца, т.е. там, где пленка взаимодействовала с CCl_4 , ее структура выглядит более рыхлой, чем плотная сердцевина (рис. 12). Между рыхлой оболочкой и плотной сердцевиной имеется очень резкая граница. Именно возникновение рыхлой пористой структуры и обуславливает столь большие количества поглощаемого CCl_4 путем его конденсации в возникающих микропустотах.

Проведенные расчеты в совокупности с представленными электронно-микроскопическими данными позволяют предложить следующий механизм обнаруженного явления. Создание небольших давлений пара не вызывает заметного набухания композита ввиду того, что ИПП, способный набухать в CCl_4 , находится в жестком каркасе ПММА, препятствующем изменению размеров ИПП фазы. Так продолжается до тех пор, пока не начинается конденсация CCl_4 в узких поверхностных порах, характерных для структуры композита. Возникновение жидких пленок CCl_4 столь малых размеров приводит к появлению расклинивающего давления, играющего важную роль в стабилизации дисперсных систем [73]. В результате возникновения расклинивающего давления начинается своеобразное самопроизвольное диспергирование структуры нанокомпозита, построенного из термодинамически несовместимых полимерных компонентов. Такого рода самопроизвольное диспергирование путем проникновения жидкости по границам между зернами хорошо известно и подробно описано для низкомолекулярных дисперсных систем [74].

Таким образом, введение в ИПП стеклообразного компонента методом полимеризации в полимерной матрице резко изменяет характер сорбции селективного низкомолекулярного растворителя. Наблюдается своеобразный синергизм в сорбции, когда ее величина резко возрастает при введении второго компонента, не взаимодействующего с сорбатом. Необычное сорбционное поведение полимерных смесей связано с его своеобразным самопроизвольным диспергированием, приводящим к распаду на отдельные фазы и ряду явлений, не характерных ни для одного из чистых компонентов.

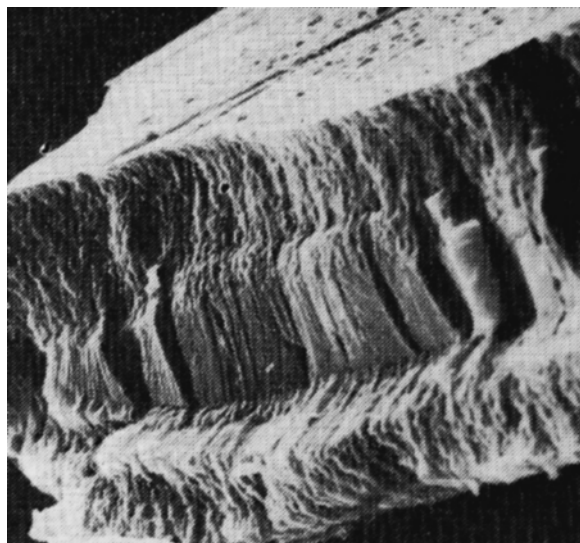


Рис. 12. Сканирующая электронная микрофотография хрупкого скола образца нанокompозита ИПП–ПММА после сорбции CCl_4 из жидкой фазы в течение 30 сут.

4.3. Электропроводящие полимерные смеси, получаемые полимеризацией *in situ* в крейзованной полимерной матрице

В контексте данного обзора представляется важным осветить данные по созданию смесей, в которых один из компонентов является электропроводящим полимером. Получение новых видов электропроводящих полимеров является важнейшей научной и прикладной задачей современной физической химии полимеров. Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние годы в этой области, практическое использование электропроводящих полимеров достаточно ограничено, поскольку, как правило, они представляют собой неплавкие, нерастворимые порошки, мало пригодные к переработке [75].

В работах [37–39] были проведены исследования по разработке подходов к получению полимерных смесей, в которых вводимый в крейзованную полимерную матрицу второй полимер обладает высокой электропроводностью. В методическом плане в этих работах использованы подходы, изложенные выше. Полимерные пленки (ПЭВП и ПЭТФ) подвергали крейзингу, и затем в образовавшуюся при вытяжке нанопористую структуру вводили соответствующие мономеры (ацетилен и анилин). Последующая полимеризация введенных мономеров *in situ* и допирование полученных продуктов позволило получить ряд перспективных материалов, которые успешно сочетают в себе высокую электропроводность, характерную для полиацетилена и полианилина, с высокими механическими показателями, характерными для ПЭВП и ПЭТФ.

Для смесей с электропроводящими полимерами была проведена характеристика их объемной и поверхностной электропроводности. Учитывая специфику структуры смесей на основе крейзованных полимеров и возможность молекулярной ориентации электропроводящего полимера в смеси, удельную поверхностную электропроводность пленок оценивали в двух направлениях – вдоль оси вытяжки полимера в среде и в перпендикулярном направлении. Данные по составу смесей и их электропроводности в зависимости от степени вытяжки исходного полимера представлены в табл. 1.

Оказалось, что введение в ПЭВП даже сравнительно небольшого количества полиацетилена (8 мас. %) и последующее допирование полимерной смеси йодом способствует увеличению объемной электропроводности на 14–16 порядков, т.е. до $(0.2–1.4) \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [37]. Этот факт указывает на то, что структура полученной полимерной смеси обеспечивает низкий перколяционный порог электропроводности. Особенность структуры смесей ПЭ с полиацетиленом заключается в том, что при полимеризации в порах введенный в крейзованную матрицу полимер приобретает заметную молекулярную ориентацию, которая, как известно [75], существенно увеличивает его электропроводность. В результате этого удельная поверхностная электропроводность смесей вдоль оси вытяжки в несколько раз превышает электропроводность, измеренную в перпендикулярном направлении.

Не менее успешными оказались попытки введения другого электропроводящего полимера – полианилина в крейзованные матрицы полимеров, деформированных по механизму классического (вытяжка ПЭ) или делокализованного (вытяжка ПЭТФ) крейзинга [38, 39]. Основные

Таблица 1. Состав и электропроводность смесей с электропроводящими полимерами. λ – степень вытяжки полимера. C – содержание электропроводящего полимера в смеси, σ_v – удельная объемная электропроводность, σ_s – удельная поверхностная электропроводность в двух направлениях, A – анизотропия удельной объемной электропроводности

Смесь	λ , %	C , %	σ_v , Ом ⁻¹ см ⁻¹	σ_s , Ом ⁻¹ см ⁻¹		A	
				σ_s^\perp , Ом ⁻¹ см ⁻¹	σ_s^\parallel , Ом ⁻¹ см ⁻¹	$\sigma_s^\perp / \sigma_s^\parallel$	$\sigma_s^\parallel / \sigma_s^\perp$
				ПЭТФ–полианилин	50 100 200 300	29 41 39 13	1.6×10^{-3} 2.2×10^{-2} 7.2×10^{-5}
ПЭ–полианилин	100 200	27 42	2.9×10^{-2} 2.3×10^{-2}	5.4×10^{-2} 2.4×10^{-1}	3.9×10^{-2} 1.6×10^{-1}	1.4 1.5	– –
ПЭ–полиацетилен	200	8	$(0.2-1.4) \times 10^{-2}$	$(0.9-4.4) \times 10^{-2}$	$(0.9-1.3) \times 10^{-1}$	–	3–10

результаты этого исследования представлены в табл. 1 и 2. В табл. 2 сопоставлены механические показатели чистых полимерных матриц, деформированных на 100 и 200%, и соответствующих смесей на их основе. Хорошо видно, что такие важнейшие механические характеристики, как модуль упругости и прочность полученных смесей находятся в пределах соответствующих характеристик для чистых матриц, а в некоторых случаях даже превышают их. В то же время полученные смеси демонстрируют (табл. 1) прекрасные электропроводящие характеристики, которые близки к электропроводности чистого полианилина. Объемная электропроводность (σ_v) обоих видов смесей весьма высока, независимо от вида полимерной матрицы, происходила ли деформация полимера по механизму классического (вытяжка ПЭТФ) или делокализованного крейзинга (вытяжка ПЭ). Молекулярная ориентация полианилина в пористой матрице, в отличие от полиацетилена, практически отсутствует. В то же время из данных табл. 1 следует, что поверхностные электропроводности в направлении оси растяжения (σ_s^\parallel) и в нормальном направлении (σ_s^\perp) заметно отличаются друг от друга, особенно для матрицы ПЭТФ, деформированного по механизму классического крейзинга.

При малых степенях вытяжки полимера по механизму классического крейзинга (50–200%) полианилин расположен в крейзах, разделенных прослойками недеформированного полимера, являющегося диэлектриком. В связи с этим электропроводность материала в перпендикулярном оси вытяжки направлении выше, чем вдоль оси вытяжки. С увеличением степени вытяжки уменьшается протяженность участков недеформированного полимера между крейзами, как это схематически представлено на рис. 1. Однако, с другой стороны, в результате коллапса в структуре крейзов начинают образовываться агрегаты скоагулировавших фибрилл, значительно превышающие их размеры при малых степенях растяжения и способные увеличить сопротивление смесей в направлении перпендикулярном оси вытяжки. Это находит свое выражение в снижении электропроводности и изменении характера ее анизотропии на противоположный. Электропроводность вдоль оси вытяжки полимера оказывается выше, чем в перпендикулярном направлении.

Итак, использование крейзованных полимерных матриц для полимеризации *in situ* электропроводящих полимеров позволяет успешно совместить в них высокие механические показатели с оптимальной электропроводностью. Из представленных данных следует, что создание новых видов электропроводящих полимер-полимерных нанокомпозитов на основе крейзованных полимерных матриц может быть весьма перспективным в прикладном отношении.

4.4. Пролонгированное выделение высоковязкого компонента из структуры крейзованного полимера

Вытяжка полимеров в высоковязких нелетучих жидкостях, таких как жидкие олигомеры, представляет особый интерес, так как позволяет наблюдать кинетику миграции среды из объема пор, и дает представление о стабильности таких систем и структурных перестройках, происходящих со временем в крейзованной матрице [59]. Для ПЭТФ, деформированного в жидких олигомерах ПЭГ м.м. 400 и 600, было обнаружено пролонгированное выделение захваченной полимером жидкости в течение длительного времени (более года). О выделении ПЭГ из пористой структуры крейзованного ПЭТФ судили по изменению массы деформированных образцов во времени. На рис. 13 представлена зависимость, характеризующая относительное изменение массы пленок ПЭТФ с ПЭГ 600 от времени. Начальные точки соответствуют количеству ПЭГ 600,

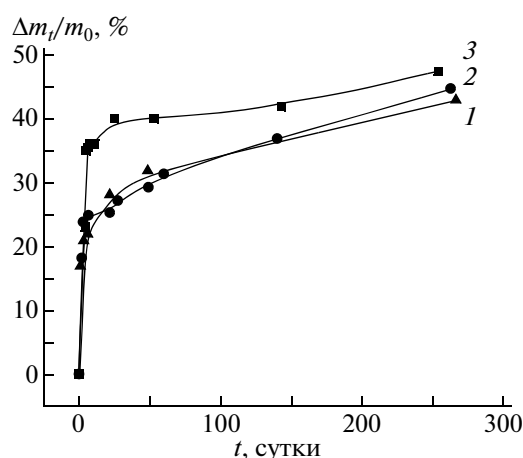
Таблица 2. Механические характеристики нанопористых матриц ПЭТФ и ПЭ и смесей с полианилином на их основе

Матрица или наноккомпозит	λ , %	С, %	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
			Вдоль оси вытяжки			Нормально оси вытяжки		
ПЭТФ	100	—	690	48	190	660	34	380
ПЭТФ–полианилин	100	40.8	1210	51	7	1000	17	4
ПЭ	100	—	310	64	150	360	29	550
ПЭ–полианилин	100	26.6	730	64	180	650	31	550
ПЭ	200	—	320	88	80	280	28	680
ПЭ–полианилин	200	42.2	930	86	90	870	30	5

захваченному полимером в процессе вытяжки и определенному сразу после освобождения образцов из зажимов растягивающего устройства. После этого образцы оставляли на воздухе в условиях комнатной влажности (относительная влажность около 30%) и протирали перед каждым взвешиванием, чтобы удалить ПЭГ, выделившийся на поверхность пленки. Почти за год система так и не пришла в равновесие, и процесс выделения жидкой среды не прекратился. Как видно из данных, представленных на рис. 13, кривая, характеризующая выделение ПЭГ из смеси, состоит из двух участков. Можно наблюдать резкое падение содержания ПЭГ 600 в течение первых суток, но в дальнейшем происходит замедление этого процесса, и следующий участок кривой характеризует медленное и длительное выделение, интенсивность которого зависит от степени вытяжки и, как показано в работе [76], влажности окружающей среды.

Ранее подобное выделение высоковязких жидкостей было обнаружено для ПЭТФ, деформированного по механизму крейзинга в высоковязких жидкостях, таких как этиленгликоль и растворы этиленгликоля или глицерина в этаноле [77, 78]. Основной причиной выделения жидкостей из объема пористых материалов на поверхность является их капиллярное поднятие. Однако для крейзованного полимера выделение жидкостей осуществляется и по другой причине, связанной со спецификой нанопористой структуры. Дело в том, что структура крейзов является термодинамически нестабильной и после вытяжки претерпевает изменения, связанные с коагуляцией отдельных фибрилл. В результате этого происходит усадка полимера, и жидкость выдавливается из объема крейзов.

Подобное свойство системы, состоящей из диспергированной полимерной матрицы и высоковязкой адсорбционно-активной среды, находящейся в крейзах, может иметь практический интерес, так как на сегодняшний день существует потребность в материалах с контролируемым длительным выделением функциональных ингредиентов в медицине, косметологии, пищевой промышленности и сельском хозяйстве [79–81].

**Рис. 13.** Изменение во времени относительного количества жидкой среды ПЭГ 600, выделяющейся из образцов ПЭТФ, деформированных до разных степеней вытяжки: 100 (1), 200 (2), 300% (3).

Подводя итог, следует отметить, что использование крейзинга полимеров в жидких средах позволяет получить широкий круг новых видов полимер-полимерных смесей с высоким уровнем дисперсности компонентов и новыми физико-механическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00430-а), грантом государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-4371.2010.3) и Государственными контрактами (№ П1484 и № 02.740.11.0143).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В.Н., Смеси полимеров. (М.: Химия, 1980).
2. Сперлинг Л., Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы (М.: Мир, 1984).
3. Donatelly A.A., Sperling L.H., Thomas D.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 5. P. 1189.
4. Yenwo G.M., Sperling R.H., Pulido J., Manson J.A., Conde A. // Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. № 4. P. 251.
5. Huelk V., Thomas D.A., Sperling R.H. // Macromolecules, 1972. V. 5. P. 340.
6. Allen G., Bowden L.J., Bundell O.J., Jeffs G.M., Vyvoda J., White T. // Polymer. 1973. V. 14. P. 604.
7. Sionakidis J., Sperling L.H., Thomas D.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. № 5. P. 1179.
8. Yenwo G.V., Manson J.A., Pulido J., Sperling L.H., Conde A., Devia-Manjarres N. // J. Appl. Polym. Sci., 1977. V. 21. № 7. P. 1531.
9. Siegfried D.L., Sperling R.H., Manson J.A. // J. Polym. Sci. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 583.
10. Beginn U., Fisher E., Pieper T., Mellinger F., Kimmich R., Moller M. // J. Polym. Sci: Part A. Polymer Chemistry. 2000. 38. P. 2041.
11. Tsutsui H., Moriyama M., Nakayama D., Ishii R., Akashi R. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 6. P. 2291.
12. Yong-qing Xia, Tian-ying Guo, Mou-dao Song, Bang-hua Zhang, Bao-long Zhang // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 5. P. 2601.
13. Gitsov I., Chao Zhu // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 37. P. 11228.
14. Kwok A.Y., Qiao G.G., Solomon D.H. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 26. P. 5650.
15. Dhara D., Rathna G. V.N., Chatterji P.R. // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 2424.
16. Ogoshi T., Itoh H., Kim K.-M., Chujo Y. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 2. P. 334.
17. Zecca M., Biffis A., Palma G., Corvaja C., Lora S., Jrabek K., Corain B. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 13. P. 4655.
18. Jackson C.L., Bauer B.J., Nakatani A.I., Barnes J.D. // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 3. P. 727.
19. Буянов А.Л., Ревельская Л.Г., Боброва Н.В., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. Т. 48. № 7. С. 1135.
20. Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Николаев А.Ю., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Букалов С.С., Магдануров Г.И., Волков В.В., Штыкова Э.В., Дембо К.А., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. Т. 48. № 8. С. 1431.
21. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф., Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров (М.: Химия, 1985).
22. Volynskii A.L., Bakeev N.F., Solvent Crazing of Polymers. (Amsterdam, N-Y, Tokyo: Elsevier, 1995), P. 410.
23. Kambour R.P. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
24. Narisawa J., Jee A.F. // Material Science and Technology. Structure and Properties of Polymers. 1993. V. 12. P. 701.
25. Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики / Под ред. Шукина Е.Д. (М.: Наука, 1992).
26. Вольнский А.Л. // Природа. 2006. № 11. С. 11.
27. Вольнский А.Л., Микушев А.Е., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Рос. хим. журн. (ЖВХО им. Д.И. Менделеева). 2005. Т. 49. № 6. С. 118.
28. Долгова А.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Чернов И.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1.
29. Вольнский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 978.
30. Ярышева Л.М., Долгова А.А., Аржакова О.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 913.
31. Вольнский А.Л., Чернов И.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 119.
32. Вольнский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 2289.
33. Ярышева Л.М., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 380.
34. Вольнский А.Л., Ярышева Л.М., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
35. Вольнский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Росс. нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3–4. С. 58.
36. Синевич Е.А., Праздничный А.М., Брук М.А., Исаева Г.Г., Телешов Э.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1518.
37. Ярышева Л.М., Сайфуллина С.А., Розова Е.А., Сизов А.И., Булычев Б.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 363.
38. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волков А.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1172.
39. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А., 1997. Т. 39. № 3. С. 456.

40. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.*, Взаимопроникающие полимерные сетки (Киев: Наукова Думка, 1979).
41. *Томас Д., Сперлинг Л.*, Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. (М.: Мир, 1981), Т. 2. С. 5.
42. *Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
43. *Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.
44. *Widmaier J.M., Sperling L.H.* // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 2. P. 625.
45. *Widmaier J.M., Sperling L.H.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1982. V. 27. № 12. P. 3513.
46. *Frisch H.L., Frisch K.C., Klempner D.* // *Pure and Appl. Chem.* 1981. V. 53. № 8. P. 1557.
47. *Heikens D., Barentsen W.M.* // *Polymer*. 1977. V. 18. № 1. P. 69.
48. *Sjoerdsma S.D., Dalmolen J., Bleijenberg A.S., Heikens D.* // *Polymer*. 1980. V. 21. № 12. P. 1469.
49. *Heikens D.* // *Kern. Ind.* 1982. V. 31. № 4. P. 165.
50. *Donatelly A.A., Sperling L.H., Thomas D.A.* // *Macromolecules*. 1976. V. 9. № 4. P. 671.
51. *Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 1842.
52. *Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Занегин В.Д., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 831.
53. *Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 398.
54. *Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1166.
55. *Volynskii A.L., Bakeyev N.F.* *Advances in Interpenetrating Polymer Networks* / Eds. Klempner D. and Frisch K.C. (Lancaster, Pennsylvania: Technomic Publishing, 1991), V. 3, P. 53.
56. *Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 331.
57. *Штанчаев А.Ш., Сергеев В.Г., Барановский В.Ю., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. Б., 1983. Т. 25. № 9. С. 642.
58. *Быкова И.В., Праздникова И.Ю., Брук М.А., Исаева Г.Г., Бакеев Н.Ф., Телешов Э.Н.* // Высокомолек. Соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 67.
59. *Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 5. С. 920.
60. *Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Перспективные материалы. 2008. Вып. 6. Ч. 2. С. 203.
61. *Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 6. С. 949.
62. *Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 10. С. 1876.
63. *Rukhlya E.G., Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // *Int. J. Polym. Anal. and Haract.* 2007. V. 12. № 1. P. 65.
64. *Forrest J.A.* // *Eur. Phys. J. E.* 2002. V. 8. P. 261.
65. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1210.
66. *Forrest J.A., Dalnoki-Veress K.* // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2001. V. 94. P. 167.
67. *Волынский А. Л., Штанчаев А. Ш., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2445.
68. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 102.
69. *Волынский А.Л., Барвинский И.А., Лопатина Л.И., Волков А.В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1382.
70. *Волынский А. Л., Лопатина Л.И., Аржаков М.С., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 823.
71. *Каргин В.А., Гатовская Т.В., Павлюченко Г.М., Берестнев В.А.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 3. С. 590.
72. *Каргин В.А., Усманов Х.У.* // Журн. физ. хим. 1954. Т. 28. № 2. С. 224.
73. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.*, Коллоидная химия (М.: Изд-во МГУ, 1982), С. 35.
74. *Перцов А.В.* Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Вып. 13. (Киев, Наукова думка, 1981), С. 35.
75. *Conducting Polymers: Special Applications* / Ed. Alcacer L. (Dordrecht: Reidel, 1987), P. 65.
76. *Ярышева А.Ю., Полянская В.В., Рухля Е.Г., Дементьев А.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Коллоид. журн. (в печати).
77. *Волынский А.Л., Аржаков М.С., Карачевцева И.С., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. Соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 85
78. *Ярышева Л.М., Карачевцева И.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. Соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1699.
79. *Madene A., Jacquot M., Scher J., Desobry S.* // *Int. J. of Food Science and Technology*. 2006. № 41. P. 1.
80. *Allen C., Maysinger D., Eisenberg A.* // *Colloid and Surfaces B.: Biointerfaces*. 1999. № 16. P. 3.
81. *Kwon G.S., Okano T.* // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 1996. № 21. P. 107.