

УДК 541.64:539.3

Полимер-полимерные нанокомпозиты на основе крейзованных полимерных матриц



А.Л. Волынский,

*доктор химических наук, профессор, член-корр. РАН, главный научный сотрудник.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет,
119992, г. Москва, Ленинские горы*



Е.Г. Рухля,

*аспирантка Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
младший научный сотрудник Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет, 119992, г. Москва, Ленинские горы*



Л.М. Ярышева,

*кандидат химических наук, старший научный сотрудник.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет,
119992, г. Москва, Ленинские горы*



Н.Ф. Бакеев,

*доктор химических наук, профессор, академик РАН, советник РАН.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет,
119992, г. Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 13.03.2007

Принята в печать 28.05.2007

Выполнен анализ литературных данных, посвященных созданию полимер-полимерных нанокомпозитов с использованием явления крейзинга полимеров в жидких средах, при котором происходит самодиспергирование полимера на мельчайшие (1-100 нм) агрегаты ориентированных макромолекул. Это явление использовано для получения нанопористых полимерных матриц на основе широкого круга аморфных и кристаллических полимеров. Заполнение нанопористой структуры крейзованного полимера мономером с последующей его полимеризацией *in situ* приводит к получению полимер-полимерных нанокомпозитов. Показано, что получаемые таким образом нанокомпозиты имеют особый комплекс механических, электрических, физико-химических и других свойств. Рассмотрены вопросы прикладного использования полимер-полимерных нанокомпозитов, получаемых при вытяжке полимеров в активных жидких средах.

POLYMER-POLYMERIC NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF CRAZED POLYMER MATRIXES

Literature data concerning the preparation of polymer-polymer nanocomposites via solvent crazing of polymers which is accompanied by polymer dispersion into fine (1-100 nm) aggregates composed of oriented molecules are analyzed. This phenomenon of solvent crazing is used for the preparation of nanoporous polymer matrices based on various amorphous and semicrystalline polymers. Introduction of a monomer into the nanoporous structure of the crazed polymer and its further *in situ* polymerization allow preparation of various polymer-polymer nanocomposites. These nanocomposites are characterized by specific mechanical, electric, and physicochemical characteristics. Applied aspects of the polymer-polymer composites prepared via solvent crazing are considered.

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 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 катастрофически ухудшает свойства получаемых композиций. Для преодоления проблем, связанных с плохой совместимостью полимеров, продуктивным подходом является создание полимер-полимерных нанокompозитов, т. е. создание устойчивых многофазных систем с высоким уровнем взаимной дисперсности. Получение такого рода нанокompозитов 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 нанокompозитами. 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 изменений 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 нанокompозитам. Расчеты для ВПС на основе касторового масла – 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].

В последние годы ВПС часто получают в виде многофазных наногелей, пригодных для решения многих важных прикладных проблем, таких как модуляция света [10], распознавание гемоглобина в водных растворах [11], долговременное выделение низкомолекулярных лигандов в окружающую среду [12] и др. [13, 14]. Более того, принцип получения ВПС используют для создания классических нанокompозитов – так называемых органо-неорганических гибридных полимерных материалов [15–17].

Итак, существует и широко используется метод получения полимер-полимерных нанокompозитов 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 нанокompозитов. 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 нанокompозита не возникает в процессе полимеризации, а закладывается на стадии возникновения нанопористости полимерной матрицы. Универсальным методом придания полимерным пленкам и волокнам наноскопической пористости является крейзинг полимеров в жидких средах [18, 19]. В связи с этим использование нанопористых крейзованных полимеров представляется перспективным с точки зрения создания новых видов полимер-полимерных нанокompозитов.

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

КРЕЙЗИНГ, КАК МЕТОД ПРИДАНИЯ ПОЛИМЕРАМ НАНОРАЗМЕРНОЙ ПОРИСТОСТИ

Крейзинг полимеров в жидких средах представляет собой один из фундаментальных видов неупругой пластической деформации твердых полимеров [20, 21]. Этот вид деформации, являющийся, по существу, своеобразным проявлением эффекта Ребиндера в полимерах [22, 23], 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) [19] и происходит путем зарождения и развития особых зон пластически деформированного полимера – крейзов. По мере деформации полимера исходный неориентированный материал постепенно переходит в ориентированное фибриллизованное состояние. В этих условиях постоянно сосуществуют две части полимера – одна из которых перешла в высокодисперсное фибриллизованное состояние, а другая – представляет собой исходный недеформированный полимер. В процессе деформации изменяется соотношение указанных структурных составляющих полимера. Такой вид самодиспергирования полимера получил название классического крейзинга. Подробнее эволюция пористой структуры в процессе крейзинга полимера изложена в [24].

Существует еще один вид крейзинга – делокализованный крейзинг [25, 26], который также реализует в полимере нанопористую структуру, но несколько иным способом. В случае делокализованного крейзинга развитие пористости происходит одновременно во всем объеме полимера, вследствие чего на всех этапах деформации полимер представляет собой однородный нанопористый материал. Если классический крейзинг может быть реализован и в кристаллических и

в аморфных полимерах, то делокализованный крейзинг характерен только для полимеров, имеющих кристаллическую структуру.

Важно отметить, что размеры фибрилл и разделяющих их микропустот, реализующихся при крейзинге полимера в ААС, составляют ~ 1-100 нм. Общая пористость при этом достигает 60%, а удельная поверхность нескольких сотен м²/г. Параметры пористой структуры можно легко регулировать, изменяя степень вытяжки полимера в ААС, природу ААС и температурно-силовые режимы вытяжки [27]. При деформировании полимера в ААС имеет место также и ориентация полимера. Однако ориентация макромолекул осуществляется не в монолитной шейке, а в разобщенных в пространстве тончайших фибриллярных агрегатах макромолекул.

Возникновение уникальной фибриллярно-пористой структуры при крейзинге возможно только в том случае, если возникающие микропоры непрерывно заполняются окружающей жидкой средой, в которой ведут деформацию полимера. В результате и полимер, и термодинамически несовместимое с ним низкомолекулярное вещество не только оказываются взаимно диспергированными до нанометрического уровня, но и, что очень важно, образуют с полимером высокодисперсную и очень однородную смесь. Естественно, что такие структурные особенности крейзинга полимеров в жидких средах создают реальные предпосылки для разработки универсального метода введения в них второго полимерного компонента с целью создания нанокомпозита.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ IN SITU В КРЕЙЗОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Поскольку делокализованный крейзинг осуществляется однородно по всему объему полимера, кажется привлекательным исполь-

зовать его в первую очередь для создания новых видов полимер-полимерных нанокомпозитов. Как было отмечено выше, делокализованный крейзинг осуществляется при деформировании только кристаллических полимеров. В то же время практически все известные сегодня ВПС синтезированы на основе исключительно аморфных полимеров. Это связано с тем, что получение полимерных нанокомпозитов методом полимеризации *in situ* предусматривает способность так называемой первой полимерной сетки значительно набухать во втором мономере [28, 29]. Кристаллические полимеры, такие как ПЭ или ПП, способны лишь к ограниченному набуханию в органических жидкостях, имеющих к ним сродство [30]. Однако 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. Естественно поэтому, что высококристаллический полимер, например полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), не способен сорбировать значительные количества низкомолекулярной жидкости. 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 [31], растяжение полимера в контакте с пластифицирующей жидкостью позволяет увеличить его набухаемость до 100 и более процентов. Это обстоятельство и было использовано в [32] для получения ряда полимерных нанокомпозитов на основе ПЭВП. В этой работе в качестве активной жидкости использовали мономеры, которые вызывают делокализованный крейзинг полимера и активно включаются в развивающуюся пористую структуру полимера.

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. 1 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 начинает запределяться с ~200-250% удлинения, точно так же, как и количество пластифицирующей жидкости, в которой проводят деформацию [31]. 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 не добавляли сшивающего агента, существовала возможность проверки полученных данных методом селективной отмывки компонентов. Таким при-

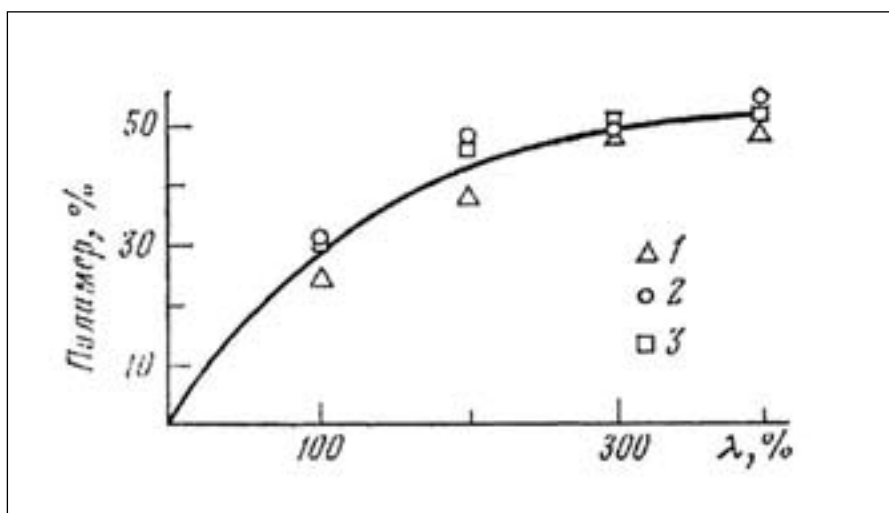


РИСУНОК 1 | Зависимость процентного содержания ПММА (1), ПС (2) и ПБМА (3) в композиции от степени растяжения (λ) ПЭВП в соответствующем мономере.

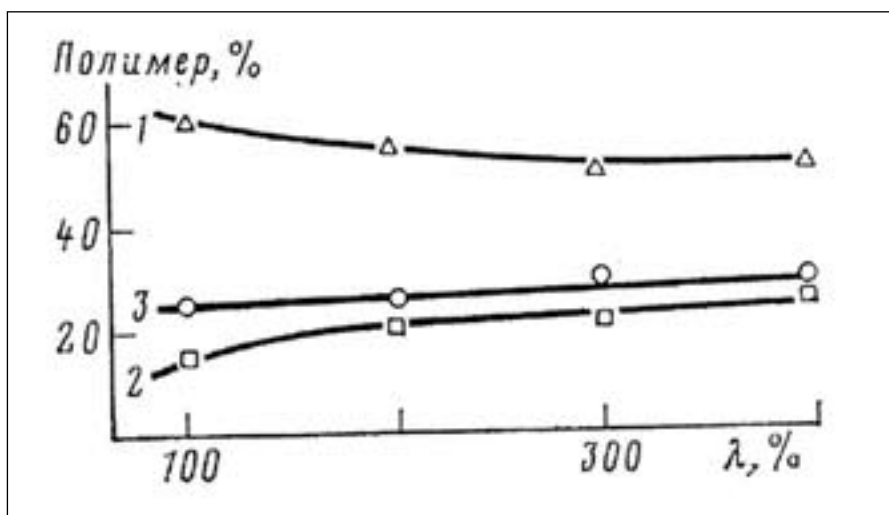


РИСУНОК 2 | Зависимость процентного содержания ПЭВП (1), ПММА (2) и не растворимого в селективных растворителях остатка (3) в композициях ПЭВП — ПММА от степени растяжения (λ) ПЭВП в метилметакрилате.

емом часто пользуются для анализа состава и структуры полимерных композиций, в частности взаимопроникающих полимерных сеток [33, 34].

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. 2. Оказывается, что путем селективного растворения полностью разде-

лить компоненты полученной композиции не удастся. Во всех случаях после отмывки остается ~25-30 вес. % не растворимого продукта. Видимо, в условиях полимеризации либо происходит химическая прививка цепей компонентов [29], либо их взаимопроникновение на молекулярном уровне (как это наблюдается при получении большинства взаимопроникающих полимерных сеток [35]), либо одновременное протекание этих процессов.

Тем не менее, полученные композиции представляют собой двухфазные системы. На рис. 3 а представлена электронная микрофотог-

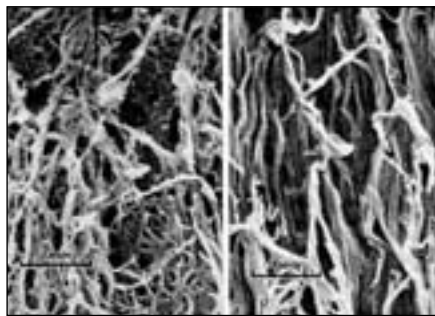


РИСУНОК 3 | Электронные микрофотографии наноконпозиции ПЭВП-ПММА (степень растяжения в мономере 200%) после селективной отмычки ПЭВП (а) и ПММА (б).

рафия ПММА-каркаса, полученного после отмычки из наноконпозиции 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 от композиции (рис. 3 б). Очевидно, что структуры, изображенные на рис. 3 а и б являются комплементарными и должны дополнять друг друга в наноконпозиции. Двухфазность полученных систем подтверждают и данные калориметрии, согласно которым не происходит изменения температуры и теплоты плавления ПЭВП [32]. Итак, предлагаемая процедура позволяет достичь указанной цели - создать новый вид полимер-полимерных наноконпозиций.

Важно подчеркнуть, что полимерные наноконпозиции 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 совместности привитой или блок-сополимер или нет. Например [36-38], 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 наноконпозиций.

В рассматриваемом случае совершенно не наблюдается сферических образований одного из компонентов и, как видно на рис. 3, достигается значительно более высокий уровень дисперсности сосуществующих фаз, размеры которых оказываются характерными для наноконпозиций. Это объясняется тем обстоятельством, что образование второй полимерной фазы происходит в межкристаллитных и межфибрилярных 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 компонента и определяет дисперсность системы. Ситуация аналогична случаю, наблюдающемуся при синтезе взаимопроникающих полимерных сеток, когда увеличение густоты сшивок первой сетки увеличивает фазовую дисперсность возникающей второй сетки [39]. В рассматриваемом случае роль сшивок в первой сетке играет кристаллическая структура ПЭВП.

На основании полученных данных можно заключить, что при синтезе описываемых наноконпозиций происходит образование структуры, имеющей двойную фазовую непрерывность, т. к. 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 наноконпозиции. Согласно данным, представленным в [32, 40], 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 только одного из компонентов должна отразиться на свойствах конечного продукта. Другими словами, в отличие от известных подходов для получения полимер-полимерных наноконпозиций, крейзинг полимеров реализует еще один фактор, позволяющий направленно влиять на свойства получаемых наноконпозиций.

Таким образом, радикальная полимеризация ряда мономеров в матрице ПЭВП, деформированного в их среде, позволяет получить ряд интересных полимер-полимерных наноконпозиций, имеющих высокую взаимную дисперсность компонентов. Используя вытяжку полимера в жидком мономере, удается включить в число объектов, пригодных для создания наноконпозиций методом полимеризации *in situ*, широкий круг кристаллических полимеров, таких как ПЭВП [32, 40, 41], полипропилен (ПП) [42-44], полиамид (ПА-12) [45], смеси на основе которых обычно готовили исключительно путем смешения их расплавов. Естественно, что при этом не удавалось достичь высоких степеней дисперсности, что неблагоприятным образом отражалось на свойствах композиций. Более того, с помощью крейзинга удается создать наноконпозиции на основе полимеров, существенно отличающихся полярностью, например политетрафторэтилен и полиакриламид [46] или ПП и полиакриламид [47], что, очевидно, создает дополнительные трудности их совмещения в одном материале.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПУТЕМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *IN SITU* В КРЕЙЗОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

На рис. 4 представлены деформационно-прочностные кривые

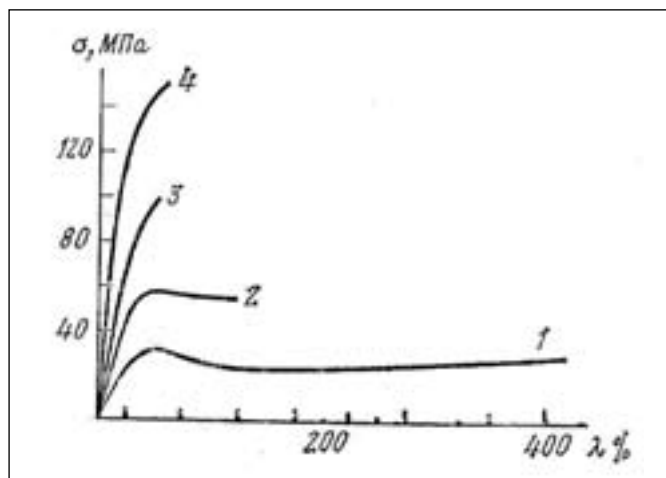


РИСУНОК 4 | Кривые растяжения ПЭВП, предварительно ориентированного в н-гептане на 100 (1), 200 (2), 300 (3) и 400% (4).

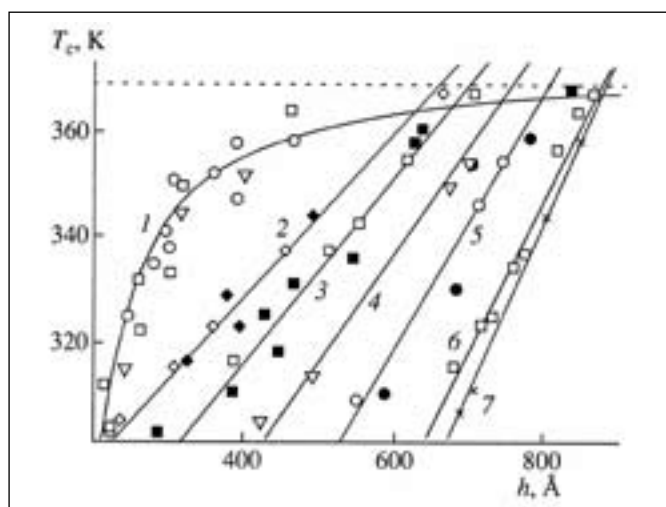


РИСУНОК 6 | Зависимость температуры стеклования ПС свободных пленок от их толщины: 116-347 (1), 541 (2), 691 (3), 1250 (4), 2077 (5), 6700 (6) и 9000 (7) [33]. Пунктирная линия показывает температуру стеклования блочного ПС. Молекулярная масса ПС $M \times 10^{-3}$.

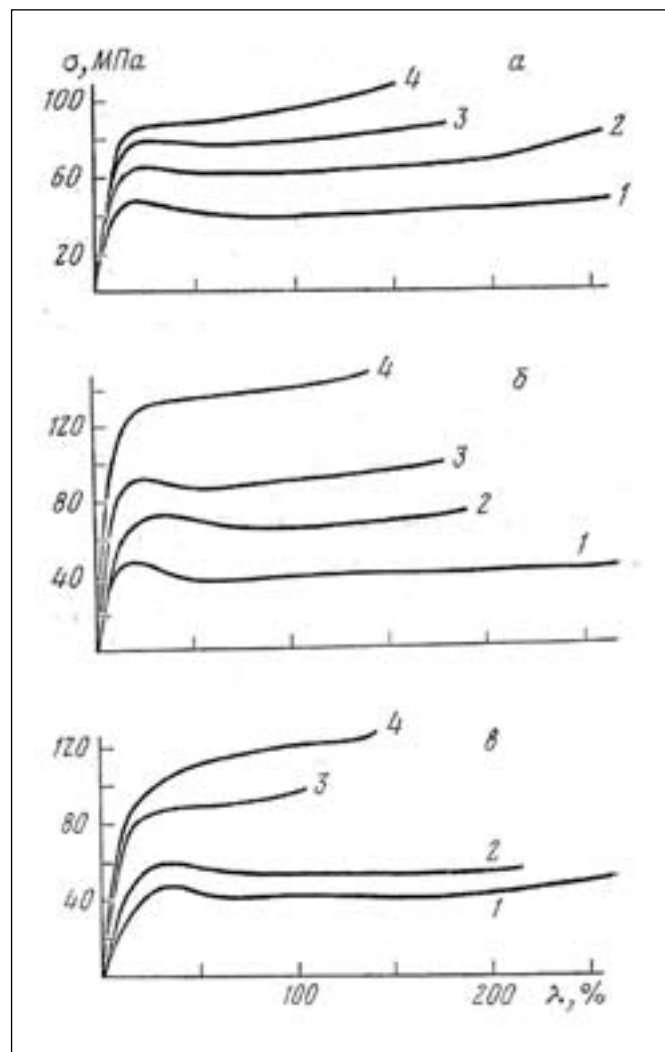


РИСУНОК 5 | Кривые растяжения композитов на основе ПЭВП-ПС (а) и ПЭВП – ПММА (б, в), полученных полимеризацией *in situ* путем растяжения ПЭВП в стироле (а) или метилметакрилате (б, в) на 100 (1), 200 (2), 300 (3) и 400% (4) без сшивающего агента (б) или в присутствии 20 вес. % диметакрилата этиленгликоля (в).

ПЭВП, подвергнутого вытяжке в среде н-гептана до различных степеней удлинения по механизму делокализованного крейзинга. Хорошо видно, что полимерная матрица, использованная для получения новых видов нанокомпозитов, демонстрирует поведение, характерное для ориентированных полимеров. По мере вытяжки увеличивается модуль, предел текучести и прочность полимера и снижаются его разрывные удлинения [41].

Рассмотрим теперь, как изменятся механические свойства нанокомпозитов, если в ПЭ проводить полимеризацию по процедуре, описанной в предыдущем

разделе. На *рис. 5* представлены кривые растяжения нанокомпозитов на основе ПЭВП и ПС или полиметилметакрилата (ПММА). Хорошо видно, что получаемые нанокомпозиты «помнят», что фаза ПЭ ориентирована. Действительно, с увеличением степени предварительной вытяжки ПЭВП в том или ином мономере закономерно возрастают модуль и предел текучести получаемого нанокомпозита. Как видно на *рис. 5 а, 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 синтезированный нанокомпозит приобретает свойства, не характерные ни для одного из составляющих его компонентов. Видно, что нанокомпозиты на основе ПЭВП и ПС, а также ПЭВП-ПММА способны к значительным пластическим деформациям. Действительно, введение ПС или ПММА в ПЭВП позволяет достичь значительных разрывных удлинений даже для композиций, в основе которых находится ПЭВП, деформированный на 300-400 % и не способный в чистом виде к замет-

ным удлинением (рис. 4). Как известно, ни ПС, ни ПММА при комнатной температуре сами по себе не способны к заметным неупругим деформациям и разрушаются при удлинении 3-5%. Более того даже сшивание стеклообразного компонента в структуре нанокompозита (рис. 5 в) 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 стеклообразных полимеров (наноскопического диапазона) происходит резкое (на десятки, сотни градусов) понижение их температуры стеклования [48, 49]. На рис. 6 представлены данные различных авторов по измерению температуры стеклования (T_g) ПС в зависимости от толщины полимерной пленки [50]. Хорошо видно, что имеет место сильное понижение T_g , начиная с толщин пленок в несколько сотен ангстрем. Причины такого сильного понижения температуры стеклования полимеров, перешедших в наносостояние, подробно изложены в [48-50].

Другими словами, переход полимера к наносостоянию сопровождается существенным изменением его свойств и, в частности, резким уменьшением T_g . Снижение T_g ниже температуры испытания (комнатной температуры) означает, что аморфный полимер в ПЭВП матрице 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 [51]. Как следствие, получаемые пленки в значительной степени утрачивают прочность и пластичность и разрушаются при малых значениях напряжения (~5 МПа) и удлинениях (2-5%). Фактически в этом случае полученная смесь полимеров перестает быть нанокompозитом и возникает структура, которая обычно реализуется при смешении полимеров из расплава [38]. 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.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ 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 [52], исследования такого

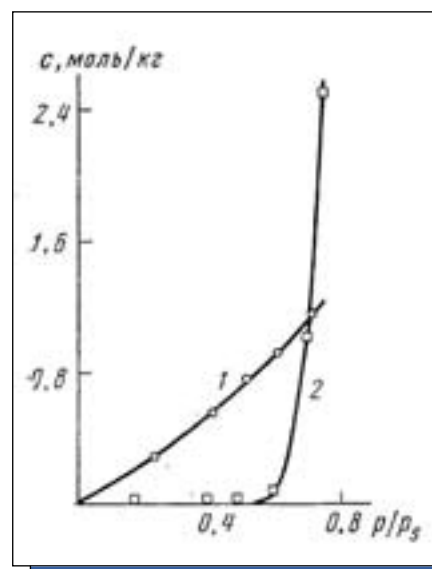


РИСУНОК 7 | Изотермы сорбции CCl_4 в образец ИПП, деформированный в н-гептане на 200% (1), и в композит ИПП — ПММА, полученный при деформации ИПП в ММА на 200% (2).

рода в многокомпонентных гетерофазных смесях полимеров пока немногочисленны и еще не нашли широкого обобщения. Изучению сорбционных свойств нанокompозитов, полученных с использованием крейзинга, посвящены единичные работы [53, 54], 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 нанокompозита на основе изотактического полипропилена ИПП и ПММА [53]. На рис. 7 представлены типичные изотермы сорбции CCl_4 в ИПП, деформированный в н-гептане на 200%, и в композит ИПП — ПММА, полученный 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 [55]. Эта изотерма практически идентична изотерме сорбции исходного неориентированного ИПП. В то

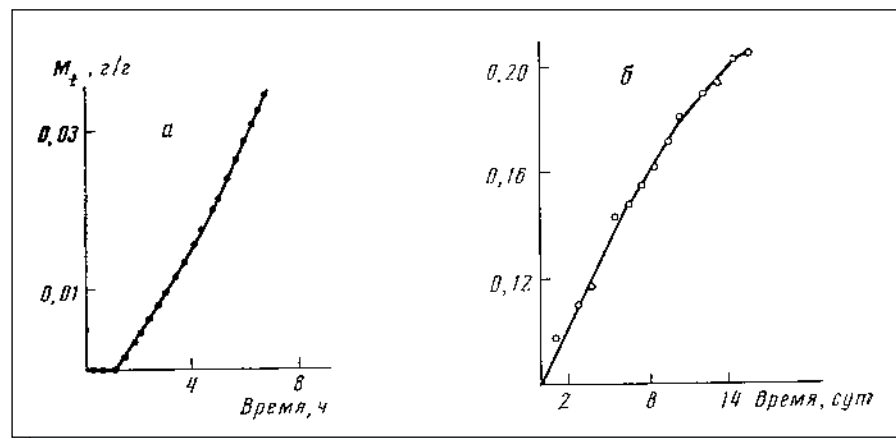


РИСУНОК 8 | Кинетические кривые сорбции CCl_4 в композит ИПП - ПММА, полученный при растяжении ИПП в ММА на 200%: а - начальный участок, б - стационарный участок. $p/p_s=0.69$

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 [56]. 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 ничего подобного, очевидно, не имеет места; тем не менее, как видно из рис. 7, количество сорбируемого композитом 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 композита ИПП—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 (рис. 8 а, б). Как видно из рис. 8 а, после небольшого индукционного периода сорбция начинает расти по линейному закону. Такой характер сорбции сохраняется в течение многих суток (рис. 8 б) 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 композитов 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 нанокompозитов ИПП—ПММА выдерживание образцов, просорбированных при давлении паров сорбата 0.7 от давления насыщенных паров при данной температуре, 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 $\sim 10^2$ мм рт. ст. и повышением температуры от комнатной ($23^\circ C$) до $40^\circ C$ удается 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 композита в значительной степени необратима или очень затруднена?

В работе [53] было установлено, что столь необычное поведение полученных нанокompозитов обусловлено структурными перестройками, происходящими в материале при проникновении в него низкомолекулярного компонента. Оказалось, что с обеих поверхностей образца (рис. 9), т. е. там, где нанокompозит взаимодействовал с CCl_4 , его структура выглядит более рыхлой, чем

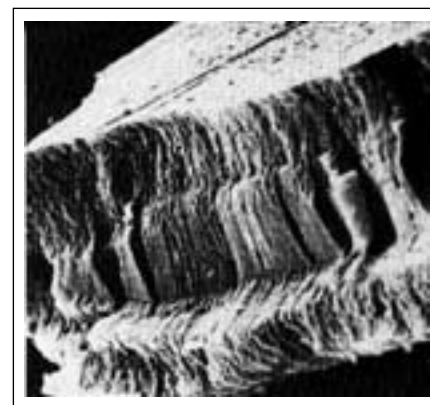


РИСУНОК 9 | Сканирующая электронная микрофотография хрупкого скола образца нанокompозита ИПП-ПММА после сорбции CCl_4 из жидкой фазы в течение 30 сут.

плотная сердцевина. 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 [57]. В результате возникновения расклинивающего давления начинается своеобразное самопроизвольное диспергирование структуры нанокompозита, 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 [58].

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 нанокompозита связано с его своеобразным самопроизвольным

диспергированием, приводящим к распаду на отдельные фазы и ряду явлений, не характерных ни для одного из чистых компонентов.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ IN SITU В КРЕЙЗОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

В контексте данного обзора кажется важным осветить также немногочисленные попытки создания полимер-полимерных нанокompозитов, 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 [59].

В работах [60-62] были проведены исследования по разработке подходов к получению нанокompозитов, 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 полиэтилентерефталат (ПЭТФ)) подвергали крейзингу, в процессе которого в развивающуюся нанопористую структуру вводили соответствующие мономеры (ацетилен и анилин). Последующая полимеризация введенных мономеров *in situ* и допирование полученных продуктов позволило получить ряд перспективных нанокompозитов, которые успешно сочетают в себе высокую электропроводность, характерную для полиацетилена и полианилина, с высокими механическими показателями, характерными для ПЭВП и ПЭТФ.

Оказалось, что введение в ПЭВП даже сравнительно небольшого количества полиацетилена (8 мас. %) и последующее допирование полимерной смеси иодом способствует увеличению объемной электропроводности на 14-16 порядков, т.е. до $(0.2-1.4) \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [60]. Этот факт, с учетом того, что удельная объемная электропроводность чистого полиацетилена составляет $\sim 1 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, указывает на то, что структура полученной полимерной смеси обеспечивает низкий перколяционный порог электропроводности. Важно отметить, что электропроводящий полимер, введенный в крейзованную матрицу, приобретает заметную молекулярную ориентацию, которая, как известно [59], существенно увеличивает его электропроводность.

Не менее успешными оказались попытки введения другого электропроводящего полимера - полианилина в крейзованные матрицы на основе ПЭ и ПЭТФ [61, 62]. Основные результаты этого исследования представлены в *табл. 1* и *2*. В *табл. 1* сопоставлены механические показатели чистых полимерных матриц, деформированных на 100 и 200% с соответствующими нанокompозитами. Хорошо видно, что такие важнейшие механические характеристики, как модуль упругости и прочность полученных нанокompозитов, находятся в пределах соответствующих характеристик для чистых матриц, а в некоторых случаях даже превышают их. В то же время полученные нанокompозиты демонстрируют (*табл. 2*) прекрасные электропроводящие характеристики, которые практически не отличаются от электропроводности чистого полианилина. Объемная электропроводность (σ_v) обоих видов нанокompозитов весьма высока, независимо от вида полимерной матрицы. В то же время из данных *табл. 2* следует, что поверхностные электропроводности в направлении оси растяжения (σ_s'') и в нормальном направлении (σ_s^{\perp}) заметно отличаются друг от друга. Указанное обстоятельство позволяет влиять на электропроводящие свойства получаемых нанокompозитов.

ТАБЛИЦА 1 | Механические характеристики нанопористых матриц ПЭТФ и ПЭ и полимер-полимерных нанокомпозитов с полианилином на их основе

Матрица или нанокомпозит	$\lambda, \%$	С, %	Е, МПа	σ_p , МПа	$\epsilon_p, \%$	Е, МПа	σ_p , МПа	$\epsilon_p, \%$
			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

ТАБЛИЦА 2 | Удельные электропроводности полимер-полимерных нанокомпозитов на основе полианилина и крезованных матриц на основе ПЭТФ и ПЭ

Нанокомпозит	Допант	$\lambda, \%$	С, %	$\sigma_v, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\sigma_s^+, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\sigma_s^-, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$
ПЭТФ – полианилин	HBF ₄	50	29.2	1.6×10^{-3}	3.7×10^{-2}	5.4×10^{-3}
		100	40.8	2.2×10^{-2}	3.7×10^{-1}	2.7×10^{-2}
		200	39.4	7.2×10^{-5}	1.0×10^{-1}	4.7×10^{-2}
		300	12.8	-	7.5×10^{-4}	3.7×10^{-3}
ПЭ-полианилин	HCl	100	45.8	4.8×10^{-3}	2.9×10^{-2}	3.6×10^{-3}
		200	42.2	5.4×10^{-2}	8.8×10^{-1}	7.8×10^{-1}
	HBF ₄	100	26.6	2.9×10^{-2}	5.4×10^{-2}	3.0×10^{-2}
		200	42.2	2.3×10^{-2}	2.4×10^{-1}	1.6×10^{-1}

Итак, использование крезованных 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 крезованных полимерных матриц является весьма перспективным в прикладном отношении.

ПРЯМОЕ ВВЕДЕНИЕ ВТОРОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОНЕНТА В КРЕЙЗОВАННУЮ ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

В рассмотренных выше случаях для того, чтобы получить полимер-полимерный нанокомпозит, в пористую структуру крезованного полимера вводят мономер с последующей его полимеризацией *in situ*. Этот подход обусловлен тем, что предполагается, что прямое введение макромолекулы в крезованный полимер 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 крезов составляет от 2 до 20 нм. Очевидно, что если бы удалось включить каким-либо образом макромолекулу в структуру крезованного полимера, то это бы резко упростило процедуру получения полимер-полимерных нанокомпозитов такого рода, поскольку удалось бы исключить достаточно трудоемкую и экологически небезопасную стадию полимеризации из процесса их получения.

В этой связи в последнее время были начаты исследования по выяснению возможностей прямого введения макромолекул в нанопористую структуру крезованных полимеров. Наиболее привлекательным для выяснения такой возможности кажется создание нанокомпозитов на основе полимеров, имеющих резко отличающиеся свойства, например гидрофильных и гидрофобных. В этом случае можно предполагать появление самых интересных и неожиданных свойств у результирующего 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 245 °С, а температура химического разложения ПЭГ и ППГ составляет - 180 и 220 °С соответственно. Очевидно, что создать смесь из указанных компонентов через смешение расплавов в принципе невозможно. Смешение столь отличающихся полимеров через раствор также неосуществимо, так как указанные полимеры не имеют общих растворителей. Таким образом, использование крезинга является, видимо, практически единственным способом получения нанокомпозитов на основе указанных компонентов.

Было установлено, что олигомерные ПЭГ и ППГ сами по себе являются эффективными крезующими агентами для ПЭТФ и ПЭВП [63], эффективно включаются в пористую структуру полимера, деформируемого в их среде, и по

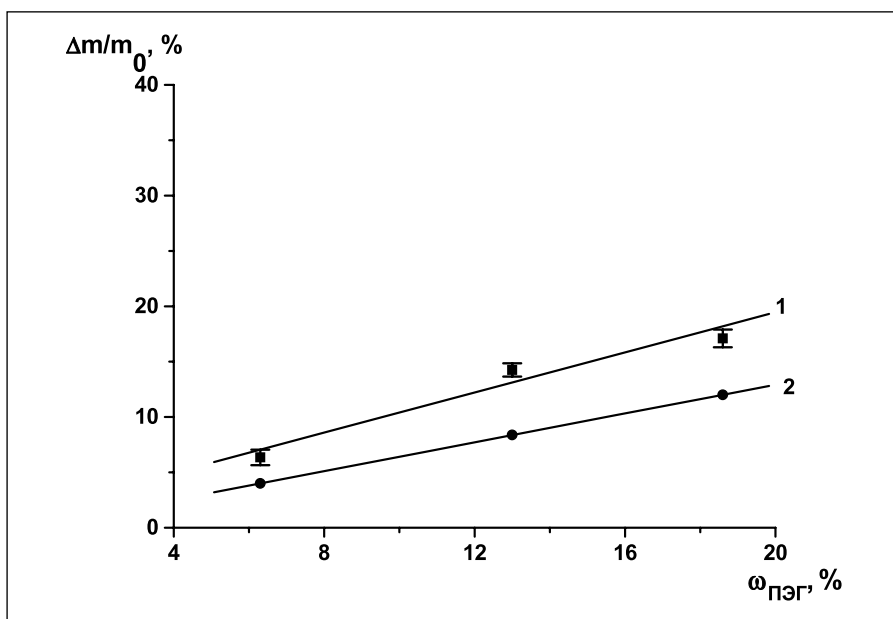


РИСУНОК 10 | Зависимость количества ПЭО с молекулярной массой 400 тыс включенного в ПЭТФ в процессе его растяжения в водно-спиртовом растворе от концентрации этого раствора (1). Теоретически вычисленная зависимость количества ПЭО, которое может быть включено в ПЭТФ из предположения о максимальном заполнении пористой структуры крейзов раствором полимера (2).

существо образуют нанокompозит на их основе. Количество включенного второго компонента достаточно высоко (до 40 вес. % и более), в связи с чем можно ожидать его существенное влияние на свойства конечного продукта. Однако в этом случае жидкий компонент способен мигрировать из объема полученного нанокompозита. По этой причине были предприняты попытки включения ПЭГ с более высокой молекулярной массой (от 40 000 до 1 000 000). ПЭГ с такими молекулярными массами, называемые полиэтиленоксидами (ПЭО), являются твердыми продуктами, в связи с чем для их введения в ПЭТФ и ПЭВП использовали их растворы в крейзующих растворителях. С этой целью проводили деформацию ПЭТФ пленок 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 ПЭТФ.

Неожиданно оказалось, что полимеры со столь высокими молекулярными массами (вплоть до 1 млн) эффективно проникают в нанопористую структуру крейзованного ПЭТФ, образуя соответствующий нанокompозит. Как видно из приведенных данных (рис. 10, кривая 1), деформирование ПЭТФ в растворах ПЭО с высокой м.м. позволяет получить смеси со значительным содержанием второго компонента. Напомним, что проникновение ПЭО в пористую структуру ПЭТФ осуществляется в условиях, когда размеры клубка макромолекул заметно превышают размеры пор

полимера, деформируемого по механизму крейзинга. Эффективный диаметр пор ПЭТФ при вытяжке в ААС, определенный методом проницания 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 40 000 до 1.2 млн составляет 9.2-63 нм [64]. Более того (рис. 10), количество проникающего ПЭО в процессе крейзинга значительно превышает возможное его содержание, которое может быть рассчитано из предположения, что пористая структура полностью заполнена раствором полимера с концентрацией, которая взята в качестве крейзующей среды. Другими словами, существует некий механизм обогащения раствора ПЭО, проникающего в пористую структуру ПЭТФ, развивающуюся в процессе его крейзинга при деформации в растворе второго полимерного компонента.

Многие особенности указанного процесса пока в полной мере не выяснены, однако можно считать, что создание нанокompозитов с участием крейзованных полимерных матриц путем прямого введения второго полимерного компонента вполне реально.

Подытоживая вышеизложенное можно заключить, что использование крейзинга полимеров в жидких средах позволяет получить широкий круг новых видов полимерполимерных нанокompозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 05-03-32538 и 06-03-32452) и Ведущей научной школы НШ 4897.2006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.:Химия, 1980.
- Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.
- Donatelly A.A., Sperling L.H., Thomas D.A. // J. Appl. Polym. Sci., 1977. V. 21. №5. P. 1189.
- Yenwo G.M., Sperling R.H., Pulido J., Manson J.A., Conde A. // Polym. Eng. Sci., 1977. V. 17. №4. P. 251.
- Huelk V., Thomas D.A., Sperling R.H. // Macromolecules, 1972. V. 5. P. 340.
- Allen G., Bowden L.J., Bundell O.J., Jeffs G.M., Vyvoda J., White T. // Polymer, 1973. V. 14. P. 604.
- Sionakidis J., Sperling L.H., Thomas D.A. // J. Appl. Polym. Sci., 1979. V. 24. №5. P. 1179.
- 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.
- Siegfried D.L., Sperling R.H., Manson J.A. // J. Polym. Sci. Phys. Ed., 1978. V. 16. P. 583.

10. Tsutsui H., Moriyama M., Nakayama D., Ishii R., Akashi R. // *Macromolecules*, 2006. V. 39. №6. P. 2291.
11. Yong-qing Xia, Tian-ying Guo, Mou-dao Song, Bang-hua Zhang, Bao-long Zhang // *Biomacromolecules*, 2005. V. 6. №5. P. 2601.
12. Gitsov I., Chao Zhu // *J. Am. Chem. Soc.*, 2003. V. 125. №37. P. 11228.
13. Kwok A.Y., Qiao G.G., Solomon D.H. // *Chem. Mater.*, 2004. V. 16. №26. P. 5650.
14. Dhara D., Rathna G.V.N., Chatterji P.R. // *Langmuir*, 2000. V. 16. №6. P. 2424.
15. Ogoshi T., Itoh H., Kim K.-M., Chujo Y. // *Macromolecules*, 2002. V. 35. №2. P. 334.
16. Zecca M., Biffis A., Palma G., Corvaja C., Lora S., Jrabek K., Corain B. // *Macromolecules*, 1996. V. 29. №13. P. 4655.
17. Jackson C.L., Bauer B.J., Nakatani A.I., Barnes J.D. // *Chem. Mater.*, 1996. V. 8. №3. P. 727.
18. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. Москва: Химия, 1985.
19. Volynskii A.L., Bakeev N.F. *Solvent Cracking of Polymers*. Elsevier, Amsterdam, N-Y, Tokyo, 1995. P. 410.
20. Kambour R.P. // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 1973. V. 7. P. 1.
21. Narisawa J., Jee A.F. // *Material Science and Technology. Structure and Properties of Polymers*, 1993. V. 12. P. 701.
22. Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Успехи коллоидной химии и физико-химической механики* / Под ред. Щукина Е.Д. М.: Наука, 1992.
23. Вольнский А.Л. // *Природа*, 2006. №11. С. 11.
24. Вольнский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 2001. Т.43. №10. С.2289.
25. 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.
26. 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.
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. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. *Взаимопроникающие полимерные сетки*. Киев: Наукова Думка, 1979.
29. Томас Д., Сперлинг Л.В. кн.: *Полимерные смеси*. Под ред. Пола Д., Ньюмена С.М.: Мир, 1981, Т. 2, С. 5.
30. Папков С.П. *Энциклопедия полимеров*. М.: Сов. энциклопедия. 1974, Т. 2, С. 320.
31. Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. *Высокомолек. соед. А.*, 1982. Т. 24. №8. С. 1690.
32. Вольнский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1984. Т. 26. №11. С. 2374.
33. Widmaier J.M., Sperling L.H. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. №2. P. 625.
34. Widmaier J.M., Sperling L.H. // *J. Appl. Polymer Sci.*, 1982. V. 27. №12. P. 3513.
35. Frisch H.L., Frisch K.C., Klempner D // *Pure and Appl. Chem.*, 1981. V. 53. №8. P. 1557.
36. Heikens D., Barentsen W.M. // *Polymer*, 1977. V. 18, №1. P. 69.
37. Sjoerdsma S.D., Dalmolen J., Bleijenberg A.S., Heikens D. // *Polymer*, 1980. V. 21. №12. P. 1469.
38. Heikens D. // *Kern. Ind.*, 1982. V. 31. №4. P. 165.
39. Donatelly A.A., Sperling L.H., Thomas D.A. // *Macromolecules*, 1976. V. 9. №4. P. 671.
40. Вольнский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1984. Т. 26. С. 1842.
41. Вольнский А.Л., Штанчаев А.Ш., Занегин В.Д., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1985. Т. 27. С. 831.
42. Вольнский А.Л., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1986. Т. 28. №2. С. 398.
43. Вольнский А.Л., Лопатина Л.И., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1997. Т. 39. №7. С. 1166.
44. Volynskii A.L., Bakeev N.F. // *Advances in Interpenetrating Polymer Networks* Edited by D.Klempner and K.C.Frisch, «Technomic Publishing», Lancaster, Pennsylvania, v.3. 1991, P. 53-74.
45. Вольнский А.Л., Лопатина Л.И., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1998. Т. 40. №2. С. 331.
46. Штанчаев А.Ш., Сергеев В.Г., Барановский В.Ю., Луковкин Г.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. Б.*, 1983. Т. 25. №9. С. 642.
47. 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.
48. Forrest J.A. // *Eur.Phys.J. E.* 2002.V.8. P. 261.
49. Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. Б.* 2003. Т. 45. №7. С. 1210.
50. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2001. V. 94. P. 167.
51. Вольнский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. №11. С. 2445.
52. Рейтлингер С.А. *Проницаемость полимерных материалов*. М., 1974. С. 102.
53. Вольнский А.Л., Барвинский И.А., Лопатина Л.И., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1987. Т. 29. №7. С. 1382.
54. Вольнский А.Л., Лопатина Л.И., Аржаков М.С., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1987. Т. 29. №4. С. 823.
55. Каргин В.А., Гатовская Т.В., Павлюченко Г.М., Берестнев В.А. // *Докл. АН СССР*, 1962. Т. 143. №3. С. 590.
56. Каргин В.А., Усманов Х.У. // *Журн. физ. Химии*, 1954. Т. 28. №2. С. 224.
57. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. *Коллоидная химия*. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 35.
58. Перцов А.В. // *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем*. Вып. 13. Киев, Наукова думка, 1981. С. 35.
59. *Conducting Polymers: Special Applications* / Ed. by Alcazer L. Dordrecht: Reidel, 1987. P. 65. *Electronic Properties of Conjugated Polymers* / Ed. By Kuzmany H. Berlin: Springer, 1987. P. 128.
59. 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.
60. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волков А.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1996. Т. 38. №7. С. 1172.
61. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 1997. Т. 39. №3. С. 456.
62. Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.*, 2007 (в печати).
63. Kawaguchi M., Mikura M., Takahashi A. // *Macromolecules*, 1984. V. 17. P. 2063.