

УДК 541.64:539.3

## ОЛИГОМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА<sup>1</sup>

© 2007 г. Е. Г. Рухля\*, О. В. Аржакова\*\*, Л. М. Ярышева\*\*,  
А. Л. Волынский\*\*, Н. Ф. Бакеев\*, \*\*

\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.  
Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 18.07.2006 г.

Принята в печать 14.12.2006 г.

Рассмотрена возможность получения олигомер-полимерных смесей методом крейзинга полимеров в жидких средах. Исследование механического поведения полимеров и пористости деформированных пленок позволило заключить, что ПЭГ и ППГ в жидком агрегатном состоянии являются эффективными адсорбционно-активными средами по отношению к ПЭТФ и ПЭВП. Вытяжка полимеров в этих средах осуществляется соответственно по механизмам классического и делокализованного крейзинга. Получены смеси на основе ПЭТФ и ПЭВП с ПЭГ 400, ППГ 400 и ППГ 3000 с содержанием гидрофильного компонента 25–45%, сохраняющие свою стабильность во времени. Исключение составила смесь ПЭТФ с ПЭГ 400, для которой наблюдается пролонгированное выделение жидкого компонента из смеси.

### ВВЕДЕНИЕ

Крейзинг является одним из видов пластической деформации полимеров, его развитие в значительной степени облегчается при вытяжке полимеров в ААС. Интерес исследователей к этому явлению обусловлен тем, что при деформировании полимеров по механизму крейзинга вытяжка сопровождается возникновением и развитием крейзов – особых зон, обладающих специфической фибриллярно-пористой структурой с диаметрами пор и фибрилл 2–20 нм [1–3]. В связи с этим крейзинг полимеров в ААС можно рассматривать как один из методов создания высокодисперсных пористых материалов [1–4]. Если вытяжка осуществляется в растворе, содержащем различные низкомолекулярные соединения, то происходит их проникновение в пористую структуру крейзов. В результате становится возможным получение нанокомпозитов, в которых как

полимер, так и введенные добавки диспергированы до наноразмеров [5].

Принципиальным отличием данного метода создания нанокомпозитов от традиционно существующих способов смешения компонентов через расплав или раствор является тот факт, что для включения добавок в структуру полимера термодинамическая совместимость компонентов не обязательна. Критическим условием в этом случае оказывается размер молекул или частиц вводимой добавки. Известны примеры получения нанокомпозитов на основе крейзованных полимеров с различными низкомолекулярными соединениями. Размер молекул вводимых соединений не превышал 3 нм [6].

Используя крейзинг полимеров в жидких средах, удалось получить также полимер-полимерные смеси со структурой типа взаимопроникающих сеток [7, 8]. На первой стадии мономер и инициатор вводили в матрицу крейзованного полимера и затем осуществляли полимеризацию *in situ*.

Однако представляло интерес получить полимерную смесь более простым способом – путем

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного контракта № 02.434.11.2005 и Гранта “Государственной поддержки ведущих научных школ” (НШ-4897.2006.3).

E-mail: katin310@yandex.ru (Рухля Екатерина Геннадьевна).

непосредственной вытяжки одного полимера в среде другого полимера. Наиболее привлекательным является создание высокодисперсных смесей на основе полимеров с резко различающимися свойствами, например гидрофильных и гидрофобных. Можно предполагать, что в этом случае получаются материалы с интересными и неожиданными свойствами. Однако совмещение столь несовместимых компонентов само по себе представляет серьезную проблему. Более того, существуют полимерные пары, для которых получение смесей с использованием традиционных способов смешения невозможно. Например, ПЭТФ и такие гидрофильные полимеры, как ПЭГ или ППГ, трудно совместить с образованием высокодисперсной смеси.

Действительно, температура плавления ПЭТФ составляет  $254^{\circ}\text{C}$ , а температура химического разложения ПЭГ и ППГ на воздухе  $180$  и  $220^{\circ}\text{C}$  соответственно. Очевидно, что создать смесь из указанных компонентов через смешение расплавов в принципе невозможно. Смешение столь различных полимеров через раствор также неосуществимо, поскольку указанные полимеры не имеют общих растворителей.

Цель настоящей работы – получение полимер-полимерных смесей из несовместимых полимерных пар, таких как ПЭТФ–ПЭГ, ПЭТФ–ППГ, а также соответствующих смесей ПЭВП и указанных гидрофильных полимеров с использованием для этого метода крейзинга полимерных матриц.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

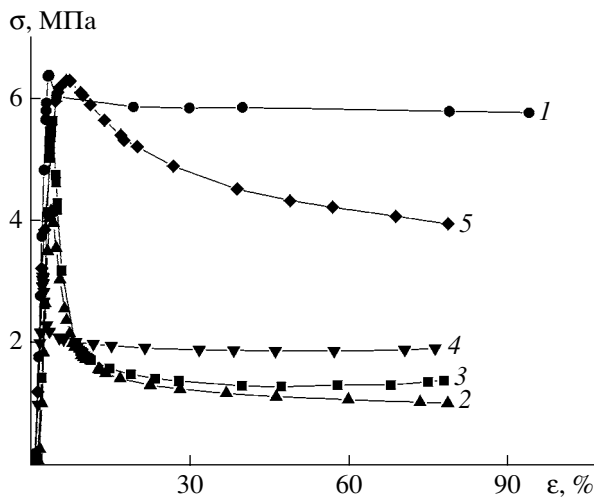
Объектами исследования служили промышленные пленки неориентированного стеклообразного аморфного ПЭТФ толщиной  $100$  мкм и пленки ПЭВП толщиной  $25$ – $60$  мкм. Образцы вырезали в виде прямоугольников с размерами рабочей части  $20 \times 40$  мм и деформировали при скорости растяжения  $0.2$  мм/мин в среде ПЭГ (фирма “Loba Chemie”) или ППГ (фирма “Merck”). Механические испытания при скорости деформирования  $0.2$  мм/мин на воздухе и в среде осуществляли с помощью динамометра “Instron” (модель 4301). Пористость пленок  $W$  определяли по изменению геометрических размеров образцов и выражали как приращение объема пленки  $\Delta V$ , отнесенное к ее общему объему  $V_i$ :  $W = \Delta V/V_i$ . Для установления содержания ПЭГ и ППГ в смеси об-

разцы после вытяжки удаляли из среды, освобождали из зажимов растягивающего устройства, удаляли остатки жидкости с поверхности пленок и взвешивали. Содержание ПЭГ и ППГ в смесях оценивали как увеличение массы пленки  $\Delta m$ , отнесенное к общей массе деформированного образца  $m_i$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе исследованы возможности введения в структуру полимеров, деформируемых в ААС по механизму крейзинга, жидких олигомерных веществ с  $M \leq 3000$ . В качестве таковых были выбраны ПЭГ с  $M = 400$  (ПЭГ 400) и ППГ с  $M = 400$ – $3000$  (ППГ 400 и ППГ 3000). Эти высокомолекулярные соединения в обычных условиях – жидкости, в связи с чем представляло интерес выяснить, могут ли они сами по себе являться ААС по отношению к ПЭТФ и ПЭВП. Способность жидкостей изменять механизм деформации полимера по сравнению с вытяжкой на воздухе и эффективность крейзинга в этих средах оценивали визуально по появлению крейзов, а также на основании данных по механическому поведению полимеров при вытяжке в среде и данных по изменению пористости деформированных образцов.

При деформации ПЭТФ (аморфного стеклообразного полимера) в среде ПЭГ и ППГ вытяжка осуществляется по механизму классического крейзинга, о чем свидетельствует образование большого числа крейзов. Более того, деформирование ПЭТФ в ПЭГ и ППГ сопровождается снижением напряжения вытяжки, аналогично тому, как это происходит при его деформировании по механизму классического крейзинга в типичных ААС (алифатических спиртах и углеводородах) [1, 3]. На рис. 1 представлены динамометрические кривые растяжения ПЭТФ на воздухе, в ПЭГ, ППГ и в одной из типичных ААС (изопропанол). Как видно, динамометрические кривые растяжения ПЭТФ в ПЭГ 400 и ППГ 400 близки кривой растяжения полимера при вытяжке в изопропанол. Это означает, что эффективность крейзинга ПЭТФ в ПЭГ 400 и ППГ 400, оцениваемая как снижение предела вынужденной эластичности полимера в среде по отношению к пределу вынужденной эластичности на воздухе, близка к эффективности крейзинга полимера при вытяжке в типичной ААС. Для ППГ 3000 снижение напряжения вытяжки не столь ярко выражено. Очевид-

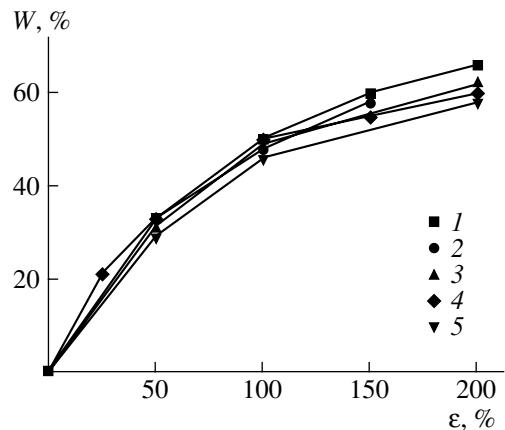


**Рис. 1.** Динамометрические кривые растяжения ПЭТФ на воздухе (1), в ПЭГ 400 (2), ППГ 400 (3), изопропанолe (4) и ППГ 3000 (5).

но, это связано со значительным увеличением вязкости среды, что создает затруднение для ее активного проникновения в структуру развивающихся крейзов.

Особый интерес представляют данные по пористости пленок, деформированных в среде ПЭГ и ППГ, так как именно они определяют возможное содержание вводимого компонента при создании нанокомпозитов или полимерных смесей. Эти результаты также позволяют судить о механизме вытяжки и дают представление об эффективности крейзинга для введения в полимер модифицирующих добавок.

На рис. 2 представлены зависимости пористости  $W$  пленок ПЭТФ от степени вытяжки  $\epsilon$  полимера в различных средах. Кривая 1 отражает теоретически определенную зависимость пористости от степени вытяжки полимера по механизму крейзинга, в предположении, что вся деформация реализуется путем увеличения объема пленок (т.е. путем развития пористости). Кривые 2–4 соответствуют экспериментально определенной зависимости пористости ПЭТФ при вытяжке в ПЭГ 400, ППГ 400 и ППГ 3000. Для сравнения на этом же рисунке (кривая 5) приведена зависимость пористости ПЭТФ от его степени вытяжки в типичной ААС (изопропанолe). Как видно, величина пористости возрастает с увеличением степени вытяжки ПЭТФ во всех средах. Экспериментально определенные зависимости пористости от степени вытяжки полимера в ПЭГ и ППГ в области



**Рис. 2.** Зависимость пористости  $W$  от степени вытяжки  $\epsilon$  ПЭТФ в ААС: 1 – теоретически вычисленная зависимость, 2 – гептан, 3 – ППГ 400, 4 – ПЭГ 400, 5 – ППГ 3000.

малых деформаций (до 100%) практически совпадают с теоретически вычисленными значениями и данными по пористости при растяжении ПЭТФ в изопропанолe. Небольшое различие между теоретической и экспериментальными кривыми заметно лишь при больших степенях вытяжки полимера в среде. Подобное уменьшение пористости наблюдали также при растяжении полимеров в типичных ААС [3, 4]. Это явление связано с протеканием коагуляционных процессов в структуре крейзов. Однако следует отметить, что при вытяжке ПЭТФ в ПЭГ и ППГ снижение пористости в области больших деформаций по сравнению с теоретически вычисленными значениями не превышает 10%. Такое поведение полимера свидетельствует о том, что ПЭГ и ППГ оказались эффективными ААС по отношению к ПЭТФ, и деформация полимера в них, протекающая по механизму классического крейзинга, позволяет получать материалы с высокой пористостью, а соответственно и с высоким содержанием второго компонента.

Рассмотрим вытяжку ПЭВП в среде тех же жидкостей (ПЭГ и ППГ). ПЭВП – кристаллический полимер, и его растяжение в ААС происходит по механизму делокализованного крейзинга [9]. В этом случае деформирование полимера осуществляется однородно по всему объему образца, и отдельные крейзы не образуются. Не удается судить о механизме деформации и на основании исследований механического поведения полиме-

ра, так как не наблюдается заметного снижения напряжения при вытяжке ПЭВП в ПЭГ и ППГ по сравнению с его растяжением на воздухе. Вследствие этого о механизме деформации ПЭВП в ПЭГ и ППГ судили по характеру изменения пористости пленок в процессе растяжения. Увеличение объема пленок в процессе вытяжки должно свидетельствовать о деформировании полимера по механизму крейзинга.

Экспериментальные данные по пористости сопоставляли с теоретически вычисленной зависимостью изменения пористости от степени вытяжки полимера по механизму крейзинга (рис. 3). Как видно, при деформировании ПЭВП в среде ППГ вытяжка сопровождается значительным увеличением пористости (кривые 3, 4). Данный факт свидетельствует о том, что ППГ с  $M \leq 3000$  по отношению к ПЭВП является эффективной ААС, и деформирование полимера осуществляется по механизму крейзинга.

Вытяжка ПЭВП в ПЭГ 400 (кривая 2) не сопровождается заметным развитием пористости в полимере. Полимер деформируется так же, как и при растяжении на воздухе. Это связано с тем, что данная жидкость плохо смачивает такой гидрофобный полимер, как ПЭВП. Для преодоления затруднения была использована смесь ПЭГ 400 с добавкой изопропилового спирта, являющегося хорошей ААС для ПЭВП. Оказалось, что добавление 20% спирта достаточно, чтобы изменить механизм вытяжки. Тогда удается наблюдать увеличение пористости полимера в процессе растяжения (кривая 2), что указывает на развитие деформации по механизму крейзинга.

Итак, жидкие олигомеры ПЭГ и ППГ оказываются эффективными крейзующими агентами для выбранных полимеров (ПЭТФ и ПЭВП). В связи с этим их проникновение в крейзованную полимерную матрицу осуществляется весьма эффективно. В результате простого растяжения полимеров в среде олигомеров удается получить высокодисперсные смеси из несовместимых компонентов – ПЭТФ и ПЭВП, с одной стороны, и ПЭГ и ППГ – с другой.

Поскольку вытяжка осуществлялась в полимерах, находящихся в жидком агрегатном состоянии, данные по пористости должны характеризовать состав получаемых смесей. Однако известно [1, 3, 10], что после освобождения полимерных

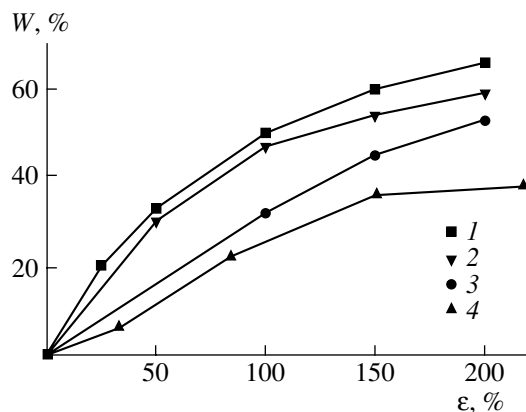
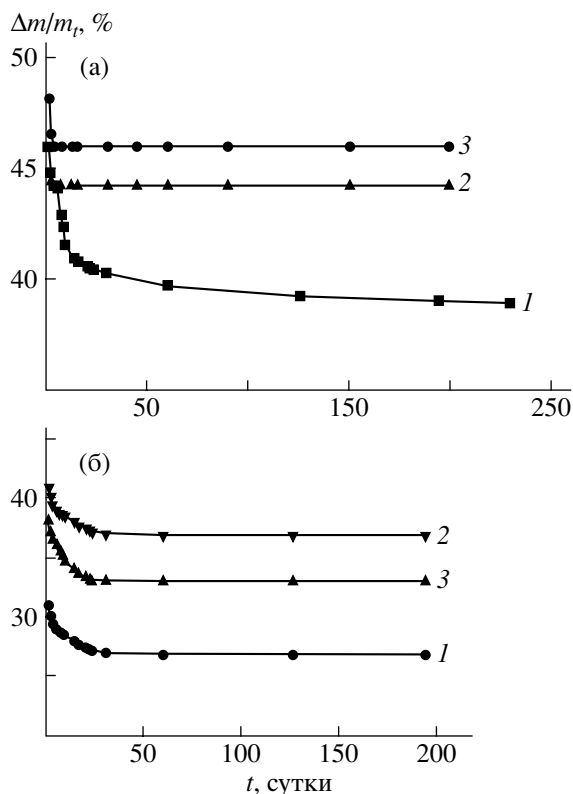


Рис. 3. Зависимость пористости  $W$  от степени вытяжки  $\epsilon$  ПЭВП в ААС: 1 – теоретически вычисленная зависимость, 2 – ППГ 400, 3 – ППГ 3000, 4 – ПЭГ 400.

пленок, деформированных в активных жидкостях по механизму крейзинга, из зажимов растягивающего устройства наблюдается их усадка, снижение пористости и частичное или полное выделение среды из структуры крейзов. В связи с этим было необходимо изучить стабильность во времени находящихся в свободном состоянии пленок ПЭТФ и ПЭВП, деформированных в ПЭГ и ППГ. Были выбраны такие условия растяжения, при которых пористость ПЭТФ и ПЭВП близка, а значит, и содержание второго компонента в смеси одинаково (степень вытяжки 100% для ПЭТФ и 200% для ПЭВП). Стабильность деформированных образцов в течение длительного времени (более 8 месяцев) оценивали по изменению пористости и содержанию жидкого компонента (ПЭГ или ППГ) в смеси.

На рис. 4 представлены зависимости изменения от времени весового содержания ПЭГ (кривая 1) и ППГ (кривые 2, 3) в пленках ПЭТФ и ПЭВП, находящихся в свободном состоянии на воздухе. Начальные точки на этих кривых соответствуют содержанию ПЭГ и ППГ в смесях ПЭТФ–ПЭГ и ПЭТФ–ППГ сразу после вытяжки пленок и освобождения их из зажимов растягивающего устройства.

Прежде всего следует отметить, что в течение 8 месяцев концентрация олигомеров в смеси по-прежнему остается высокой. На кривых, характеризующих содержание ПЭГ и ППГ в смеси, можно выделить два участка: в начальный период времени наблюдается интенсивное удаление оли-



**Рис. 4.** Относительное изменение во времени массы образцов ПЭТФ (а) и ПЭВП (б), деформированных в ПЭГ 400 (1), ППГ 3000 (2) и ППГ 400 (3) и находящихся в свободном состоянии на воздухе.

гомера из объема образцов, тогда как при большем времени выдерживания деформированных пленок на воздухе их состав остается постоянным.

Наиболее стабильны во времени смеси ПЭТФ с ППГ 400 и с ППГ 3000. Потеря массы для этих смесей не превышает 2% и равновесие достигается

Характеристики олигомер-полимерных смесей, полученных при вытяжке  $\epsilon$  ПЭТФ и ПЭВП соответственно на 100 и 200% по пористости  $W$  и весовому содержанию  $\Delta m/m_1$  ПЭГ и ППГ

Смеси	$\epsilon$ , %	$W$ , %	$\Delta m/m_1$ , %
ПЭТФ–ПЭГ 400	100	50	39*
ПЭТФ–ППГ 400	100	50	46
ПЭТФ–ППГ 3000	100	46	44
ПЭВП–ПЭГ 400	200	38	27
ПЭВП–ППГ 400	200	59	33
ПЭВП–ППГ 3000	200	53	37

\* Равновесие еще не достигнуто.

ся за 5–7 суток. Выделение жидкого компонента из смеси в случае пленок ПЭТФ, деформированных в ПЭГ 400, протекает в большей степени, и система не приходит к равновесию даже за 8 месяцев. Аналогичное явление пролонгированного выделения жидкой среды из пленок ПЭТФ, деформированного в вязких малолетучих жидкостях, наблюдали в работах [11, 12]. Выделение жидкой среды из фибриллярно-пористой структуры крейзов как высокодисперсной коллоидной системы обусловлено, по-видимому, ее термодинамической неустойчивостью и протеканием коагуляционных процессов. Интенсивность протекания коагуляционных процессов в свою очередь связана со способностью жидкости снижать поверхностную энергию полимера и стабилизировать высокодисперсную фибриллярно-пористую структуру крейзов. В связи с этим можно полагать, что неизменность состава для смесей ПЭТФ–ППГ по сравнению со смесью ПЭТФ–ПЭГ, возможно, связана с тем, что ППГ в большей степени снижает поверхностную энергию полимера, обеспечивая таким образом и большую стабильность высокодисперсной структуры крейзов.

Для смесей ПЭВП с ПЭГ и ППГ (рис. 4б) равновесие в системе достигается в течение 60 суток, после чего материалы сохраняют свою стабильность во времени. Потеря в массе жидкого компонента не превышает 3–5%. Это означает, что высоковязкие и нелетучие жидкости, такие как ПЭГ и ППГ, способны в значительной степени стабилизировать высокодисперсную пористую структуру крейзов ПЭВП даже в условиях релаксации напряжения в деформированных образцах. Следовательно, крейзинг ПЭВП в среде ПЭГ и ППГ позволяет получать стабильные во времени смеси с достаточно высоким содержанием гидрофильного компонента в пористой матрице.

В таблице представлены данные по пористости  $W$  и весовому содержанию  $\Delta m/m_1$  ПЭГ и ППГ в пленках ПЭТФ, деформированного на 100% по механизму классического крейзинга, и в пленках ПЭВП, деформированного на 200% по механизму делокализованного крейзинга. Как видно, деформирование ПЭТФ и ПЭВП в ПЭГ и ППГ сопровождается не только значительным увеличением пористости, но и является простым способом получения стабильных во времени олигомер-поли-

мерных смесей. Содержание второго компонента (ПЭГ, ППГ) в смеси достигает 25–45%.

Итак, олигомеры, находящиеся в жидком агрегатном состоянии (ПЭГ, ППГ), являются адсорбционно-активными средами по отношению к ПЭТФ и ПЭВП и способствуют развитию деформации указанных полимеров по механизму крейзинга. Это позволяет получать стабильные олигомер-полимерные смеси с содержанием второго компонента до 45% на основе полимеров, резко различающихся по своей природе. Иными словами, вытяжка полимеров в жидких средах может рассматриваться как перспективный метод физической модификации полимеров и создания олигомер-полимерных смесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
2. *Kramer E.J.* // *Adv. Polym. Sci.* 1983. V. 52–53. P. 2.
3. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // *Solvent Crazing of Polymers.* Amsterdam; New York; Tokyo: Elsevier, 1995. P. 410.
4. *Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1993. Т. 35. № 7. С. 913.
5. *Вольнский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. С.* 2002. Т. 44. № 9. С. 1701.
6. *Логинов В.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978.
7. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by Klempner D., Frisch K.C.* Basel: Technomic, 1991. P. 53.
8. *Ярышева Л.М., Курашвили И.Д., Гроховская Т.Е., Долгова А.А., Аржакова О.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1997. Т. 39. № 1. С. 26.
9. *Вольнский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2000. Т. 42. № 3. С. 549.
10. *Ярышева Л.М., Курашвили И.Д., Гроховская Т.Е., Долгова А.А., Аржакова О.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 10. С. 1713.
11. *Вольнский А.Л., Аржаков М.С., Карачевцева И.С., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1994. Т. 36. № 1. С. 85.
12. *Ярышева Л.М., Карачевцева И.С., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 10. С. 1699.

### Oligomer–Polymer Blends Based on Solvent-Crazed Polymers

E. G. Rukhlya<sup>a</sup>, O. V. Arzhakova<sup>b</sup>, L. M. Yarysheva<sup>b</sup>, A. L. Volynskii<sup>b</sup>, and N. F. Bakeev<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup> *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

<sup>b</sup> *Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

*e-mail: katrin310@yandex.ru*

**Abstract**—The feasibility of preparation of oligomer–polymer blends by means of the solvent crazing technique is considered. An analysis of the mechanical behavior of polymers and porosity of deformed films led to the conclusion that polyethylene glycol and polypropylene glycol in their liquid state are adsorption-active environments effective towards PET and HDPE. The stretching of PET and HDPE in these environments follows the mechanism of classical and delocalized solvent crazing, respectively. The blends based on PET and HDPE containing polyethylene glycol 400, polypropylene glycol 400, and polypropylene glycol 3000 with an amount of the hydrophilic component of 25–45% were prepared. The blends retained their stability with time. The exception is the PET–PEG 400 blend, which exhibited a sustained release of the liquid component.