

УДК 541.64:539.3

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ВВЕДЕННЫХ В ПОЛИМЕРЫ
В ПРОЦЕССЕ ИХ ДЕФОРМАЦИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

*Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А.,
Бакеев Н.Ф.*

Исследована структура образцов стеклообразных полиэтилентерефталата, поликарбоната и полиметилметакрилата, деформированных в адсорбционно-активных жидкых средах, содержащих низкомолекулярные неорганические соли. Показано, что после испарения жидкой среды низкомолекулярные вещества кристаллизуются в пористой структуре полимера с образованием высокоупорядоченных текстур. На основании данных структурных исследований можно полагать, что обнаруженное явление обусловлено особым видом эпитаксии при кристаллизации низкомолекулярных веществ в мельчайших асимметричных и ориентированных друг относительно друга порах, характерных для структуры полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде.

Ранее было показано, что низкомолекулярные вещества, введенные в структуру полимеров в процессе их холодной вытяжки в адсорбционно-активных средах, образуют высокоупорядоченные структуры, ориентированные относительно оси растяжения полимера [1]. Это явление обусловлено специфическими структурными перестройками стеклообразных и кристаллических полимеров, происходящими при их деформировании в адсорбционно-активных средах. В процессе такой деформации происходит зарождение и развитие специфических микротреции, края которых соединяют тончайшие ($\sim 100 \text{ \AA}$) фибрillы ориентированного полимера. По мере развития такой деформации происходит непрерывный переход полимера в ориентированное высокодисперсное состояние. Микропустоты, разделяющие отдельные фибрillы в структуре микротреции, имеющие размеры $\sim 100 \text{ \AA}$, непрерывно заполняются в процессе деформации окружающей жидкой средой [2]. Таким образом, в структуру полимера можно «доставить» любое низкомолекулярное вещество, являющееся поверхностно-активным по отношению к данному полимеру или, как в данной работе, способное растворяться в адсорбционно-активной среде. Последующее испарение адсорбционно-активной среды приводит к кристаллизации растворенного вещества в пористой структуре полимера. Как было отмечено выше [1], такого рода кристаллизация имеет ряд интересных особенностей по сравнению с кристаллизацией тех же веществ в обычных условиях. Данная работа посвящена более детальному рассмотрению обнаруженного ранее [1] явления.

В работе использовали промышленные неориентированные аморфные пленки ПЭТФ и поликарбоната на основе бисфенола А (ПК), а также образцы низкомолекулярного ПММА марки «Дакрил», полученного полимеризацией, в виде двусторонних лопаток толщиной 1,5 мм. Образцы полимеров растягивали с помощью ручных подвижных зажимов в адсорбционно-активных средах (водно-спиртовые смеси), содержащих растворенные в них низкомолекулярные неорганические соли. После растяжения образцы высушивали на воздухе в деформированном или в свободном состоянии в течение недели. Широкоугловые рентгенограммы получали на установке УРС-55 по стандартной методике. В работе использовали реактивы марки х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов ПЭТФ, содержащих различные неорганические соли, введенные в полимер при деформации в адсорбционно-активной среде, содержащей соответствующие вещества, с последующим высушиванием образцов с фиксированными размерами.

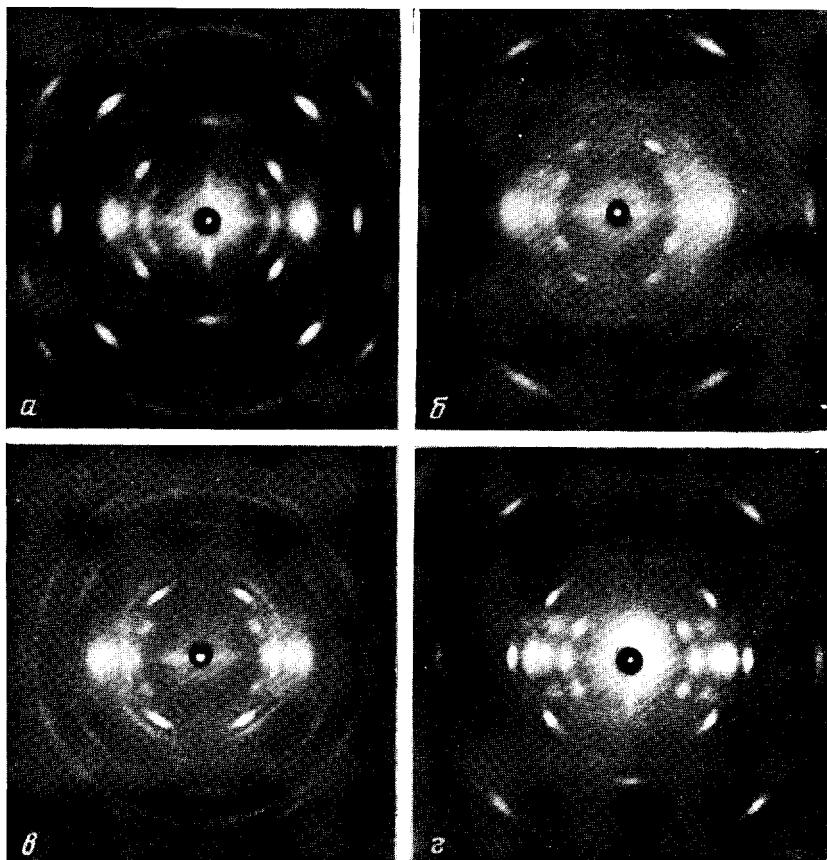


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, содержащих KI (a), KNO₃ (б), Pb(NO₃)₂ (в) и KBr (г). Соли введены в полимер в процессе растяжения на 400% в смесях вода — *n*-пропан (1:1). Здесь и далее ось растяжения вертикальна

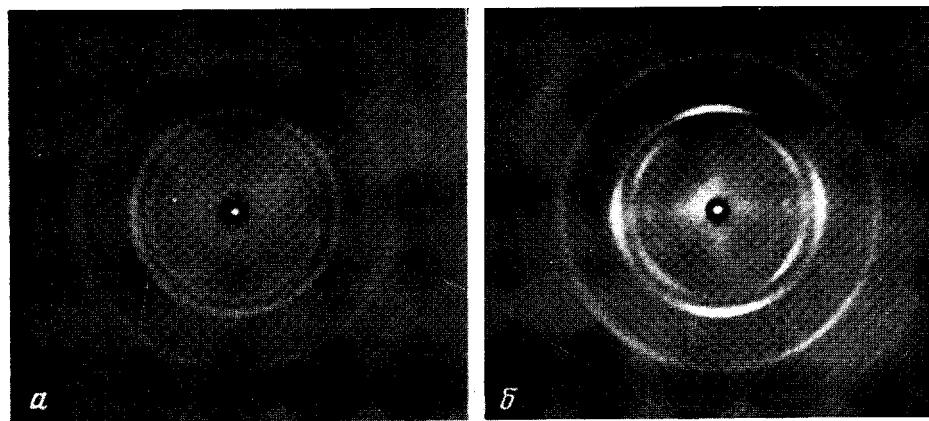


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, растянутых в адсорбционно-активной среде, содержащей KI, на 150% и высушенных в свободном состоянии (а) и после повторного растяжения на воздухе на 150% (б)

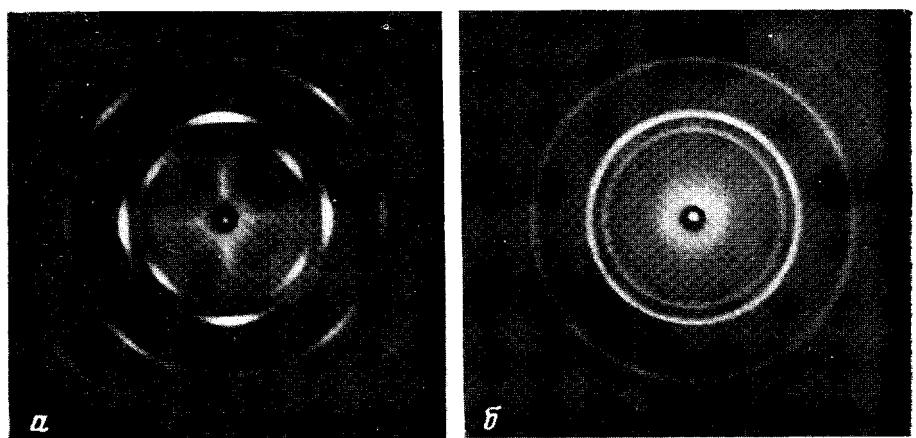


Рис. 3. Рентгенограммы образца ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле на 400%, выдержанного в течение 3 сут в водном растворе КІ и высушенного с фиксированными размерами (*a*), и образца, представленного на рис. 1, *a* после его повторного растяжения на воздухе в направлении, перпендикулярном оси первоначального растяжения (*b*)

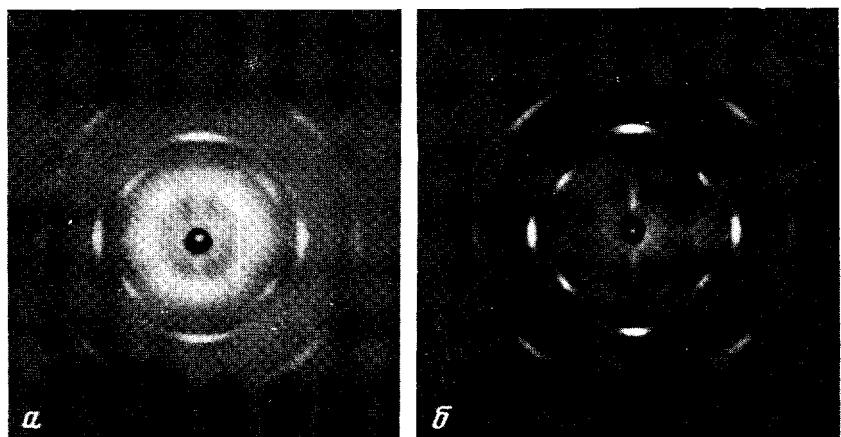


Рис. 5. Рентгенограммы образцов ПІК (*a*) и ПММА (*b*), растянутых соответственно на 50 и 13% в растворах КІ в адсорбционно-активных средах и высушенных с фиксированными размерами

Хорошо видно, что во всех случаях наблюдаются отчетливо выраженные текстуры, свидетельствующие о высокой упорядоченности низкомолекулярных соединений, кристаллизующихся в порах полимера, ориентированного в жидких средах. Поскольку обнаруженное явление носит, очевидно, общий характер, его дальнейшее исследование мы проводили, используя в качестве вводимой добавки иодистый калий КІ. Этот выбор был обусловлен тем обстоятельством, что КІ очень хорошо растворим в водно-спиртовых смесях, которые мы использовали в качестве поверхностно-активных жидкостей, что позволяло вводить его в полимеры в значительных количествах и облегчало получение интенсивных рентгенограмм.

Рассмотрим основные особенности обнаруженного явления. Ранее [3, 4] было показано, что формирование пористой структуры полимера, деформируемого в жидкой среде, в решающей мере определяется двумя факторами: степенью растяжения полимера в адсорбционно-активной жидкости [3] и условиями высушивания деформированного образца [4]. Характерной особенностью материалов, получаемых при высоких значениях деформации полимера в жидких средах, является наличие в структуре полимера системы асимметричных микропустот, ориентированных в направлении оси растяжения, независимо от условий высушивания образца. Аналогичная система взаимно ориентированных микропустот для любых степеней растяжения возникает и в тех случаях, когда удаление жидкости из образца полимера проводят в условиях, предотвращающих его усадку (высушивание с фиксированными размерами). Высушивание полимерного образца после растяжения его в адсорбционно-активной среде до невысоких значений удлинения в свободном состоянии приводит к его практически полной усадке и образованию системы микропустот, хаотически ориентированных друг относительно друга. Подробнее эти структурные перестройки описаны в работах [3, 4].

Оказалось, что приведенные выше текстуры низкомолекулярных веществ (рис. 1) наблюдаются только в тех случаях, когда в процессе деформации и последующего высушивания в полимере возникает система взаимно ориентированных микропустот, т. е. в образцах, деформированных до высоких значений удлинения или высущенных с фиксированными размерами. В тех случаях, когда образец, деформированный до невысоких удлинений, высушивают в свободном состоянии, текстуры, описанные выше, в полимере не возникают (рис. 2).

Можно предположить, что наблюдаемое упорядочение низкомолекулярных веществ в пористой структуре полимера обусловлено эпитетаксиальной кристаллизацией вводимой добавки на стенках микропустот, характерных для структуры полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде. Очевидно, что в тех случаях, когда микропустоты асимметричны и взаимно ориентированы, должны возникать текстуры введенных в полимер низкомолекулярных соединений. В тех же случаях, когда в процессе удаления жидкой среды происходит усадка образца, возникает система хаотически слипшихся фибрill [4], что, естественно, приводит к макроскопической разориентации низкомолекулярного вещества, хотя на поверхности отдельных фибрill может сохраняться эпитетаксиально ориентированный слой низкомолекулярного вещества. Для проверки этого предположения образец ПЭТФ, претерпевший в процессе высушивания усадку и поэтому не обладающий упорядоченной низкомолекулярной фазой (рис. 2, а), подвергали повторному растяжению на воздухе до величины его предварительной деформации в адсорбционно-активной среде. Оказалось (рис. 2, б), что в процессе растяжения в значительной степени удается восстановить упорядоченную структуру низкомолекулярной фазы. Это, очевидно, обусловлено тем, что каждая индивидуальная фибрilla в образце, претерпевшем при высушивании усадку, покрыта эпитетаксиальным слоем низкомолекулярного вещества, ориентированного относительно ее оси. В процессе повторной деформации происходит разобщение и взаимная ориентация слипшихся при высушивании фибрill [5], что, естественно, сопровождается появлением макроскопической ориентации низкомолекулярного вещества, ориентированного на поверхности индивидуальных фибрill.

В настоящее время известны условия образования ориентированных структур низкомолекулярных соединений в полимерной матрице. Это впервые обнаруженное Чердабаевым и Цванкиным [6, 7] явление образования текстур низкомолекулярных соединений, возникающих в процессе растяжения сплавов полимеров и низкомолекулярных веществ. Позднее [8] это явление было обнаружено и при прокатке соответствующих композиций полимер — низкомолекулярное вещество. Характерно, что таким образом удается ориентировать не любые низкомолекулярные вещества, а только хорошо взаимодействующие с полимерной матрицей (частично растворимые в полимере). Низкомолекулярные вещества, нерастворимые в полимере, не образуют текстуры в процессе деформации смеси полимер — низкомолекулярное вещество.

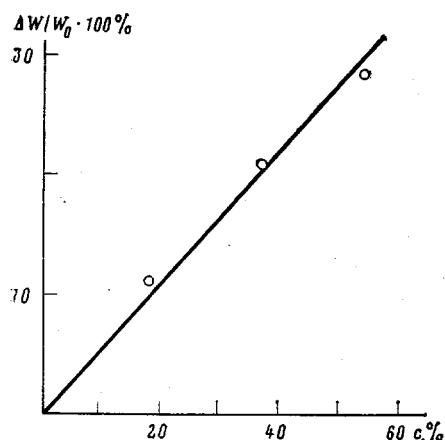
Рассматриваемое в данной работе явление принципиально отличается от описанного выше. Во-первых, ориентированные структуры низкомолекулярных соединений могут быть получены не только непосредственно в процессе деформации полимера в растворе низкомолекулярного вещества в активной жидкости, но и другим способом. Можно растянуть полимер в адсорбционно-активной среде, не содержащей низкомолекулярной добавки, после чего перенести растянутый образец полимера в раствор низкомолекулярного вещества. В результате микропустоты в структуре полимера заполняются окружающим раствором низкомолекулярного вещества.

Рис. 4. Зависимость относительного количества КI, введенного в образец ПЭТФ при его растяжении на 400% ($\Delta W/W_0 \cdot 100\%$), от концентрации КI в растворе, в котором деформируют полимер

вещества, и при последующем высушивании возникает текстура, полностью аналогичная описанной выше (рис. 3, а). Более того, если образец полимера, рентгенограмма которого представлена на рис. 1, подвергнуть растяжению на воздухе в направлении, перпендикулярном оси первоначального растяжения, то это приведет к полной разориентации низкомолекулярного компонента (рис. 3, б). Во-вторых, в отличие от явления, описанного в работах [6—8], в рассматриваемом случае частичная совместимость компонентов не является обязательным условием образования текстуры низкомолекулярного вещества. Действительно, любые низкомолекулярные добавки как органические, так и неорганические [1], введенные в структуру полимера, растянутого в адсорбционно-активной среде, образуют высокоупорядоченные текстуры.

Из представленных данных следует, что описанное в данной работе явление не происходит непосредственно в процессе деформации полимера, как это имеет место в явлении, описанном в работах [6—8], а обусловлено особенностями кристаллизации низкомолекулярных веществ в очень узких (~100 Å) порах, характерных для структуры полимера, деформированного в адсорбционно-активных средах.

Ранее было показано, что образцы ПЭТФ, деформированные в адсорбционно-активных средах до высоких значений удлинения и подвергнутые после этого отжигу, содержат большое число мельчайших пор, доступных малым молекулам воды и практически недоступных молекулам больших размеров (жирные спирты начиная с *n*-пропанола). Можно предположить, что наличие таких открытых пор позволит отмыть водорастворимые неорганические соли из полимерной пленки. Действительно, кипячением в воде в течение 3—5 ч удается полностью вымыть низкомолекулярное вещество из ПЭТФ пленки. В таких отмытых образцах не удается обнаружить низкомолекулярное вещество с помощью рентгеноструктурного анализа. Обнаруженное явление позволяет весовым методом легко определить коли-



чество низкомолекулярного вещества, включенного в полимер¹. На рис. 4 представлена зависимость количества КІ, введенного в ПЭТФ при его деформации на 400 %, от концентрации КІ в растворе, в котором деформируют полимер. Как видно из рисунка, эта зависимость носит прямолинейный характер и показывает, что описанным способом можно ввести в полимер значительные количества (до 30 % и более) несовместимого с ним низкомолекулярного вещества в высокодисперсном (коллоидном) состоянии.

Обнаруженное явление носит общий характер и наблюдается также при деформации в адсорбционно-активных средах других полимеров. На рис. 5 представлены рентгенограммы образцов ПК(а) и ПММА(б), содержащих КІ. Хорошо видно, что и в этих полимерах возникают отчетливо выраженные текстуры. Необходимо отметить, что в то время как ПК и ПЭТФ являются кристаллизующимися полимерами, атактический ПММА совершенно неспособен к кристаллизации. Тем не менее он обнаруживает способность ориентировать низкомолекулярные вещества, так же как и кристаллизующиеся полимеры, т. е. наблюдающееся явление не эпитаксия в истинном смысле, поскольку ее принято определять как способность одной кристаллической решетки влиять на направленную кристаллизацию другого вещества, и, более того, параметры кристаллических решеток обоих веществ должны находиться в определенном соответствии [9].

Таким образом, можно заключить, что в процессе холодной вытяжки полимеров в адсорбционно-активной среде можно вводить в полимеры любые несовместимые с ними низкомолекулярные вещества. Введенные таким образом низкомолекулярные вещества способны образовывать высокоупорядоченные текстуры в структуре полимера, и полученные композиции обладают рядом интересных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Гроховский Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 483.
2. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 484.
3. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
4. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
5. Волынский А. Л., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2461.
6. Чердабаев А. Ш., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 2, с. 76.
7. Чердабаев А. Ш., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2523.
8. Dosiere M., Point J. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 9, p. 1655.
9. Шубников А. В. В кн.: Физический энциклопедический словарь. Т. 5. М.: Советская энциклопедия, 1966, с. 534.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4.III.1981

STRUCTURIZATION OF LOW-MOLECULAR INORGANIC COMPOUNDS
INTRODUCED INTO POLYMERS IN THE COURSE
OF THEIR DEFORMATION IN LIQUID MEDIA
*Volynskii A. L., Grokhovskaya T. Ye., Shtov N. A.,
Bakeev N. F.*

Summary

The structure of samples of glassy polyethylene terephthalate, polycarbonate and polymethyl methacrylate strained in adsorption-active liquid media containing low-molecular inorganic salts has been studied. The crystallization of low-molecular compounds in the porous structure of a polymer after the evaporation of liquid medium was shown being accompanied by the formation of high-ordered textures. The data of structural studies permit to conclude that this phenomenon is a result of some type of epitaxy at the crystallization of low-molecular compounds in tiny asymmetric and oriented each to another pores being characteristic for the structure of a polymer being strained in adsorption-active medium.

¹ Количество низкомолекулярных солей в полимерных образцах, определенное весовым методом после вымывания, хорошо соответствует концентрации этих же веществ в полимере, определенной с помощью элементного анализа.