

УДК 541(64+183.2)

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАТРИЦЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Волынский А. Л., Барвинский И. А., Лопатина Л. И.,  
Волков А. В., Бакеев Н. Ф.

Изучена сорбция селективного растворителя  $\text{CCl}_4$  в композиты на основе изотактического ПП и ПММА, полученных полимеризацией метилметакрилата в матрице полипропилена. Обнаружено, что изотермы сорбции и кинетические кривые для композитов резко отличаются от соответствующих данных, полученных для чистой матрицы изотактического полипропилена. Расхождения объясняют некоторым видом самопроизвольного диспергирования композита под действием растворителя и внутренних напряжений.

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 [1], исследования такого рода в многокомпонентных гетерофазных смесях полимеров пока немногочислены и еще не нашли широкого обобщения [2].

В настоящее время происходит бурное развитие фундаментальных исследований, направленных на создание и изучение новых видов многофазных полимер-полимерных композитов. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является получение новых видов взаимопроникающих полимерных сеток полимеризацией мономеров в полимерной матрице. В работах [3, 4] была показана возможность создания новых видов материалов такого рода на основе широкого круга кристаллических полимеров [5]. Принцип создания подобных материалов заключается в резком повышении растворимости (набухаемости) ряда жидкых мономеров в кристаллических полимерах путем их растяжения в среде мономера. Такая деформация позволяет на порядок и более увеличить количество включаемого в полимер жидкого мономера, а последующая его полимеризация дает возможность получать интересные полимерные композиты, в которых один из компонентов имеет молекулярную ориентацию [3, 4].

В настоящей работе приведены результаты исследования диффузии и сорбции селективного низкомолекулярного растворителя в структуру полученного указанным способом композита на основе изотактического полипропилена (ИПП) и ПММА.

Подробности методики, характеристики исходного ИПП и состав получаемых композитов, а также результаты исследования структуры и механических свойств опубликованы ранее [5]. Сорбционные свойства полимерных композитов изучали на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью (чувствительность 0,4–0,7 мг/мм). Сорбционную ячейку термостатировали в вакууме ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст.). В качестве сорбата использовали четыреххлористый углерод. Изменение массы образца в процессе сорбции фиксировали по удлинению спирали с помощью катетометра КМ-6. Процесс сорбции проводили интервальным методом, т. е. исследовали кинетику сорбции последовательными этапами, постепенно увеличивая давление пара после установления сорбционного равновесия. Термодинамические параметры рассчитывали по методике [6]. Степень кристалличности ИПП определяли калориметрически на приборе типа «1090 Du Pont».

Структура и свойства полимерных композитов, получаемых методом полимеризации в полимерной матрице, обусловлены, в частности, глубиной процесса фазового разделения, происходящего при полимеризации. Возникающая при этом двухфазная структура определяется в первую очередь строением исходного кристаллического полимера, прочная сетка кристаллов которого препятствует полному разделению несовместимых компонентов на отдельные фазы. Тем не менее глубину фазового разделения можно регулировать путем отжига получаемых композитов. Повышение температуры придает молекулярную подвижность компонентам композита и способствует распаду на фазы. Такого рода процессы особенно характерны для смесей ИПП–ПММА. В то время, как температуры отжига 85 и 95° позволяют получать материалы, имеющие достаточно высокие механические показатели, отжиг при 120° приводит к получению очень непрочного композита с плохо воспроизводимыми механическими характеристиками.

Поскольку вопрос о структуре таких материалов и о механизме процессов фазового разделения в указанных системах имеет важное теоретическое и прикладное значение, необходимо было найти способ, позволяющий характеризовать структуру и свойства подобных систем.

Малоугловое рентгеноструктурное исследование показало, что все системы ИПП–ПММА двухфазны, и их структура на рентгеновском уровне не изменяется независимо от температуры отжига. В связи с этим нами был использован сорбционный метод, который позволил ранее получить важные данные о структуре аналогичных композитов на основе ПЭВП и ПММА [7].

В качестве сорбата использовали  $\text{CCl}_4$ , являющийся хорошим растворителем для ИПП и практически не сорбирующийся ПММА. Для сравнения использовали чистый ИПП, растянутый до тех же степеней удлинения в пластифицирующей жидкости – *n*-гептане и после этого подвергшийся той же термообработке, что и соответствующие композиты ИПП–ПММА.

На рис. 1 представлены типичные изотермы сорбции  $\text{CCl}_4$  в ИПП, деформированный в *n*-гептане на 200%, и в композит ИПП–ПММА, полученный растяжением ИПП в ММА на 200%. Хорошо видно, что чистый ИПП имеет обычную изотерму сорбции, характерную для кристаллического полимера, находящегося выше температуры стеклования [8]. Эта изотерма практически идентична изотерме сорбции исходного неориентированного ИПП. В то же время изотерма сорбции  $\text{CCl}_4$  в композит имеет ряд особенностей, не свойственных кристаллическому полимеру<sup>1</sup>.

Во-первых, до значительных величин давления паров  $\text{CCl}_4$  ( $p/p_0 \sim 0,5 - 0,6$ ) его сорбция в композите 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 [9]. 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. 1, количество сорбируемого композитом  $\text{CCl}_4$  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 удается, так как она продолжается в течение многих суток.

Для анализа столь необычного сорбционного поведения композита ИПП–ПММА рассмотрим данные по кинетике сорбции, представленные на рис. 2. Хорошо видно, что кривая имеет обычный вид, и максимальное количество сорбированного  $\text{CCl}_4$  составляет при выбранном давлении пара 0,13 г/г. Введение ПММА в ИПП матрицу резко изменяет кинетику про-

<sup>1</sup> Совершенно аналогичные изотермы сорбции были получены для композитов ИПП–ПММА со степенью вытяжки ИПП на 100, 300 и 400%.

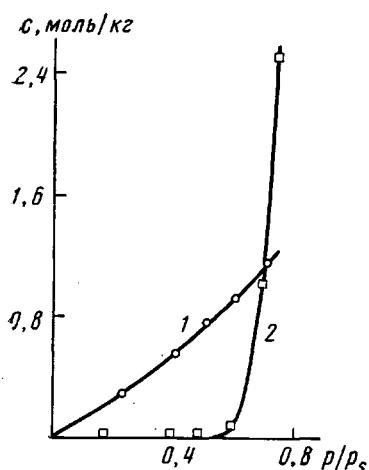


Рис. 1

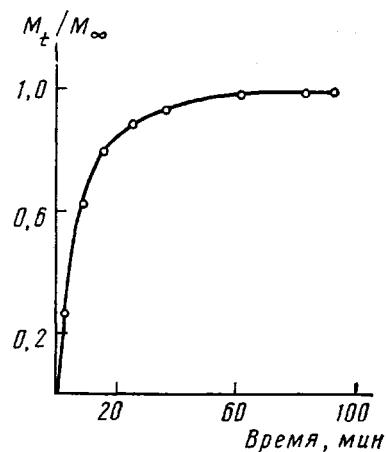


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции  $\text{CCl}_4$  в образец ИПП, деформированный в  $n$ -гептане на 200% (1), и в композит ИПП – ПММА, полученный при деформации ИПП в MMA на 200% (2)

Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции  $\text{CCl}_4$  в образец ИПП, деформированный в  $n$ -гептане на 200%.  $p/p_s=0,6$

цесса сорбции (рис. 3, а, б). Как видно из рис. 3, а, после небольшого индукционного периода сорбция начинает расти по линейному закону. Такой характер сорбции сохраняется в течение многих суток (рис. 3, б). Длительность процесса сорбции делает его изучение очень трудоемким и сложным из-за необходимости поддержания постоянной температуры и давления в сорбционной ячейке в течение многих суток. В связи с этим для определения максимальных значений сорбции композитов ИПП – ПММА их образцы помещали в среду жидкого  $\text{CCl}_4$  и находили величину набухания периодическим взвешиванием. Результаты такого исследования представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 следует, что изучаемые композиты способны в течение 1 мес сорбировать до 50 и более процентов  $\text{CCl}_4$ , хотя чистый исходный ИПП, который является единственным компонентом, имеющим средство к  $\text{CCl}_4$ , сорбирует его в тех же условиях не более 15%.

Не менее необычным оказывается поведение композитов и при десорбции  $\text{CCl}_4$ . При уменьшении давления паров образцы чистого ИПП обнаруживают обратимое изменение сорбции, и при вакуумировании они полностью теряют весь сорбированный  $\text{CCl}_4$ . В то же время в случае композитов ИПП – ПММА выдерживание образцов, просорбировавших при давлении пара 0,7, при давлении 0,6 в течение 2 сут не приводит к уменьшению сорбции, 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  $\text{CCl}_4$ . Результаты дальнейших экспериментов по десорбции из композита ИПП – ПММА, содержащего в исходном состоянии 21,2%  $\text{CCl}_4$ , представлены в табл. 2. Хорошо видно, что только совместным действием вакуума  $10^{-2}$  мм рт. ст. и повышением температуры от комнатной ( $23^\circ$ ) до  $40^\circ$  удается вызвать частичную десорбцию  $\text{CCl}_4$ .

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  $\text{CCl}_4$ , ниже которого сорбция не наблюдается? Чем объясняется необычная кинетика сорбции и способность композита поглощать столь большие количества  $\text{CCl}_4$ , хотя чистый ИПП способен сорбировать в несколько раз меньшие количества  $\text{CCl}_4$ , а чистый ПММА вовсе его не сорбирует? Почему десорбция

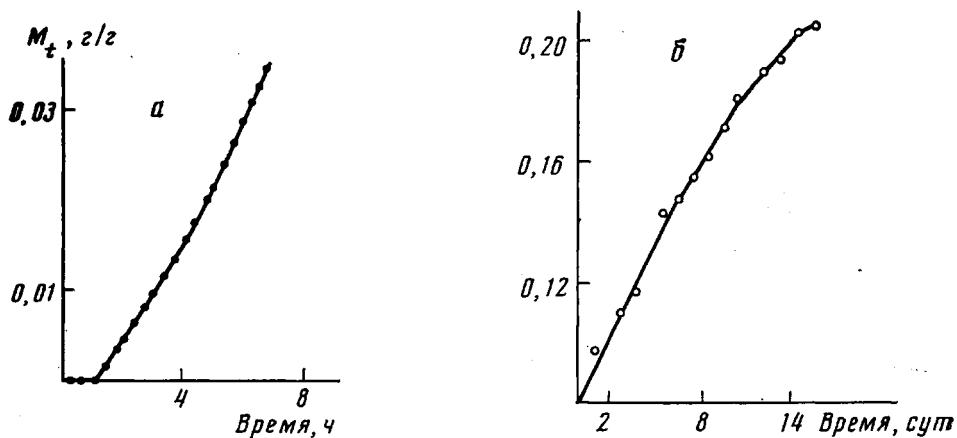


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции  $\text{CCl}_4$  в композите ИПП – ПММА, полученный при растяжении ИПП в ММА на 200%: *a* – начальный участок, *б* – стационарный участок.  $p/p_s = 0,69$

$\text{CCl}_4$  из композита в значительной степени необратима или очень затруднена?

Можно предположить, что столь большое поглощение  $\text{CCl}_4$  связано с некоторыми структурными перестройками в композите. Поэтому были предприняты микроскопические исследования образцов композитов ИПП – ПММА до и после воздействия на них  $\text{CCl}_4$ . Из рис. 4, *a* хорошо видно, что исходный образец достаточно однороден вдоль всего поперечного сечения. В то же время при взаимодействии композита с  $\text{CCl}_4$  наблюдаются заметные структурные перестройки (рис. 4, *б*). С обеих поверхностей, т. е. там, где композит взаимодействовал с  $\text{CCl}_4$ , его структура выглядит более рыхлой, чем плотная сердцевина. Между рыхлой оболочкой и плотной сердцевиной имеется очень резкая граница. Свойства сердцевины и оболочки различаются столь сильно, что при получении хрупких сколов материала разрушается с образованием характерных ступенек, возникающих на их поверхностях раздела.

Естественно предположить, что возникновение рыхлой пористой структуры и обуславливает столь большие количества поглощаемого  $\text{CCl}_4$  путем его конденсации в возникающих микропустотах. Вид изотермы сорбции композита (рис. 1, кривая 2) позволяет предположить, что для инициирования процесса проникновения  $\text{CCl}_4$  в композит необходимо наличие его жидкой фазы. Данные рис. 1 дают возможность рассчитать размеры характеристического дефекта в композите, на котором при измеренном пороговом давлении пара  $\text{CCl}_4$  начинается его конденсация. Для этой цели можно использовать уравнение Томсона (Кельвина) [10]

$$d = \frac{4\gamma V_m 10^8}{RT \ln(p_s/p)}, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр пор в Å;  $\gamma$  – поверхностное натяжение  $\text{CCl}_4$ , равное 26,8 эрг/см<sup>2</sup>;  $V_m$  – мольный объем  $\text{CCl}_4$ , равный 97,1 см<sup>3</sup>/моль. Так как резкое возрастание сорбции наблюдается в интервале относительных дав-

Таблица 2

Таблица 1  
Данные по набуханию композитов  
ИПП – ПММА в жидком  $\text{CCl}_4$  при 23°

Данные по десорбции  $\text{CCl}_4$   
из композита ИПП – ПММА  
при давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст.

Степень вытяжки ИПП в ММА, %	Время набухания, сут	Величина набухания, вес. %	Время десорбции, ч	T°	Величина набухания, вес. %
200	4	14,5	0	–	21,2
	6	18,0	4	40	10,2
	29	51,7	6	40	9,4
300	29	44,9	10	40	8,3
	29	52,2	12	40	7,6

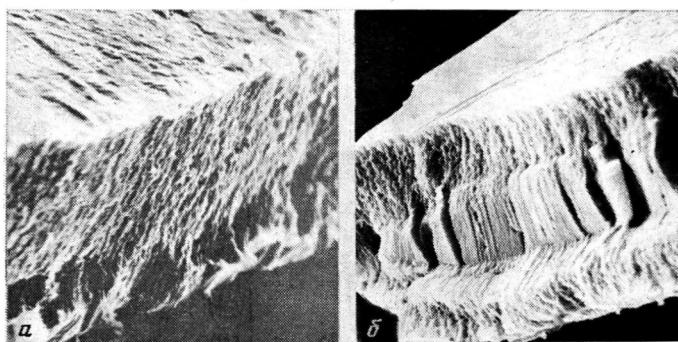


Рис. 4. Микрофотографии образцов композитов ИПП – ПММА до взаимодействия с  $\text{CCl}_4$  (а) и после сорбции  $\text{CCl}_4$  из жидкой фазы в течение 30 сут (б). Получено с использованием сканирующего электронного микроскопа

лений пара  $\text{CCl}_4$  от 0,6 до 0,65 (рис. 1), то расчет дает значения диаметра пор от  $\sim 80$  до  $\sim 100$  Å.

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  $\text{CCl}_4$ , находится в жестком каркасе ПММА, препятствующем изменению размеров ИПП фазы. Так продолжается до тех пор, пока не начинается конденсация  $\text{CCl}_4$  в узких поверхностных порах, характерных для структуры композита. Возникновение жидких пленок  $\text{CCl}_4$  столь малых размеров приводит к появлению расклинивающего давления, играющего важную роль в стабилизации дисперсных систем [10]. В результате возникновения расклинивающего давления начинается своеобразное самопроизвольное диспергирование структуры композита, 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 [11]. Самопроизвольное их возникновение возможно в том случае, если выполняется термодинамический критерий Гиббса – Смита

$$\gamma_{\text{ИПП-ПММА}} > \gamma_{\text{ПММА-CCl}_4} + \gamma_{\text{ИПП-CCl}_4}, \quad (2)$$

т. е. замена межфазной границы ИПП – ПММА на границу каждого из компонентов с  $\text{CCl}_4$  должна приводить к выигрышу в межфазной поверхностной энергии.

Проверку выполнения условия (2) проводили с использованием формулы Оуэнса – Бендта [12, 13], позволяющей рассчитать межфазную поверхностную энергию

$$\gamma_{1,2} = [(\gamma_1^d)^{1/2} - (\gamma_2^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_1^p)^{1/2} - (\gamma_2^p)^{1/2}]^2 \quad (3)$$

Индексы  $d$  и  $p$  относятся к дисперсионной и полярной составляющим поверхностного натяжения соответствующих фаз. Полученные значения межфазного натяжения соответственно равны  $\gamma_{\text{ИПП-ПММА}} = 4,6$  эрг/см<sup>2</sup>;  $\gamma_{\text{ИПП-CCl}_4} = 0,07 \approx 0,1$  эрг/см<sup>2</sup>;  $\gamma_{\text{ПММА-CCl}_4} = 4,96 \approx 0,5$  эрг/см<sup>2</sup>. Подстановка найденных значений в неравенство (2) дает  $4,6 < (5,0 + 0,1) = 5,1$  эрг/см<sup>2</sup>, т. е. условие Гиббса – Смита не выполняется. Хотя различие в поверхностной энергии системы до и после сорбции невелико ( $0,5$  эрг/см<sup>2</sup>), оно положительно, и, следовательно, возникающая дисперсная система не является лиофильной. Видимо, в данном случае мы имеем дело с так называемым квазисамопроизвольным диспергированием [11]. Вероятно, в этом случае поверхностная энергия границы раздела  $\gamma_{\text{ИПП-ПММА}}$  включает в себя дополнительный вклад  $\Delta\gamma$ , связанный с упругой энергией, запасенной системой в процессе фазового разделения при синтезе композита [14]. Сущест-

вование напряженности сосуществующих фаз обсуждалось ранее и наиболее характерно проявляется в сорбционных свойствах таких систем [7]. Наличие добавочного напряжения, связанного с запасенной упругой энергией, компенсирует небольшой избыток межфазной энергии в системе и способствует выполнению условия Гиббса – Смита. В результате этого левый член неравенства (2) делается больше правого, и процесс самопроизвольного диспергирования становится термодинамически выгодным.

Итак, образование жидкой пленки в мельчайших порах композита приводит к его самопроизвольному диспергированию. На возникающих поверхностях раздела конденсируются дополнительные количества  $\text{CCl}_4$ , и таким образом кинетика процесса сорбции лимитируется не процессом истинного объемного набухания, как это характерно для чистого ИПП, а столь своеобразным процессом фазового разделения. Естественно, что сорбционная емкость в данном случае будет определяться не объемом аморфных областей ИПП, а объемом возникающих микропустот, чем и объясняется поглощение столь большого количества  $\text{CCl}_4$  и длительность процесса сорбции. Подобному фазовому распаду будет способствовать также и деформация, и макроскопическое растрескивание стеклообразного каркаса, наблюдаемое на некоторых микрофотографиях и происходящее из-за анизотропных напряжений, возникающих на весьма резкой границе (рис. 4) между диспергированной и исходной частями образца [15].

В процессе десорбции испарение жидкого  $\text{CCl}_4$  происходит в первую очередь с поверхности композита, что приводит к образованию вогнутого мениска в возникших микропорах и их «захлопыванию» под действием капиллярных сил. Такого рода запечатывание низкомолекулярного компонента наблюдается при десорбции из образцов стеклообразных полимеров [16]. Этому процессу способствует высокая дисперсность возникающей системы, благодаря чему происходит восстановление стеклообразного каркаса, как это имеет место при релаксации блок-сополимеров, подвергнутых силовому размягчению [17]. Процесс залечивания разрушенных стеклообразных матриц в настоящее время хорошо изучен и охарактеризован [18] и, видимо, сильно облегчен в том случае, когда полимер является высокодисперсным.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 102.
2. Хонгенберг Х., Пол Д. // Полимерные смеси Т. 1 / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 494.
3. Волынский А. Л., Штанчаев А. Ш., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.
4. Волынский А. Л., Штанчаев А. Ш., Занегин В. Д., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 831.
5. Волынский А. Л., Лопатина Л. И., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 398.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 300.
7. Лопатина Л. И., Аржаков М. С., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 823.
8. Каргин В. А., Гатовская Т. В., Павлюченко Г. М., Берестнев В. А. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 3. С. 590.
9. Каргин В. А., Усманов Х. У. // Журн. физ. химии. 1954. Т. 28. № 2. С. 224.
10. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М., 1982. С. 35.
11. Перцов А. В. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Вып. 13. Киев, 1981. С. 35.
12. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 138.
13. Пугачевич П. П., Бегляров Э. Н., Лавыгин И. А. Поверхностные явления в полимерах. М., 1982. С. 83.

14. Траскин В. Ю. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Вып. 13. Киев, 1981. С. 81.  
15. Cohn D., Marom G. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 6. P. 1981.  
16. Каргин В. А., Гаговская Г. В. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 9. С. 2051.  
17. Годовский Ю. К., Тарасов С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2097.  
18. Kausch H. H., Jud K. // Plast. and Rubber Proc. and Appl. 1982. V. 2. № 3. P. 265.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
28.I.1986

**FEATURES OF SORPTIONAL PROPERTIES OF POLYMER-POLYMER  
COMPOSITIONS OBTAINED BY POLYMERIZATION OF METHYL  
METHACRYLATE IN ISOTACTIC POLYPROPYLENE MATRIX**

**Volynskii A. L., Barvinskii I. A., Lopatina L. I., Volkov A. V.,  
Bakeev N. F.**

**S u m m a r y**

Sorption of selective  $\text{CCl}_4$  solvent into compositions on the basis of isotactic PP and PMMA obtained by polymerization of methyl methacrylate in the PP matrix has been studied. Sorption isotherms and kinetic curves for compositions are shown to differ essentially from corresponding data obtained for pure isotactic PP matrix. Observed discrepancies are explained by some spontaneous dispersion of the composition under the action of a solvent and internal stresses.