

УДК 541.64:539.3:532.72:537.35

© 1991 г. А. Л. Волынский, Л. М. Ярышева, О. В. Аржакова,  
Н. Ф. Бакеев

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ВВЕДЕНИИХ МЕТОДОМ ВСТРЕЧНОЙ ДИФФУЗИИ В ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Получены образцы ПЭТФ-пленок, вытянутых в адсорбционно-активной среде, пористая структура которых заполнена хлористым серебром методом встречной диффузии в диализной ячейке из растворов азотно-кислого серебра и хлористого натрия. Последующей обработкой указанной пленки фотопроявителем получены высокодисперсные смеси ПЭТФ с металлическим серебром. Использованный метод встречной диффузии позволяет значительно эффективнее заполнять пористую структуру крейзов в полимере низкомолекулярным неорганическим компонентом, чем методики, использованные для этой цели ранее.

Холодная вытяжка полимеров в жидких средах приводит к их переходу в высокодисперсное состояние [1]. Такого рода высокопористые полимерные матрицы используют для получения полимер-полимерных композитов [2], адсорбентов [3], мембран [4], а также для получения новых видов полимерных систем, содержащих низкомолекулярный наполнитель [5]. В работе [6] было показано, что путем химических реакций непосредственно в полимерной матрице можно вводить полимеры в высокодисперсном состоянии, нерастворимые неорганические соединения и даже металлы. Данная работа посвящена получению такого рода высокодисперсных смесей полимер — низкомолекулярное вещество с высоким содержанием низкомолекулярного компонента.

Пленки аморфного неориентированного ПЭТФ толщиной 50 мкм деформировали в среде изопропанола на 100%, затем в изометрических условиях переносили в воду, где и выдерживали в течение суток. После этого пленку помещали между двумя камерами диализной ячейки, заполненными 0,1 м. раствором азотно-кислого серебра и 0,05 м. раствором хлористого натрия. Через сутки пленку промывали водой и сушили в изометрических условиях. Полученные образцы раскалывали при температуре жидкого азота, напыляли золотом и исследовали в сканирующем электронном микроскопе S-520 фирмы «Hitachi».

Ранее [7, 8] было показано, что максимальное количество низкомолекулярного компонента может быть введено в пленку в том случае, если растяжение полимера проводят в расплаве адсорбционно-активной среды (ААС). В этих условиях жидкий расплав, присутствие которого является одним из необходимых условий развития высокодисперсной структуры крейзов, наиболее эффективно заполняет систему развивающихся микропустот в процессе растяжения полимера. Последующая кристаллизация расплава при его охлаждении позволяет получить полимерную пленку, в которой высокодисперсная пористая структура крейзов максимальным образом заполнена твердым низкомолекулярным веществом. Очевидно, что такой прием не может быть использован для заполнения пористой структуры крейзов низкомолекулярными неорганически-

ми соединениями, так как температура их плавления, как правило, существенно превышает температуру стеклования (плавления) абсолютного большинства используемых в практике полимеров. Для преодоления этого затруднения используют растворы неорганических соединений в некоторых жидкых средах, которыми можно заполнять пористую структуру крейзов. Последующее удаление растворителя позволило сконденсировать в структуре полимера ряд низкомолекулярных веществ [9], а путем последующих химических превращений в полимерной матрице получить полимерные композиции, содержащие неплавкие и нерастворимые низкомолекулярные вещества [6].

Наиболее существенным недостатком указанного метода заполнения пористой полимерной структуры низкомолекулярными неорганическими веществами является то обстоятельство, что максимальное количество вводимого компонента определяется его растворимостью в активной жидкости. Действительно, чем выше концентрация раствора низкомолекулярного неорганического вещества, заполняющего пористую структуру полимера, тем больше его выделяется из раствора при испарении растворителя [9]. Очевидно, что таким образом принципиально невозможно заполнить пористую структуру полимера полностью так, как это имеет место при вытяжке полимера в расплаве низкомолекулярного компонента. Даже для очень хорошо растворимых веществ, например для КI в водно-спиртовом растворе количество неорганического компонента не превышает 30–50 вес.% [9].

На рис. 1 представлена микрофотография образца ПЭТФ, растянутого в ААС (изопропаноле) на 100%, в результате чего он приобрел сквозную пористую структуру. Затем этот образец был перенесен в насыщенный водный раствор КI и выдержан в нем в течение недели. За это время ААС в порах полимера, очевидно, заместилась на водный раствор КI. Последующая сушка такого образца позволила получить пленку ПЭТФ, содержащую 47 вес.% КI [9]. Как видно на рис. 1, в результате указанной обработки в образце возникают крейзы, пересекающие сечение полимера и имеющие характерную фибрillярно-пористую структуру. Иодистый калий выделяется из насыщенного раствора в пустотах крейзов в виде мелких кристаллов размером <2–3 мкм, которые хаотически расположаются в порах. Характерно, что в одном крейзе таких кристалликов может образовываться достаточно много. Размеры этих кристаллов неоднородны, что отражает весьма неупорядоченный процесс их выделения из раствора. В то же время на рис. 1 отчетливо видно, что хотя для заполнения крейзов и был использован насыщенный раствор КI (144 г/100 мл), большая часть структуры крейза оказывается не занятой низкомолекулярным компонентом.

В то же время хорошо известно, что величина пористости, развивающейся в полимере в процессе его вытяжки в ААС, может быть очень высокой. Стеклообразные полимеры часто деформируются в условиях одноосного растяжения в жидких средах таким образом, что изменение геометрических размеров образца практически полностью связано с развитием пористости, а вклад других видов деформации пренебрежимо мал. Несложная оценка позволяет сделать вывод, что полное заполнение пор в образце, растянутом таким образом на 100%, низкомолекулярным веществом с удельным весом 3 г/см<sup>3</sup> должно обеспечить его привес в 300%.

Для того чтобы преодолеть указанное противоречие и добиться высоких степеней заполнения пористой структуры полимера неорганическим веществом можно попытаться использовать метод встречной диффузии, подробно описанный в работе [10]. Этот путь введения низкомолекулярного вещества принципиально отличается от использованного в работе [6] и позволяет надеяться на более эффективное заполнение пористой структуры полимера. Для этого полимерную пленку, вытянутую в ААС, т. е. имеющую пористую структуру, располагают в виде мембраны в дилизной ячейке и заполняют объемы по разные стороны мембранны растворами компонентов, способных взаимодействовать друг с другом. В этом случае низкомолекулярные вещества будут диффундировать на-

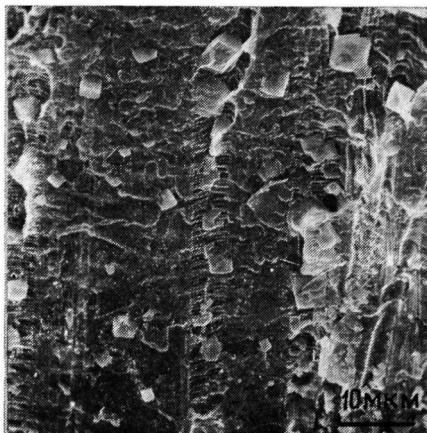


Рис. 1. Электронная сканирующая микрография образца ПЭТФ, растянутого в ААС на 100% и заполненного КІ

встречу друг другу и встречаться непосредственно в объеме пор мембраны. Следовательно, химическая реакция произойдет в порах, что позволит существенно более эффективно заполнить пористую структуру полимера, чем это было сделано в работах [6, 9].

Проиллюстрируем этот метод классическим фотопроцессом, использованным ранее в работе [6]. С этой целью образец ПЭТФ растягивали в среде изопропанола на 50%, после чего помещали в диализную ячейку, заполненную с одной стороны водным раствором  $\text{AgNO}_3$  (0,1%), а с другой — раствором  $\text{NaCl}$  (0,05%). Через сутки пленку извлекали из ячейки, промывали водой, высушивали и раскалывали при температуре жидкого азота и исследовали в сканирующем электронном микроскопе.

На рис. 2 представлена микрофотография пленки ПЭТФ, препарированной так, как это было описано выше. Хорошо видно, что в этом случае процесс выделения низкомолекулярного компонента резко отличается от рассмотренного выше (рис. 1). Из рисунка 2, а следует, что примерно в середине каждого крейза находится только один кристалл  $\text{AgCl}$  высотой  $\sim 15$  мкм и шириной, равной расстоянию между стенками каждого крейза. Как видно из рис. 2, а, таким образом действительно удается достаточно эффективно заполнить объем крейза низкомолекулярным неорганическим веществом. Кристаллы  $\text{AgCl}$  в такой системе не только заполняют пространство между стенками крейзов, но и распространяются в их глубину на значительное расстояние, а может быть и на всю их длину. Как видно на рис. 2, б, в каждом крейзе кристаллы  $\text{AgCl}$  простираются в глубь образца и имеют достаточно ровную поверхность, обращенную в сторону питающих растворов. Другими словами, в образец как бы вставлены пластины низкомолекулярного компонента, геометрические размеры которых определяются геометрией крейзов.

Вместе с тем при изучении представленных данных возникает ряд вопросов. Во-первых, хорошо известно, что межфибриллярные расстояния в структуре крейзов составляют десятки-сотни ангстрем. В то же время, как следует из рис. 2, низкомолекулярный компонент образует на первый взгляд монолитные монокристаллы в каждом крейзе размером 15 мкм. Такая ситуация может реализоваться в том случае, если растущий монокристалл будет вытеснять фибриллы из объема крейза. Такого рода вытеснение может быть реализовано в том случае, если фибриллы обладают высокой гибкостью и вследствие этого способны без разрушения существенным образом изменять свою форму. Оказывается, что такого рода изменение формы вполне возможно.

На рис. 3 представлена микрофотография образца ПЭТФ, вытянутого в ААС, перенесенного в воду, выдержанного в ней сутки и высушенного

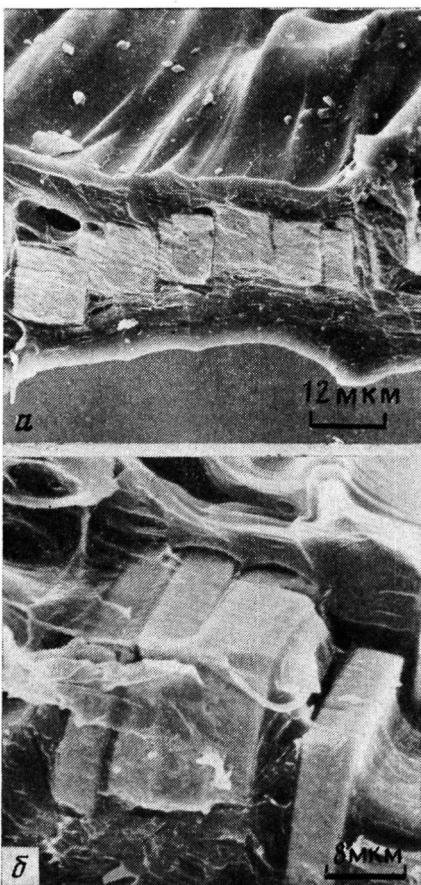


Рис. 2. Электронная микрофотография образца, растянутого в ААС на 50% и заполненного AgCl методом встречной диффузии. Пояснения в тексте

на воздухе. Хорошо видно, что в этом случае коагуляция фибрилл в структуре крейзов происходит таким образом, что образуются микропустоты диаметром  $<5$  мкм. Такого рода коагуляция возможна только в том случае, если фибриллы обладают высокой гибкостью или растяжимостью.

Другой вариант реализации наблюдаемой на рис. 2 структуры возможен, если при кристаллизации образуется не монокристалл, а множество мелких кристаллитов, которые заполняют межфибрillлярное пространство без вытеснения фибрилл. Второй путь кажется более вероятным, так как данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о наличии в образце поликристаллического материала, а не протяженных кристаллов AgCl.

В то же время процесс вытеснения фибрillлярного материала также имеет место. На рис. 4 представлена микрофотография участка поверхности образца ПЭТФ, содержащего кристалл AgCl. Хорошо видно, что на поверхности образца вдоль многих крейзов имеются выступы правильной формы возмущающие вогнутую и ровную поверхность крейзов, образующуюся в отсутствие низкомолекулярного компонента (рис. 3). Как было показано ранее [11, 12], при удалении активной жидкости фибриллы в поверхностном слое крейза коагулируют таким образом, что возникает достаточно протяженная (толщина 1–2 мкм) и совершенная пленка, изолирующая внутренний объем крейза от окружающего пространства. Как следует из рис. 4, такая пленка образуется даже в том случае, если выросший из объема крейза кристалл AgCl будет выступать над поверхностью образца. Фибрillизованный материал крейза как бы облегчает

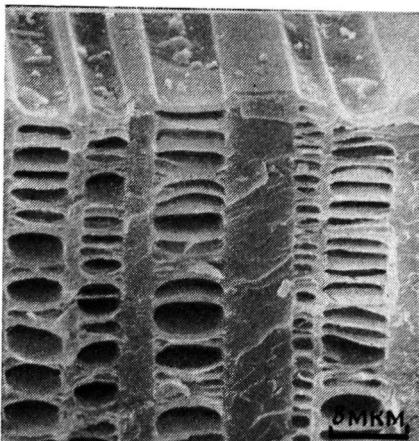


Рис. 3. Электронная микрофотография образца ПЭТФ, рас-  
тянутого в ААС на 100% и выдержанного после вытяжки  
в воде в течение 1 сут

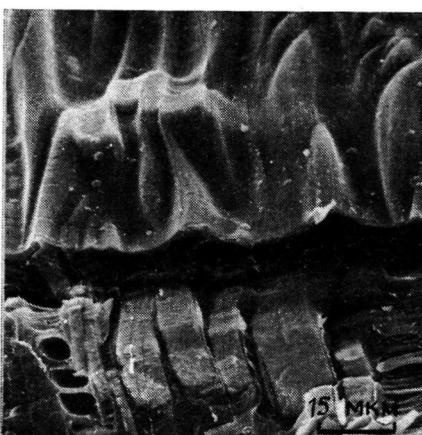


Рис. 4. Электронная микрофотография участка поверхности  
ПЭТФ, содержащего кристалл AgCl

выступающий над поверхностью образца кристалл AgCl, а такая ситуация может реализоваться только, если растущий кристалл будет выталкивать перед своим фронтом фибрillизованный полимерный материал.

Следуя логике работы [6], попробуем теперь осуществить фотографический процесс в полимерной матрице до конца, т. е. попытаемся разложить AgCl с выделением металлического серебра. С этой целью образец ПЭТФ, структура которого представлена на рис. 2, после осаждения в нем AgCl переносили в стандартный фотопроявитель и выдерживали в течение 2 сут. После этого образец высушивали, делали скол и исследовали в сканирующем электронном микроскопе. Результаты этого исследования представлены на рис. 5.

Хорошо видно, что обработка AgCl проявителем действительно приводит к выделению в объеме крейзов мелких кристаллов металлического серебра. Такие кристаллы имеют значительно более рыхлую структуру, чем кристаллы AgCl, из которых они образованы. В то же время процедура разложения AgCl позволяет прояснить вопрос о взаимодействии растущего кристалла с фибрillярной структурой крейза. Как видно на рис. 5, кристаллики серебра отлагаются на индивидуальных фибрillах крейза, образуя в некоторых случаях бусовидную структуру. Полученный результат свидетельствует о том, что фибрillы крейза пронизывали кристаллические образования AgCl (рис. 2), а не вытеснялись им. Ин-

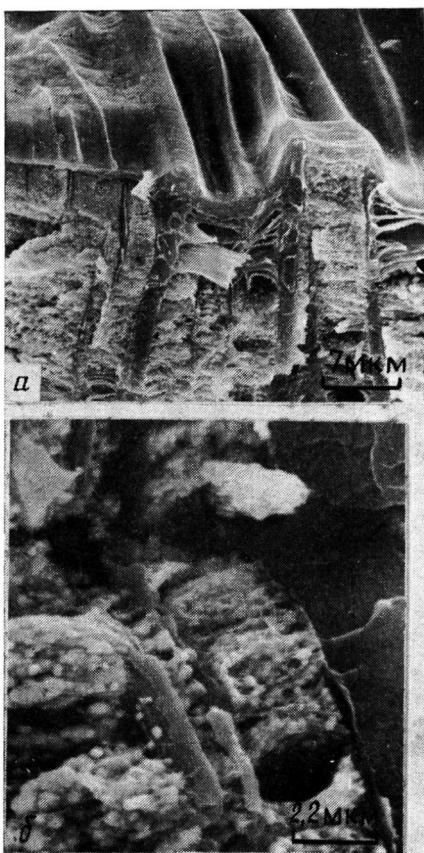


Рис. 5. Электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного в ААС на 100% и содержащего металлическое серебро после разложения AgCl. Пояснения в тексте

тересно отметить, что, как и в случае кристаллов AgCl (рис. 4), выделяющиеся кристаллы серебра также оказываются «обернутыми» фибрillизованным материалом крейза в том случае, если они выступают над поверхностью образца.

Таким образом, методом встречной диффузии можно вводить в пористые полимерные пленки разнообразные неорганические низкомолекулярные вещества. В отличие от метода, использованного для этой цели в работе [6], метод встречной диффузии не требует высокой растворимости низкомолекулярного компонента в жидкости, заполняющей пористую структуру полимера. Встречная диффузия компонентов даже из растворов очень низкой концентрации позволяет эффективно заполнять низкомолекулярным веществом поры в структуре полимера. Количество вводимого вещества может составлять  $\geq 300\%$  от веса полимера. Получение таких композиций открывает путь к созданию новых видов комбинированных материалов с полимерной основой, пригодных для решения разнообразных практических задач.

Авторы выражают искреннюю признательность Т. Григалашвили за помощь в получении пористых пленок ПЭТФ, содержащих AgCl, и Т. Е. Гроховской за помощь в получении образца ПЭТФ, наполненного KI.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 189.
2. Волынский А. Л., Штанчаев А. Ш., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.

3. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.
4. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
5. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 483.
6. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Чеголля А. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 393.
7. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 27. № 7. С. 1456.
8. Москвина М. А., Волков А. В., Ефимов А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 737.
9. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1266.
10. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М., 1973. 112 с.
11. Волынский А. Л., Москвина М. А., Волков А. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 694.
12. Волынский А. Л., Шелехин А. Б., Бекман И. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1731.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12.04.90

A. L. Volynskii, L. M. Yarysheva, O. V. Arzhakova,  
N. F. Bakeev

ELECTRON-MICROSCOPIC STUDY OF STRUCTURIZATION  
OF LOW-MOLECULAR INORGANIC COMPOUNDS INTRODUCED  
BY THE OPPOSING DIFFUSION METHOD INTO THE POROUS  
STRUCTURE OF A POLYMER STRAINED  
IN THE ADSORPTION-ACTIVE MEDIUM

Summary

Samples of PETP films stretched in the adsorption-active medium and having the porous structure filled with silver chloride by the opposing diffusion method in the dialysis cell from solutions of  $\text{AgNO}_3$  and NaCl have been prepared. The subsequent treatment of this film with a photodeveloper results in formation of the high-dispersed blends of PETP with metallic silver. The opposing diffusion method permits to fill the porous structure of crazes in a polymer with the low-molecular inorganic component more effectively than techniques used for this aim earlier.