

УДК 541.64:539.3

## ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup> (Обзор)

© 1997 г. Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 01.07.96 г.

Принята в печать 16.07.96 г.

Рассмотрен метод создания смесей на основе полимеров, деформированных в жидкких средах по механизму классического и делокализованного крейзинга. Представлены основные закономерности формирования структуры смесей и особенности их сорбционных, механических и электрических свойств. Получаемые указанным способом смеси аналогичны взаимопроникающим полимерным сеткам и характеризуются микрофазовым разделением на две непрерывные фазы с высоким уровнем дисперсности компонентов. Отличительная особенность смесей на основе крейзованных полимеров состоит в молекулярной ориентации компонентов в смеси и возможности образования анизометрических структур с различным характером расположения по объему образца. Механизм крейзинга и условия деформирования исходного полимера позволяют регулировать состав, структуру и свойства смесей.

### ВВЕДЕНИЕ

Создание полимерных смесей – одно из перспективных направлений физической модификации полимеров, широко используемое в химической технологии. Характерной особенностью большинства полимер-полимерных систем является их термодинамическая несовместимость и неспособность образовывать однофазные смеси, главным образом из-за низких значений энтропии смешения. Однако оказалось, что во многих случаях нет необходимости в полной термодинамической совместимости полимеров. При определенных условиях смешения полимеров традиционными способами через раствор или расплав для некоторых полимерных пар, несмотря на микрофазовое разделение компонентов в смеси, удается получить материалы с улучшенными свойствами на основе термодинамически несовместимых полимеров.

Многочисленные экспериментальные данные показали, что характер микрофазового разделения во многом определяет свойства смесей [1]. В связи с этим достоинства тех или иных методов смешения определяются как возможностью создания устойчивой высокодисперсной смеси на основе термодинамически несовместимых полимеров, так и возможностью регулирования степени дисперсности компонентов.

Один из наиболее эффективных способов повышения взаимной диспергируемости несовместимых полимерных компонентов состоит в полу-

чении полимерных смесей методом полимеризации мономера в полимерной матрице. Этот прием лежит в основе создания полу- и взаимопроникающих полимерных сеток [2–4]. Однако для синтеза взаимопроникающих полимерных сеток необходима высокая степень набухания матричного полимера в мономере, что ограничивает число возможных полимерных пар, особенно в случае кристаллических полимеров.

Таким образом, остается актуальной разработка новых подходов к созданию полимерных смесей на основе термодинамически несовместимых полимеров с высокой степенью дисперсности компонентов. Один из таких подходов основан на методе получения полимерных смесей, использующем полимеризацию мономеров в полимерах, деформированных в физически активных жидкких средах и обладающих уникальной высокодисперсной фибрillярно-пористой структурой [5].

В настоящее время определена взаимосвязь условий деформирования, природы жидккой среды и природы полимера с параметрами фибрillярно-пористой структуры крейзов, что позволяет говорить о крейзинге полимеров в жидкких средах как о перспективном методе создания высокодисперсных пористых материалов с регулируемой структурой [6–8]. Введение мономеров в такие пористые матрицы и их последующая полимеризация позволяет получить новый класс смесей по типу взаимопроникающих сеток на основе термодинамически несовместимых полимеров [5, 6].

Цель настоящего обзора – описание способа получения полимерных смесей нового класса на

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09830).

основе крейзованных полимеров и рассмотрение их структуры и свойств в зависимости от вида крейзинга и параметров пористой структуры.

### КРЕЙЗИНГ ПОЛИМЕРОВ КАК МЕТОД СОЗДАНИЯ ПОРИСТОСТИ В ПОЛИМЕРАХ

Чтобы оценить перспективы использования крейзинга полимеров в жидкких средах для создания нового класса полимерных смесей, необходимо кратко рассмотреть основные закономерности развития крейзов и формирования образующейся при этом фибрillярно-пористой структуры. Более полно крейзинг полимеров в физически активных жидкких средах описан в работах [6–9].

Существуют два вида крейзинга – классический, локализованный, который в основном реализуется при вытяжке аморфных стеклообразных полимеров (например, ПЭТФ, ПВХ, ПК) и некоторых кристаллических полимеров (например, ПА-6, ПП) в адсорбционно-активных средах, а также делокализованный крейзинг, который как правило реализуется при вытяжке кристаллических полимеров (например, ПЭВП, ПП, ПА-6, ПА-12) в пластифицирующих жидкостях [10]. Для некоторых кристаллических полимеров (ПП, ПА-6, ПЭТФ), изменяя природу жидкой среды, исходную структуру полимера или содержание в нем пластификатора, удается реализовать оба вида крейзинга.

#### *Структура полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга*

При вытяжке полимера в адсорбционно-активной среде по механизму классического крейзинга деформация осуществляется в узких локальных зонах, называемых крейзами, и переход полимера в ориентированное состояние сопровождается его диспергированием на мельчайшие фибрillы, разделенные пустотами, заполненными средой.

Основной механизм вытяжки полимера при классическом крейзинге в адсорбционно-активных средах состоит в поверхностной вытяжке фибрill в крейзах. При этом структура деформированного полимера в зависимости от степени вытяжки меняется следующим образом (рис. 1). На первых этапах растяжения наблюдается прорастание крейзов, имеющих фибрillярно-пористую структуру, через поперечное сечение образца в направлении, перпендикулярном оси вытяжки. На данной стадии отдельные крейзы разделены участками недеформированного полимера (рис. 1а). По мере дальнейшей вытяжки диаметр фибрill и диаметр пустот между фибрillами остается неизменным, но увеличивается доля полимера, перешедшего в крейзы, и уменьшается протяженность участков недеформированного полимера между крейзами (рис. 1б). Наконец, в области деформаций, близких к естественной степени вы-

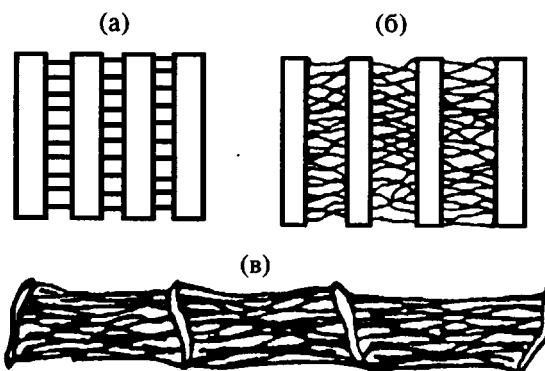


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая изменение структуры полимера, в процессе его деформирования в среде по механизму классического крейзинга. Пояснения в тексте.

тяжки полимера, весь полимер переходит в ориентированное фибрillизованное состояние в объеме крейзов (рис. 1в). Характерная особенность структуры крейзов в области больших деформаций состоит в проявлении коагуляционных взаимодействий между отдельными фибрillами, что вызывает снижение пористости материала и уменьшение диаметра пор. Необходимо отметить, что реальная картина крейзованного полимера выглядит несколько сложнее, чем представлено на схеме, в связи с одновременным развитием большого числа крейзов, их ветвлением и слиянием в процессе деформации.

Подходы к созданию пористых материалов с регулируемым размером пор на основе крейзованых полимеров основаны на теории развития фибрillярно-пористой структуры крейзов по механизму нестабильного мениска [11, 12]. Согласно этой теории, снижение напряжения или увеличение температуры вытяжки так же, как и использование сред, в меньшей степени снижающих поверхностную энергию полимера, приводят к возрастанию диаметра фибрill и размера пустот в крейзах.

Итак, в полимере, деформированном по механизму классического локализованного крейзинга, поры сосредоточены в прямолинейных каналах – крейзах, развивающихся в направлении, перпендикулярном оси вытяжки полимера. Наряду с областями локальной деформации в образце присутствуют участки недеформированного полимера. Поры в крейзах – взаимопроникающие, и с ростом деформации пористость полимера увеличивается, проходит через максимум и далее уменьшается вследствие протекания коагуляционных процессов. Максимальная пористость крейзовых полимеров составляет ~60%, а диаметры пор и фибрill в крейзах в зависимости от условий деформирования и природы среды лежат в области от нескольких до десятков нанометров.

### *Структура полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга*

Деформирование кристаллических полимеров в физически активных жидких средах в зависимости от исходной структуры полимера и природы жидкой среды может протекать как по механизму классического локализованного крейзинга, так и по механизму делокализованного крейзинга. Для крейзинга обоих видов, несмотря на различие механизмов вытяжки [10], характерно то, что деформация сопровождается увеличением объема образца и интенсивным развитием пористости. Величины пористости, диаметров пор и фибрill в крейзах близки для обоих случаев крейзинга. Однако главной отличительной особенностью делокализованного крейзинга является тот факт, что в деформируемом полимере не удается выделить отдельные крейзы и проследить за эволюцией их развития в процессе вытяжки. Хотя точная морфология пор в случае делокализованного крейзинга остается пока неясной, развитие пористости на макроуровне происходит одновременно по всему объему образца. На микроуровне пористость развивается главным образом в аморфных прослойках кристаллического полимера, которые в первую очередь вовлекаются в процесс деформации. Поскольку аморфная фаза в большинстве кристаллических полимеров непрерывна, развивающиеся поры оказываются взаимосвязанными и равномерно распределенными по всему объему образца.

Как и в случае классического крейзинга, параметры пористой структуры крейзов при развитии деформации по механизму делокализованного крейзинга зависят от условий деформирования, природы полимера и среды. Однако при делокализованном крейзинге существует еще один параметр, позволяющий регулировать величину фибрill и пустот в крейзах. Это структура исходного кристаллического полимера, задаваемая в общем случае условиями формования полимера, отжига и содержанием пластификатора. Подобное влияние исходной структуры полимера на параметры фибрillярно-пористой структуры крейзов было продемонстрировано на примере ПП и ПА-6 [10].

Таким образом, крейзинг полимеров в физически активных жидкых средах можно рассматривать как универсальный способ коллоидного диспергирования полимеров и создания пористости для широкого круга полимеров, способных к холодной вытяжке. Естественно, что в процессе деформирования в среде поры непрерывно заполняются окружающей жидкостью. С этой точки зрения крейзинг является эффективным способом введения в полимер низкомолекулярных жидкостей различной природы, как совместимых, так и несовместимых с полимером. В качестве таких жидкостей могут быть использованы мономеры.

Последующая их полимеризация в объеме крейзов приведет к созданию нового класса полимерных смесей, фазовое разделение компонентов в которых определяется структурой крейзованных полимеров.

Для получения смесей наиболее перспективным представляется использование полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, вследствие возможного более однородного распределения второго компонента в матрице крейзованного полимера. В связи с этим основное внимание в большинстве работ уделялось именно смесям на основе кристаллических полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, хотя уникальная структура полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга, также может представлять интерес для создания смесей специфического назначения.

### **ОБЩАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Первая стадия в общей схеме получения полимерных смесей на основе крейзованных полимеров заключается во введении мономера в пористую структуру крейзов. Это может быть осуществлено либо при непосредственной вытяжке полимера в среде мономера и инициатора полимеризации, либо путем вытяжки полимера в физически активной среде с последующей заменой крейзующей жидкости в порах на мономер или его раствор, если по каким-либо причинам проведение крейзинга в самом мономере исключается.

После деформации до необходимой степени удлинения образцы фиксируют в жесткой рамке для предотвращения усадки и переносят в термостатируемый сосуд, заполненный инертной жидкостью или полимеризационным раствором. По такой схеме были получены смеси с использованием в качестве матриц ПЭВП, ПП, ПА-12 и ПЭТФ. В качестве второго вводимого полимера использовали ПС, ПММА, полибутилметакрилат (ПБМА), а также электропроводящие полимеры, такие как полиацетилен и полианилин [13–16].

При получении смесей ПЭВП, ПП, ПА-12 с ПС, ПММА и ПБМА матричный полимер деформировали в растворе соответствующих мономеров с добавкой инициатора (перекись бензоила) и в некоторых случаях сшивающего агента (диметакрилат этиленгликоля) [13, 14].

Смеси ПЭВП и ПЭТФ с полианилином получали после предварительной вытяжки полимеров соответственно в пластифицирующей (гептан) и адсорбционно-активной (бутанол) средах и затем замены среды в крейзованном полимере на водный раствор анилина в 1 М HCl с последующей

электрополимеризацией мономера в пористой матрице в гальваностатическом режиме [15, 17].

Смеси ПЭВП с полиацетиленом были получены после предварительной вытяжки ПЭВП в растворе пластифицирующей жидкости (толуол), содержащем металлокомплексный катализатор  $(C_2H_5)_2TiH_2AlH_2$ . Затем раствор насыщали ацетиленом и проводили полимеризацию [16].

#### *Особенности введения мономера в полимер при крейзинге*

Введение мономера в полимерную матрицу при использовании крейзинга может быть осуществлено непосредственно в процессе вытяжки полимера в среде мономера, в том числе и частично совместимого. В связи с этим следует сопоставить метод получения смесей на основе крейзованных полимеров с широко известным методом создания смесей по типу взаимопроникающих полимерных сеток.

Особенностью полимерных смесей типа взаимопроникающих полимерных сеток является то, что полимеризацию второго полимера осуществляют в сетке полимера предварительно набухшего в мономере, и степень набухания полимерной сетки в мономере несколько ограничивает число возможных полимерных пар. Так, кристаллические полимеры (ПЭВП или ПП) способны только к ограниченному набуханию в органических жидкостях, имеющих к ним сродство; в частности, в таких мономерах как метилметакрилат, стирол, бутилметакрилат набухание не превышает 10–15%. Следовательно, смеси по типу взаимопроникающих сеток на основе кристаллических полимеров с высоким содержанием второго компонента, получены быть не могут.

Однако ситуация резко изменяется, если полимер подвергнуть вытяжке в этих же мономерах. Было показано [6, 18], что растяжение полимера в частично совместимых с ним жидкостях приводит к резкому возрастанию набухаемости. На рис. 2 представлены зависимости величины набухания от степени растяжения пленок ПЭВП в некоторых мономерах винилового и акрилового ряда. Хорошо видно, что растягиваемые пленки поглощают значительные количества жидкого компонента, почти на порядок превышающие значения его равновесной набухаемости.

Механизм этого явления в полной мере пока неясен. Возможно, что дополнительное поглощение жидкости кристаллическим полимером связано с увеличением степени набухания аморфной фазы в среде под действием напряжения, аналогично тому, как это происходит при растяжении каучуков [19, 20]. Не исключено также, что дополнительное набухание кристаллических полимеров при вытяжке в среде связано с образованием по-

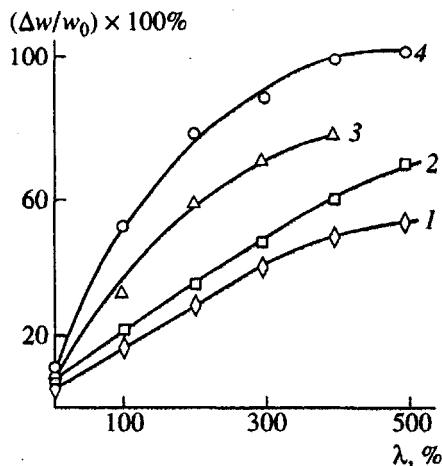


Рис. 2. Зависимость содержания мономера в ПЭВП от степени вытяжки в стироле (1), метилметакрилате (2), метакриловой кислоте (3) и бутилакрилате (4).

ристой структуры, подобной фибриллярно-пористой структуре крейзов аморфных полимеров. В любом случае растяжение кристаллического полимера в жидком мономере позволяет резко повысить содержание низкомолекулярного компонента в объеме полимера, поэтому кристаллические полимеры можно рассматривать как перспективные полимеры для получения смесей на их основе.

Преимущество использования крейзинга для введения мономера в полимер заключается и в значительном ускорении данного процесса по сравнению с истинным набуханием. При обычном набухании полимера в мономере скорость введения низкомолекулярного компонента определяется скоростью диффузии, в то время как при крейзинге проникновение мономера в полимер осуществляется путем вязкого течения в поры и может происходить со значительно (на порядки) большими скоростями.

#### *Состав смесей на основе крейзованных полимеров*

Естественно, что состав смесей на основе крейзованных полимеров определяется прежде всего содержанием мономера в матрицах, которое в свою очередь связано с пористостью матрицы и сродством мономера к полимеру.

На рис. 3 показано, как влияет степень вытяжки ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, и ПЭТФ, деформированного по механизму классического крейзинга; на состав полимерных смесей на их основе. Представлены типичные примеры смеси ПЭВП с ПММА [14] и смеси ПЭТФ с полианилином [15]. Прежде всего необходимо отметить, что используя крейзинг кристаллических полимеров, можно получить

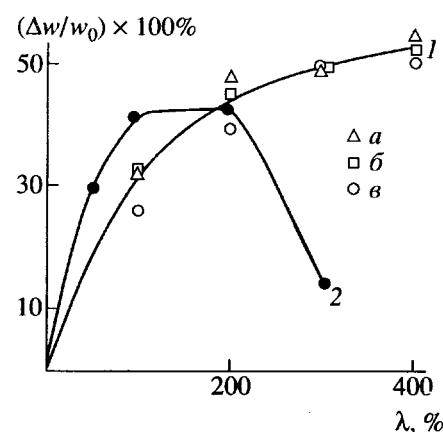


Рис. 3. Зависимость содержания в смеси ПММА (а), ПС (б), ПБМА (в) от степени вытяжки ПЭВП (1) и содержания полианилина от степени вытяжки ПЭТФ (2).

полимерные смеси, содержащие ~50 мас. % второго полимера; это невозможно осуществить при самопроизвольном набухании недеформированных полимеров в тех же мономерах.

В смеси ПЭТФ с полианилином содержание второго полимера также достигает 40%. Поскольку получение смесей ПЭТФ–полианилин через стадию набухания ПЭТФ в мономере исключено вследствие его интенсивной кристаллизации и охрупчивания под действием растворителя [21], крейзинг проводили в адсорбционно-активной среде, в которой полимер не набухает. Затем осуществляли замену среды на водный раствор анилингидрохlorida, в котором ПЭТФ также не набухает, и проводили полимеризацию.

Как видно из данных рис. 3 (кривая 1), содержание второго полимера монотонно возрастает с увеличением степени растяжения ПЭВП и насыще-

ние достигается при ~250%-ном удлинении полимера. Концентрация второго полимера в ПЭТФ, деформированном по механизму классического крейзинга, вначале увеличивается со степенью вытяжки матричного полимера и затем проходит через максимум (кривая 2). Такие изменения в составе смесей не удивительны, поскольку они полностью коррелируют с известным характером изменения пористости в полимерах, деформированных по механизмам делокализованного и классического крейзинга [10].

Итак, используя крейзованные полимеры, удается получать смеси с высоким содержанием второго компонента, и состав смесей в основном определяется величиной пористости матриц.

## СТРУКТУРА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА

### Фазовое разделение полимеров в смеси

Прямые электронно-микроскопические исследования структуры смесей на основе пористых матриц, полученных деформированием полимеров по механизму делокализованного крейзинга, показали, что второй полимер выделяется в виде отдельной фазы. Наиболее наглядно это удается наблюдать для смесей ПЭВП с полианилином (рис. 4а), сферические частицы последнего однородно распределены в матрице ПЭВП [17].

Несовместимость компонентов и двухфазность смесей на основе крейзованных полимеров подтверждают и данные калориметрии, согласно которым не происходит изменения температуры стеклования вводимого компонента или температуры и теплоты плавления полимерной матрицы [22].

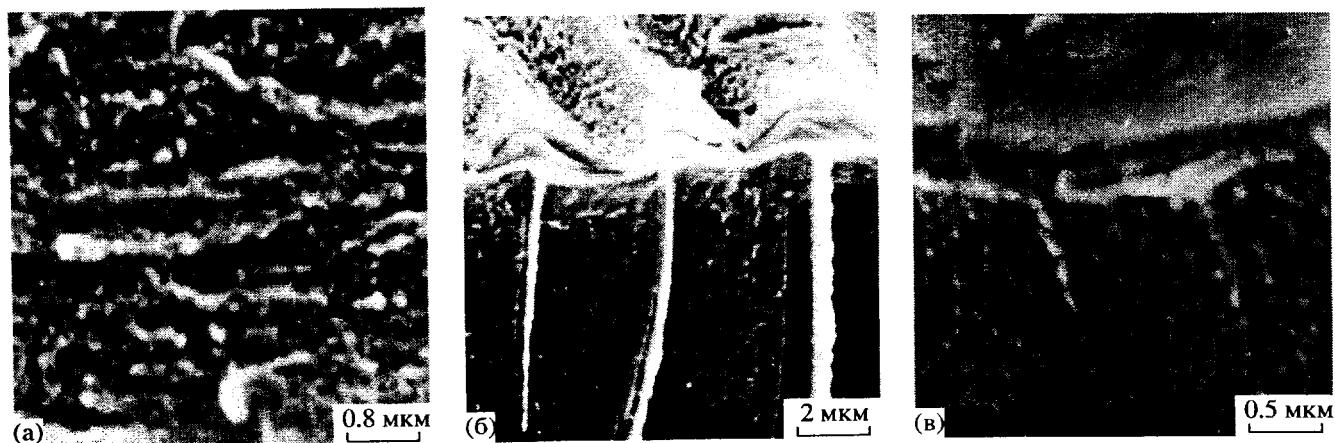


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии сколов пленок смесей ПЭВП–полианилин (а) и ПЭТФ–полианилин (б, в).

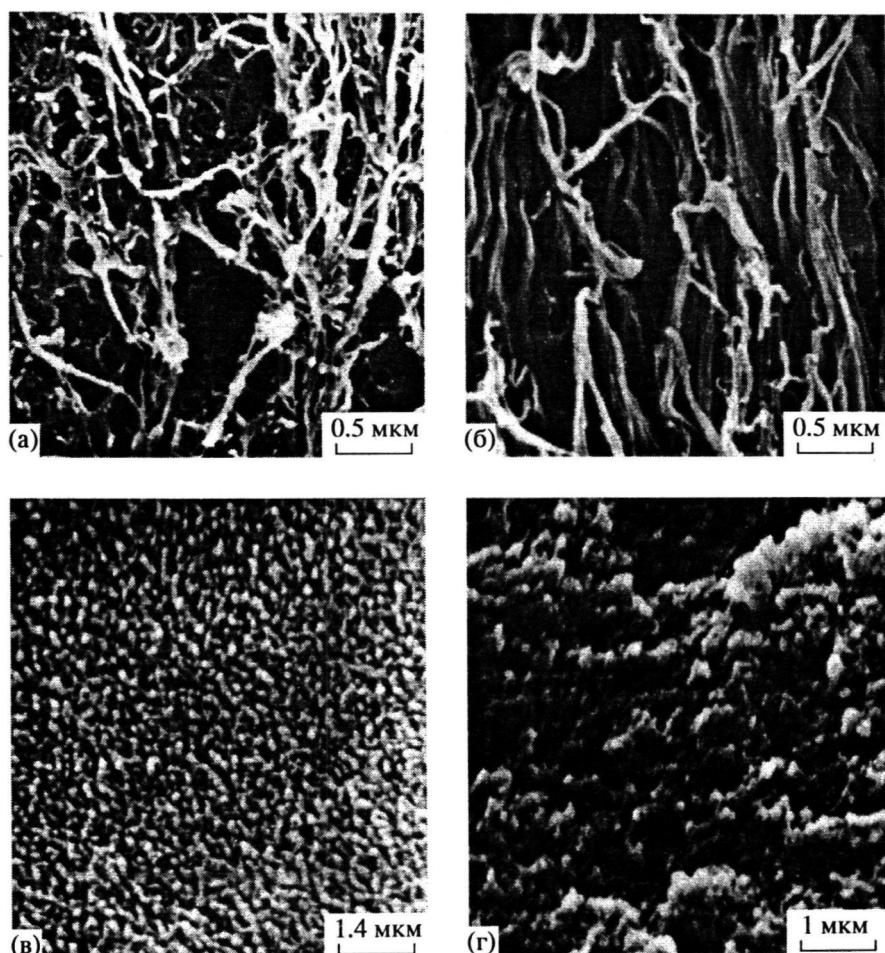


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии смесей ПЭВП–ПММА после отмычки ПЭВП (а) и ПММА (б), а также смесей ПП–ПС (в) и ПЭВП–полианилин (г) после отмычки ПЭВП.

Так как при полимеризации мономеров в матрицах крейзованных полимеров в отсутствие сшивющего агента оба компонента в смеси являются линейными, для характеристики структуры смесей можно использовать метод селективной отмычки компонентов. Этим приемом часто пользуются для анализа состава и структуры полимерных композиций, в частности взаимопроникающих полимерных сеток [23].

На рис. 5 представлены электронные микрографии смесей на основе крейзованных полимеров после селективной отмычки отдельных компонентов. Хорошо видно, что после вымытия ПЭВП из смеси ПЭВП–ПММА остается пористый ажурный каркас с нитевидными структурными элементами размером до нескольких десятых долей микрона (рис. 5а) [12]. Похожая картина наблюдается и в том случае, если отмыть из этой же смеси ПММА (рис. 5б). Для некоторых смесей, например ПП–ПС (рис. 5в) или ПЭВП–полианилин (рис. 5г), после отмычки матричного полимера в оставшемся пористом каркасе второго полимера видны частицы сферической формы,

соединенные мостиками друг с другом. Очевидно, что структуры смесей после соответствующей отмычки гомополимеров являются комплементарными и дополняют друг друга. На основании этих данных можно заключить, что при получении смесей на основе крейзованных полимеров образуется структура, характеризующаяся существованием двух непрерывных фаз, так как селективная отмыка каждого из компонентов приводит к образованию непрерывного пористого каркаса, а не к распаду образца на части. В то же время для всех смесей не удается провести полное разделение компонентов. В некоторых случаях после отмычки остается до 25–30 мас. % нерастворимого продукта. Очевидно, это обусловлено высоким уровнем диспергирования полимеров и их частичным взаимопроникновением.

Таким образом, смеси на основе крейзованных полимеров характеризуются разделением компонентов на две фазы. Высокодисперсная взаимопроникающая фибрillлярно-пористая структура крейзованного полимера обуславливает непрерывность обеих полимерных фаз в смеси и прочную связь между ними.

### Степень дисперсности компонентов в смеси

Смеси на основе крейзованных полимеров заметно отличаются по степени дисперсности от аналогичных смесей, полученных традиционными способами смешения. Особенностью смесей на основе крейзованных матриц является то, что кристаллический полимер находится значительно ниже его температуры плавления и в большей степени способен противостоять агрегированию второго полимера. По сути дела полимеризация второго полимера происходит в межкристаллитных областях кристаллического полимера, так что сетка кристаллитов ограничивает возможность образования протяженной фазы второго полимера и определяет высокую степень его дисперсности. Эта ситуация аналогична поведению взаимопроникающих полимерных сеток, когда густота сшивок первой сетки определяет степень дисперсности второй фазы [3]. В случае смесей на основе полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, роль сшивок в первой сетке играет кристаллическая структура полимера.

Диаметр частиц второго полимера в смесях на основе крейзованных полимеров, как показывают данные электронно-микроскопических исследований, ~0.1 мкм (рис. 4а, рис. 5а, 5в, 5г). Размер частиц ПС в смеси ПП–ПС порядка 0.1 мкм был определен также с помощью уравнения Донателли, используемого для оценки размеров фазовых доменов во взаимопроникающих полимерных сетках [24]. Хорошее соответствие размеров частиц, вычисленных по соотношению Донателли и определенных другими методами, косвенно подтверждает то, что процессы фазового разделения при получении взаимопроникающих полимерных сеток имеют много общего с соответствующими процессами, происходящими при полимеризации мономеров в кристаллических полимерах, дефор-

мированных по механизму делокализованного крейзинга.

При полимеризации анилина в пористых матрицах, полученных деформированием ПЭВП в жидких средах по механизму делокализованного крейзинга, наблюдается образование частиц полианилина сферической формы размером 60–100 нм [15, 17]. При полимеризации анилина вне пористой матрицы образуются частицы полианилина в виде хаотически расположенных фибрill, диаметр которых составляет 0.3 мкм (рис. 6). Иными словами, при полимеризации в крейзованных полимерах не только увеличивается дисперсность, но и изменяется морфология структуры полианилина.

Двухфазная структура смесей на основе кристаллических полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, определяется в первую очередь строением исходного полимера, прочная сетка кристаллитов которого препятствует полному разделению несовместимых компонентов на отдельные фазы. Тем не менее глубину фазового разделения можно регулировать путем последующего отжига получаемых смесей. Повышение температуры увеличивает молекулярную подвижность компонентов смеси и способствует их дальнейшему распаду на фазы. Такого рода процессы были изучены для смесей на основе ПЭВП и ПП [14]. При повышении температуры отжига до температур, лежащих ниже температуры стеклования вводимого полимера, происходит лишь совершенствование кристаллической структуры матрицы. Дальнейший рост температуры отжига выше температуры стеклования вводимого полимера приводит к углублению фазового разделения в смеси и увеличению размеров фаз. При отжиге смеси выше температуры плавления матричного кристаллического полимера фазовое разделение протекает еще более интенсивно, и ее структура напоминает структуру смеси, полученную смешением полимеров в расплаве.

Итак, при полимеризации в высокодисперсных пористых матрицах, каковыми являются полимеры, деформированные по механизму делокализованного крейзинга, удается достичь высокого уровня дисперсности компонентов, и пористая структура влияет на морфологию второго полимера в смеси.

### Молекулярная ориентация полимеров в смеси

Деформирование полимера по механизму крейзинга в жидкой среде переводит его в ориентированное состояние, как и при холодной вытяжке полимера на воздухе. Об этом свидетельствуют данные механики, рентгеновского рассеяния в больших углах и ИК-спектроскопии [6–8]. Таким образом, матричный полимер в смесях на



Рис. 6. Электронно-микроскопическая фотография полianiлина, полученного при полимеризации вне пористой матрицы.

основе полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, характеризуется ориентацией макромолекул в направлении оси вытяжки.

Для смеси ПЭВП с электропроводящим полимером – полиацетиленом ИК-спектроскопические исследования в поляризованном свете показали, что у полос поглощения полиацетилена при 446 и 1015  $\text{см}^{-1}$  возникает соответственно параллельный и перпендикулярный дихроизм [15, 16]. Аналогичные изменения интенсивности исследуемых полос поглощения в поляризованном свете характерны и для структуры ориентированного полиацетилена, в котором ориентация макромолекул задается традиционным способом путем вытяжки пленок [25]. Это указывает на то, что ориентация макромолекул полиацетилена совпадает с направлением предварительной вытяжки пленки ПЭВП в жидкой среде. Дихроизм наблюдается только для пленок, в которых полиацетилен включен в поры матрицы ПЭВП. Для недеформированных пленок ПЭВП, когда полимеризация ацетилена осуществляется только на поверхности, изменения интенсивности полос поглощения в поляризованном свете не происходит. Следовательно, ориентация макромолекул полиацетилена задается именно влиянием высокодисперсной пористой ориентированной матрицы ПЭВП.

Степень молекулярной ориентации полиацетилена возрастает с увеличением степени вытяжки ПЭВП. Это видно из данных рис. 7, где представлена зависимость дихроичного отношения полосы поглощения полиацетилена в смеси от степени растяжения исходного полимера. Ранее отмечалось, что полимеризация электропроводящего полимера в материалах с анизометрическими ориентированными порами сопровождается заметной ориентацией образующихся макромолекул вдоль оси пор [26, 27]. В связи с этим увеличение ориентации макромолекул полиацетилена со степенью вытяжки ПЭВП, очевидно, можно связать с ростом асимметрии пор крейзованного полимера. Поры становятся тоньше и длиннее в направлении растяжения ПЭВП, что приводит к увеличению ориентации макромолекул полиацетилена. Таким образом, в полимерной смеси крейзованного ПЭВП с полиацетиленом ориентированными оказываются обе фазы.

Однако заметной молекулярной ориентации вводимого полимера в других смесях на основе крейзовых полимеров не наблюдали. Как показали исследования ИК-спектров смесей того же ПЭВП с другим электропроводящим полимером (полианилином), так же как и для других смесей на основе полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга (ПЭВП–ПММА, ПП–ПС, ПП–ПБМА и т.д.), молекулярная ориентация вводимого полимера практически отсутствует.

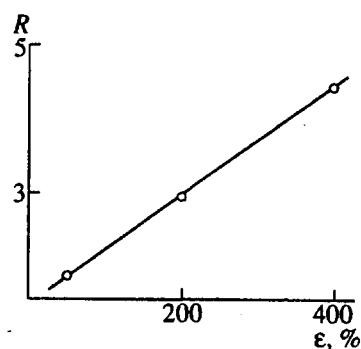


Рис. 7. Зависимость дихроичного отношения полосы поглощения полиацетилена при 1015  $\text{см}^{-1}$  в смеси ПЭВП–полиацетилен от степени вытяжки ПЭВП.

вует и лишь матричный полимер в смеси находится в ориентированном состоянии [15]. Однако существуют некоторые особенности в структуре таких смесей, обусловленные спецификой структуры крейзов.

Малоугловые рентгеноструктурные исследования смесей показали [13], что с увеличением степени вытяжки полимера в среде последующая полимеризация мономера сопровождается образованием анизометрических фазовых доменов второго полимера, ориентированных относительно оси растяжения исходного полимера. Заметим, что такая фазовая надмолекулярная ориентация вводимого полимера не сопровождается его молекулярной ориентацией и является следствием увеличения анизометрических размеров пор с возрастанием степени вытяжки полимера в среде.

Итак, используя вытяжку полимеров в жидкых средах, удается включить в число объектов, пригодных для проведения в них полимеризации *in situ*, широкий круг кристаллических полимеров. С точки зрения существующей классификации описанные смеси ближе всего стоят к последовательным полузаимпроникающим сеткам, поскольку исходный кристаллический полимер в определенном смысле может рассматриваться как сшитый из-за наличия сетки кристаллитов. В тех случаях, когда полимеризация мономера в крейзовых полимерах осуществлялась в присутствии сшивающего агента, смеси могут быть названы взаимопроникающими сетками.

Вместе с тем структура смесей на основе полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, оказывается более сложной, чем структура двухкомпонентных взаимопроникающих полимерных сеток. При этом важной особенностью получаемых смесей является возможность придания одному из полимеров или обоим молекулярной ориентации, которую можно регулировать, задавая степень вытяжки исходного полимера в среде.

## СТРУКТУРА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КЛАССИЧЕСКОГО КРЕЙЗИНГА

В смесях на основе полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга, как и в смесях на основе кристаллических полимеров, где деформация осуществляется по механизму делокализованного крейзинга, происходит микрофазовое разделение компонентов с высокой степенью дисперсности фаз [15, 17]. Электронно-микроскопическая фотография смеси ПЭТФ-полианилинов (рис. 4б) показывает, что частицы полианилина сферической формы заполняют пористую структуру крейзов и их размер составляет 60–100 нм. Эти величины как и размер частиц в смесях на основе ПЭВП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, намного меньше диаметра фибрилл полианилина (0.3 мкм) при его электрополимеризации в тех же условиях, но вне пористой матрицы.

Развитие крейзов в полимере по механизму классического крейзинга, как известно [6–8], сопровождается переходом полимера в высокодисперсное ориентированное состояние в виде фибрилл в крейзах. В связи с этим матричный полимер в смеси, из которого состоят фибриллы в крейзах, характеризуется молекулярной ориентацией. Вместе с тем наряду с ориентированным матричным полимером в фибриллах крейзов в деформированном образце существуют и участки недеформированного полимера, для которого ориентация отсутствует. Относительно молекулярной ориентации в смеси второго компонента каких-либо сведений пока нет. Однако поскольку диаметры пор в полимерах, деформированных по механизму классического крейзинга, по порядку величины сопоставимы с размерами пор при делокализованном крейзинге и в обоих случаях поры имеют анизометричную форму, можно полагать, что примеры

молекулярной ориентации второго компонента в смеси возможны и в этом случае.

При полимеризации мономеров в полимерах, деформированных по механизму классического крейзинга, происходит заполнение пористой структуры крейзов вторым полимером. Так как полимеры, деформированные по механизму классического крейзинга, характеризуются неоднородным распределением пор по объему образца, представляло интерес оценить характер распределения фазовых доменов второго полимера в смеси.

Структура крейзов, как показали данные по проницанию жидкостей через крейзованные полимеры под действием градиента давления [6–8], является открытопористой со взаимосвязанными порами. Вместе с тем реальная картина развития крейзов, когда возникает большое их число, такова, что по мере прорастания крейзов через поперечное сечение образца наблюдается их интенсивное ветвление и слияние. Вследствие этого на макроскопическом уровне по всему объему образца крейзы образуют взаимосвязанную фибрillлярно-пористую структуру, в которой отдельными островками расположены области недеформированного полимера.

Поскольку пористая структура крейзов является взаимопроникающей, структура смесей на основе матриц, полученных при деформации полимеров по механизму классического крейзинга, может рассматриваться как образованная двумя непрерывными фазами. Одна непрерывная фаза образована вводимым полимером. Другая фаза, также непрерывная, образована матричным полимером и состоит из указанных выше островков недеформированного исходного полимера, соединенных фибриллами того же полимера. Поскольку участки недеформированного полимера связаны с фибриллами, входящими в состав нескольких крейзов, их роль может быть такой же, как роль кристаллитов в кристаллических полимерах, деформированных по механизму делокализованного крейзинга. В связи с этим полимерные смеси на основе полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга, также имеют определенное сходство со структурой полувзаимопроникающих полимерных сеток.

Таким образом, смеси на основе крейзованных полимерных матриц, полученных по двум механизмам крейзинга (ПЭВП-полианилин и ПЭТФ-полианилин), близки по составу, характеру микрофазового разделения компонентов и степени дисперсности. Существенное различие заключается лишь в том, что при делокализованном крейзинге второй полимер однородно распределен по всему объему образца, а при классическом – сосредоточен в прямолинейных каналах (крейзах), разделенных участками недеформированного полимера. Это наглядно представлено на схеме (рис. 8).

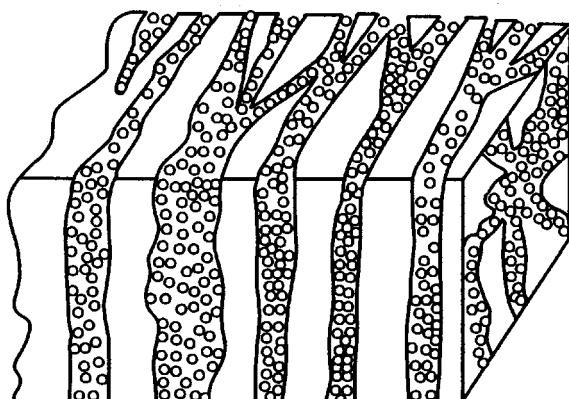


Рис. 8. Схема распределения второго компонента в смеси на основе полимера, деформированного по механизму классического крейзинга.

Такое асимметричное расположение второго полимера в объеме смеси меняется в зависимости от степени вытяжки полимера в соответствии с изменением структуры крейзов и, как будет показано далее, обуславливает некоторые специфические свойства таких материалов.

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Использование крейзинга полимеров представляет особый интерес для получения смесей с электропроводящими полимерами (ЭПП). Известно, что ЭПП с высокой электропроводностью и перспективными магнитными, электрохромными и другими полезными свойствами, трудно перерабатывать в изделия вследствие их неплавкости и нерастворимости, а также плохих механических свойств. Создание полимерных смесей представляет собой один из перспективных способов модификации свойств ЭПП.

Однако исследования, направленные на создание полимерных смесей с ЭПП, имеют свои проблемы. Главные из них связаны с той же нерастворимостью, неплавкостью и хрупкостью ЭПП, что затрудняет получение высокодисперсных, однородных по объему полимерных смесей традиционными способами смешения в растворах и расплавах. Вследствие этого актуальной является разработка новых способов получения полимерных смесей с ЭПП, и целесообразно получить смеси с ЭПП, используя новый подход – полимеризацию мономеров в высокодисперсных пористых матрицах крейзовых полимеров.

При заполнении пористой структуры крейзов электропроводящими полимерами, в качестве которых использовали полиацетилен и полианилин, получены электропроводящие смеси ПЭВП–полиацетилен [15, 16], ПЭВП–полианилин и ПЭТФ–полианилин [15, 28], в которых варьировали не только природу второго полимера, но и механизм деформации исходного полимера. Вытяжка ПЭВП в среде осуществлялась по механизму делокализованного крейзинга. Деформирование ПЭТФ проводили в адсорбционно-активной среде по механизму классического крейзинга.

Для смесей с полианилином содержание вводимого полимера меняется в соответствии с изменением пористости крейзовых полимеров и может достигать 40%. Для смесей с полиацетиленом содержание вводимого полимера не превышает 8%, что связано с образованием в порах матрицы не монолитного полимера, а рыхлого геля, содержащего более 90% растворителя, как и при его полимеризации вне пористой матрицы.

Особенность структуры смесей с ЭПП заключается в том, что полимеризация полиацетиlena в

пористой матрице крейзованного полимера сопровождается его молекулярной ориентацией, в то время как для смесей с полианилином молекулярная ориентация вводимого полимера практически отсутствует. Ориентация ЭПП в смеси должна оказаться на величине электропроводности образцов при ее измерении в различных направлениях. В связи с этим данные по электропроводности смесей представляют интерес как сами по себе, так и с точки зрения дополнительной информации о структуре смесей и характере распределения в них электропроводящего компонента в зависимости от вида крейзинга и условий деформирования.

Для смесей с ЭПП в работах [15, 16, 28] оценивали удельную объемную электропроводность и удельную поверхностную электропроводность. Учитывая специфику структуры смесей на основе крейзовых полимеров и возможность молекулярной ориентации ЭПП в смеси, удельную поверхностную электропроводность пленок оценивали в двух направлениях – вдоль оси вытяжки полимера в среде и в перпендикулярном направлении. Данные по составу смесей и их электропроводности в зависимости от степени вытяжки исходного полимера представлены в таблице. Приведенные данные показывают, что удельная объемная электропроводность смесей как на основе ПЭВП, так и на основе ПЭТФ на много порядков превышает электропроводность исходных полимерных матриц и приближается к электропроводности чистых ЭПП.

Рассмотрим данные по удельной поверхностной электропроводности смесей ПЭВП–полиацетилен на основе ПЭВП, деформирование которого осуществляли по механизму делокализованного крейзинга. Ориентация макромолекул полиацетиленена вдоль оси вытяжки матричного полимера находит выражение в анизотропии удельной поверхностной электропроводности смесей ПЭВП–полиацетилен. Удельная поверхностная электропроводность смесей, измеренная вдоль оси вытяжки ПЭВП, в 3–10 раз превышает удельную поверхностную электропроводность, измеренную в перпендикулярном направлении. Заметим, что для смеси ПЭВП, также деформированного по механизму делокализованного крейзинга, и полианилина, для которого не характерна молекулярная ориентация, анизотропия электропроводности практически отсутствует. Эти данные позволяют сделать вывод, что в смесях на основе полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, электропроводящий компонент однородно распределен по объему образца и анизотропия электропроводности в основном определяется молекулярной ориентацией ЭПП.

Иначе обстоит дело в случае смесей на основе ПЭТФ, деформированного по механизму классического крейзинга. Были измерены удельные

## Состав и электропроводность смесей с электропроводящими полимерами

Смесь	$\lambda, \%$	$c, \%$	$\sigma_v, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\sigma_s, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$		A	
				$\sigma_s^{\perp}$	$\sigma_s^{\parallel}$	$\sigma_s^{\perp}/\sigma_s^{\parallel}$	$\sigma_s^{\parallel}/\sigma_s^{\perp}$
ПЭТФ-полианилин	50	29	$1.6 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-2}$	$5.4 \times 10^{-3}$	6.8	-
	100	41	$2.2 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-1}$	$2.7 \times 10^{-2}$	13.7	-
	200	39	$7.2 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-1}$	$4.7 \times 10^{-2}$	2.1	-
	300	13	-	$7.5 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-3}$	-	4.9
ПЭ-полианилин	100	27	$2.9 \times 10^{-2}$	$5.4 \times 10^{-2}$	$3.9 \times 10^{-2}$	1.4	-
	200	42	$2.3 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-1}$	$1.6 \times 10^{-1}$	1.5	-
ПЭ-полиацетилен	200	8	$(0.2-1.4) \times 10^{-2}$	$(0.9-4.4) \times 10^{-2}$	$(0.9-1.3) \times 10^{-1}$	-	3-10

Примечание.  $\lambda$  – степень вытяжки матрицы,  $c$  – содержание электропроводящего полимера в смеси,  $\sigma_v$  – удельная объемная электропроводность,  $\sigma_s$  – удельная поверхностная электропроводность в двух направлениях, A – анизотропия удельной поверхностной электропроводности.

поверхностные электропроводности смесей ПЭТФ-полианилин с различной степенью вытяжки матричного полимера (таблица) [15, 28]. Поскольку условия полимеризации анилина в пористых матрицах ПЭВП и ПЭТФ одинаковы, можно полагать, что ориентация макромолекул полианилина в смеси с ПЭТФ также отсутствует. Вместе с тем исследования удельной поверхностной электропроводности этих смесей в различных направлениях показали ярко выраженную анизотропию свойств материала. На начальных этапах вытяжки ПЭТФ электропроводность выше в направлении, перпендикулярном оси вытяжки матричного полимера. Однако затем анизотропия электропроводности уменьшается и в области высоких деформаций электропроводность становится выше в направлении оси вытяжки матричного полимера.

Такая зависимость может объясняться исходя из анализа изменений структуры пористых матриц в процессе вытяжки полимеров в среде по механизму классического крейзинга. При малых степенях вытяжки ПЭТФ (50 и 100%) полианилин сконцентрирован в узких каналах – крейзах, расположенных перпендикулярно оси вытяжки ПЭТФ. В направлении, параллельном оси вытяжки ПЭТФ, проводящие каналы разделены отдельными участками блочного недеформированного полимера, которые увеличивают удельное поверхностное сопротивление смесей в указанном направлении. В связи с этим электропроводность смесей поперец оси вытяжки матрицы выше этой характеристики, измеренной вдоль оси вытяжки ПЭТФ в жидкой среде. Для данных степеней вытяжки влияние фибрill, соединяющих противоположные стенки крейзов и направленных вдоль оси вытяжки полимера, на электропроводность смесей поперец оси вытяжки ПЭТФ несущественно, поскольку вследствие своих малых диаметров (менее 10 нм) они не препятствуют процессу переноса заряда.

С увеличением степени вытяжки, с одной стороны, уменьшается протяженность участков недеформированного полимера между крейзами. Однако, с другой стороны, в результате коллапса структуры крейзов начинают образовываться агрегаты сконцентрировавших фибрill, значительно превышающие их размеры при малых степенях растяжения и способные увеличивать сопротивление смесей особенно в направлении перпендикулярном оси вытяжки. Это находит свое выражение в снижении электропроводности и изменении характера ее анизотропии на противоположный: электропроводность вдоль вытяжки полимера оказывается выше, чем электропроводность в перпендикулярном направлении.

Таким образом, полимеризация ЭПП в высокодисперсных пористых матрицах является примером получения материалов, обладающих анизотропией электропроводности, которая может определяться как традиционной ориентацией макромолекул ЭПП, так и различным характером распределения ЭПП в матрице в зависимости от вида крейзинга и степени вытяжки полимера в среде.

#### ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА

При описании свойств смесей на основе крейзованных полимеров представляет интерес рассмотрение сорбции низкомолекулярных соединений, так как в поведении некоторых смесей прослеживаются особенности, характерные только для смесей данного типа.

Известно, что изучение сорбции низкомолекулярных веществ полимерными смесями позволяет получить важную информацию об их структуре [1]. Такие исследования были проведены для

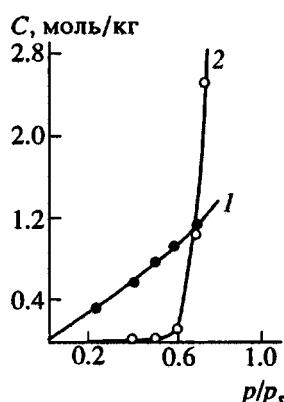


Рис. 9. Изотермы сорбции паров  $\text{CCl}_4$  в ПП-матрицу со степенью вытяжки 200% (1) и в смесь ПП-ПММА со степенью вытяжки ПП-ММА 200% (2).

смесей ПЭВП-ПММА и ПП-ПММА [14, 29, 30] на основе кристаллических полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга.

В качестве пенетранта был выбран  $\text{CCl}_4$ , который сорбируется только полиолефинами и не взаимодействует со вторым компонентом в смеси — ПММА. Сорбцию селективного растворителя в смеси сопоставляли с его сорбцией в исходные крейзованные полимеры. Это позволило судить о том, как изменяются свойства фазы ПЭВП или ПП в присутствии второго полимерного компонента, и получить дополнительную информацию о структуре смесей на основе крейзованных полимеров.

На рис. 9 представлены типичные кривые сорбции  $\text{CCl}_4$  в ПП, деформированном по механизму делокализованного крейзинга, и в смесь ПП с

ПММА. Хорошо видно, что для чистой пористой матрицы ПП характерна обычная изотерма сорбции, как для любых кристаллических полимеров выше  $T_c$  [31]. Эта изотерма практически идентична изотерме сорбции исходного неориентированного ПП. В то же время изотерма сорбции  $\text{CCl}_4$  смесью имеет ряд особенностей, не свойственных кристаллическому полимеру.

Во-первых, до значительных величин давления паров  $\text{CCl}_4$  его сорбция вообще не происходит и лишь после достижения некоторого порогового значения давления паров ( $p/p_s = 0.55$ ) сорбция начинает возрастать очень резко. Во-вторых, смесь поглощает значительно большие количества  $\text{CCl}_4$ , чем чистая пористая матрица, и при дальнейшем увеличении давления паров растворителя равновесного значения сорбции не удается достичь даже в течение месяца, что связано со своеобразной кинетикой этого процесса.

На рис. 10а представлены кинетические кривые сорбции  $\text{CCl}_4$  в ПП-матрицу, а на рис. 10б и 10в — в смесь ПП-ПММА при высоком давлении паров ( $p/p_s = 0.69$ ). Хорошо видно, что в случае ПП-матрицы имеет место классический диффузионный процесс, подчиняющийся закону Фика. Равновесие достигается через ~1.5 ч и содержание  $\text{CCl}_4$  в ПП-матрице составляет 15%.

Сорбция  $\text{CCl}_4$  смесью не подчиняется этой закономерности. Вначале в течение 1 ч сорбция не происходит вообще, а последующий процесс сорбции чрезвычайно замедлен и не отвечает закону Фика, так как поглощение растворителя линейно возрастает со временем. Сорбция продолжается в течение многих суток и в определенный промежуток времени количество сорбированного  $\text{CCl}_4$  становится существенно выше величины его равновесной сорбции в чистой ПП-матрице. Длительность

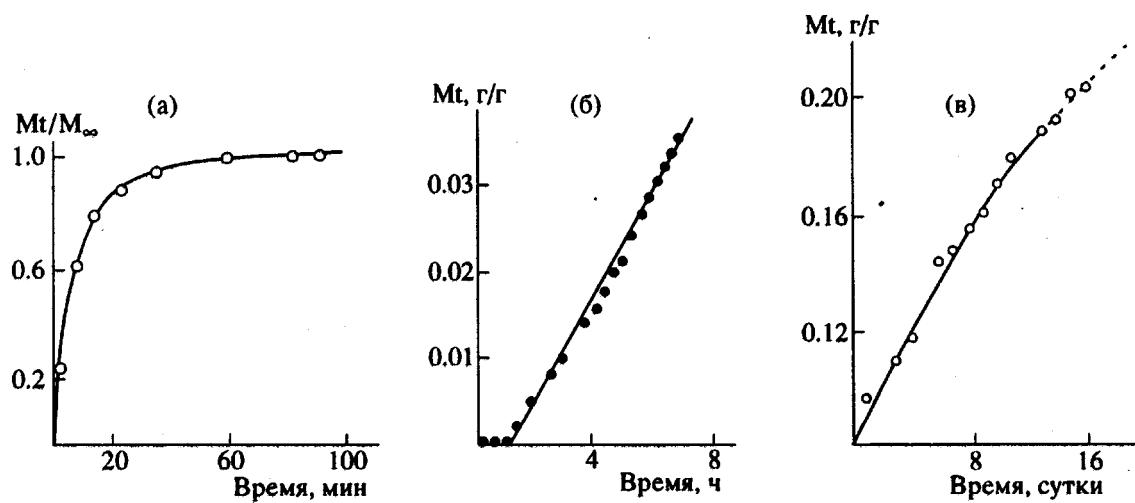
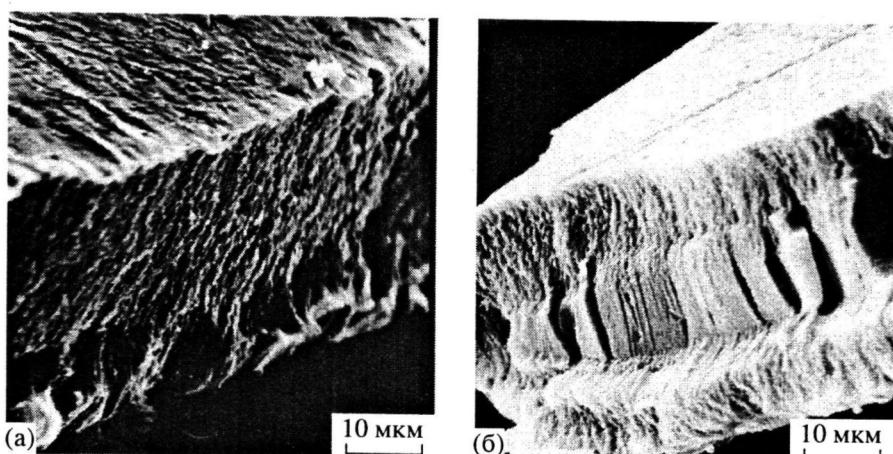


Рис. 10. Кинетические кривые сорбции паров  $\text{CCl}_4$  в матрицу ПП (а) и в смесь ПП-ПММА (б, в). Степень вытяжки ПП в матрице и в смеси 200%.



**Рис. 11.** Электронно-микроскопические фотографии смесей ПП–ПММА до (а) и после набухания в  $\text{CCl}_4$  в течение 20 суток (б).

сорбции делает ее изучение очень трудоемким из-за необходимости поддержания постоянной температуры и давления в сорбционной ячейке в течение длительного времени. В связи с этим для определения максимальных значений сорбции смесями ПП–ПММА их помещали в среду жидкого  $\text{CCl}_4$  и находили величину набухания периодическим взвешиванием.

Оказалось, что смеси характеризуются замедленной кинетикой набухания и в течение месяца поглощают  $\sim 50\%$   $\text{CCl}_4$ , хотя исходная матрица ПП, которая является единственным компонентом, имеющим сродство к данному растворителю, сорбирует его в этих же условиях не более 15%. В таком случае мы сталкиваемся со своеобразным сенергизмом, когда ПММА, сам не способный поглощать  $\text{CCl}_4$ , резко увеличивает поглощающую способность ПП в смеси.

Было высказано предположение [14, 29, 30], что столь высокое поглощение  $\text{CCl}_4$  связано со структурными перестройками в смеси под действием растворителя. Для их анализа были проведены электронно-микроскопические исследования структуры смесей до и после длительного набухания в  $\text{CCl}_4$  (рис. 11). Хорошо видно, что исходная смесь достаточно однородна вдоль всего поперечного сечения образца. После взаимодействия  $\text{CCl}_4$  со смесью структура пленок в поверхностном слое выглядит более рыхлой, чем в сердцевине. Свойства сердцевины и поверхностных слоев различаются столь сильно, что при получении хрупких сколов для электронно-микроскопических исследований материал разрушается с образованием характерных ступенек, возникающих на поверхностях раздела. С увеличением времени контакта смеси с  $\text{CCl}_4$  граница между плотным и рыхлыми слоями медленно продвигается к центру образца.

Возникновение рыхлой пористой структуры в образце в процессе проникновения растворителя

и обуславливает его высокое содержание в смеси. В работах [14, 29, 30] было высказано предположение, что причина образования в смеси пористой структуры связана с появлением расклинивающего давления при конденсации  $\text{CCl}_4$  в узких поверхностных порах, характерных для структуры смеси. Именно в результате расклинивающего давления начинается своеобразное самопроизвольное диспергирование структуры смеси, построенной из термодинамически несовместимых компонентов. Такого рода самопроизвольное диспергирование путем проникновения жидкости по границам между зернами хорошо известно и подробно описано для низкомолекулярных дисперсных систем [32, 33].

Самопроизвольное диспергирование возможно в том случае, если выполняется термодинамический критерий Гиббса–Смита  $\Upsilon_{\text{ПП–ПММА}} > \Upsilon_{\text{ПММА–CCl}_4} + \Upsilon_{\text{ПП–CCl}_4}$ , т.е. замена межфазной границы ПП–ПММА на границу каждого из компонентов с  $\text{CCl}_4$  должна приводить к выигрышу в межфазной поверхностной энергии. Межфазная поверхностная энергия полимеров была вычислена исходя из дисперсионной и полярной составляющих поверхностного натяжения по уравнению Вендта–Оуэнса [34]. Подстановка найденных значений в неравенство дает  $4.6 < 5.0 + 0.1 = 5.1 \text{ эрг}/\text{см}^2$ , т.е. условие Гиббса–Смита не выполняется, следовательно, возникающая дисперсная система не является лиофильной. Вероятно, в этом случае поверхностная энергия границы раздела двух полимеров включает в себя дополнительный вклад, связанный с упругой энергией, запасенной системой в процессе фазового разделения при получении смеси на основе крейзованных полимеров.

Для смеси ПЭВП–ПММА были рассчитаны термодинамические параметры сорбции [29]. Анализ этих данных позволил сделать вывод о том,

что компоненты смеси являются взаимно напряженными по сравнению с теми же полимерами, находящимися в свободном состоянии. Взаимная напряженность существующих в смеси фаз связана с их термодинамической несовместимостью и условиями получения, когда устойчивость таких систем обусловлена прочностью кристаллической структуры матрицы и малой подвижностью второго полимера.

Итак, введение стеклообразного полимера методом полимеризации мономера в пористой матрице полимера, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, в некоторых случаях резко изменяет характер сорбции селективного низкомолекулярного растворителя в смесь. Наблюдается своеобразный синергизм сорбции, когда ее величина в смеси резко возрастает при введении второго полимера, практически не набухающего в используемом сорбате. Необычное поведение смеси связано с ее своеобразным диспергированием, обусловленным совместным влиянием растворителя и значительных внутренних напряжений, существующих на границе раздела фаз.

#### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Смеси на основе крейзованных полимеров характеризуются некоторыми особенностями их механического поведения. В связи с этим представляло интерес оценить влияние структуры матрицы, определяемое механизмом крейзинга и условиями деформирования исходного полимера, и влияние природы второго полимера на механические свойства смесей.

Прежде всего на механические свойства смесей оказывает влияние ориентация исходной полимерной матрицы, поскольку холодная вытяжка полимеров, деформированных в жидкых средах по механизму крейзинга, сопровождается переходом полимера в ориентированное состояние. На рис. 12а представлены кривые растяжения ПЭВП, предварительно деформированного в среде по механизму делокализованного крейзинга до различных степеней удлинения. Видно, что с увеличением степени вытяжки возрастают начальный модуль и предел текучести полимера и падает разрывное удлинение.

Аналогичное поведение прослеживается и для полимерных смесей на основе крейзованных полимеров [14, 22, 35, 36]. Как видно из соответствующих динамометрических кривых смесей на основе ПЭВП, деформированного до различных степеней удлинения (рис. 12б, 12в), с увеличением степени вытяжки начальный модуль и предел текучести возрастают, а разрывное удлинение падает. Это позволяет заключить, что механические свойства смесей на основе крейзованных полимеров в основном определяются свойствами исходных матриц.

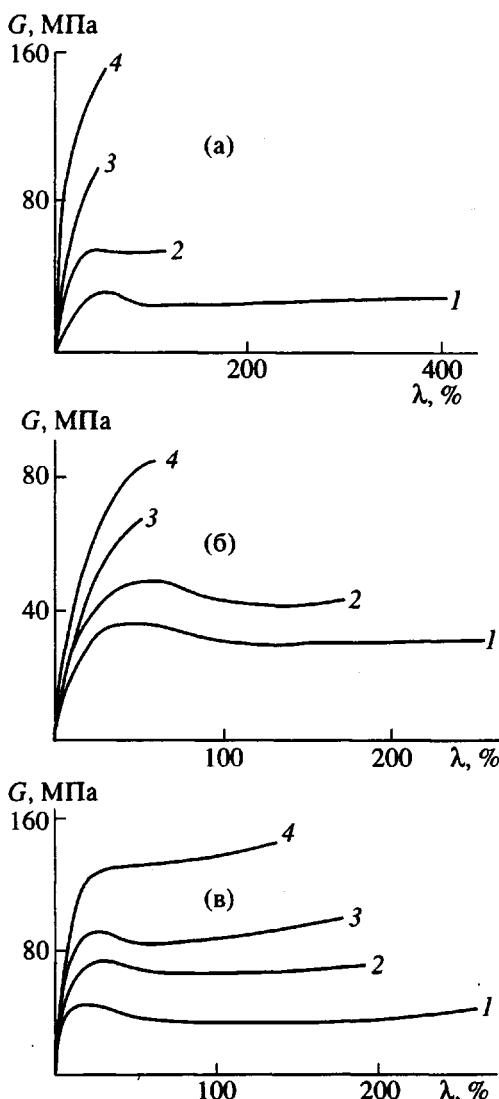


Рис. 12. Динамометрические кривые ПЭВП, деформированного в гептане (а), и смесей ПЭВП-ПБМА (б) и ПЭВП-ПММА (в) на основе ПЭВП, деформированного в гептане и в соответствующих мономерах до степени вытяжки 100 (1), 200 (2), 300 (3) и 400% (4).

Однако поведение смесей зависит не только от степени ориентации исходного полимера в матрице, но и от свойств вводимого полимера. Влияние второго полимера было изучено для смесей на основе полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга. На рис. 12б, 12в, представлены динамометрические кривые смесей ПЭВП с двумя полимерами – каучукоподобным при температуре испытания (ПБМА) и стеклообразным (ПММА).

Влияние ПБМА проявляется в снижении начального модуля и предела текучести по сравнению с этими характеристиками матрицы, что обусловлено введением в межкристаллитные области

ПЭВП каучукоподобного ПБМА ( $T_c = 20^\circ\text{C}$ ). Такое поведение неоднократно наблюдали при смешении ПЭВП с каучуками.

Рассмотрим далее, как изменяются механические свойства смесей, если в ПЭВП вводятся полимеры, находящиеся при температуре испытания в стеклообразном состоянии. Как видно из рис. 12в, на котором представлены динамометрические кривые смесей ПЭВП с ПММА, влияние второго полимера оказывается в увеличении модуля и предела текучести смеси по сравнению с исходной ориентированной матрицей ПЭВП. В то же время для смесей ПЭВП с ПММА сохраняется способность к значительным пластическим деформациям, что выражается в увеличении разрывных удлинений. Аналогичный рост разрывных удлинений наблюдается и для смеси ПЭВП с ПС. Ни ПС, ни ПММА сами по себе не способны к заметным деформациям и разрушаются при удлинениях 3–5%. Разрывные же удлинения смесей превышают аналогичные характеристики не только второго полимера, но и исходной матрицы ориентированного ПЭ. Такое влияние стеклообразного полимера в смесях на основе крейзованных полимеров необычно и проявляется только в смесях этого типа.

Для объяснения механизма высокой пластичности смесей ПЭВП со стеклообразными полимерами было высказано предположение [35], что высокодисперсная ажурная структура смесей на основе крейзованных полимеров, состоящая из двух непрерывных фаз, способна деформироваться благодаря эффекту изменения формы структурных элементов без заметной ориентации макромолекул. Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии, которые свидетельствуют об отсутствии заметной молекулярной ориентации ПС в его смеси с ПЭВП после растяжения. Поскольку механизм деформации материала, построенного из двух непрерывных фаз, определяется поведением более жесткого полимера с более высоким модулем упругости, а связь между фазами достаточно прочная, очевидно, что фаза ПЭВП будет “следовать” за деформируемой фазой ПС, т.е. также деформироваться по механизму изменения формы структурных элементов.

Если вводимый в ПЭВП полимер находится выше или вблизи  $T_c$ , его жесткость уже недостаточна для того, чтобы диктовать механизм деформации структуры ПЭВП путем изменения формы структурных элементов. В этом случае свой механизм деформации начинает “диктовать” опять-таки более жесткая фаза, которой теперь является система взаимосвязанных кристаллитов ПЭВП. Подобное поведение наблюдалось для смесей ПЭВП–ПС и ПЭВП–ПММА деформируемых при  $100^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре, близкой к их  $T_c$ . В таких условиях для смесей не проявляется эффект увеличения пластичности [35].

Рентгеноструктурное исследование смесей, деформированных при различных температурах показало [35], что молекулярная ориентация ПЭВП выше при вытяжке в области  $100^\circ\text{C}$ , чем при вытяжке вблизи  $20^\circ\text{C}$ . Этот результат кажется неожиданным, поскольку хорошо известно, что чем выше температура, при которой деформируют полимер, тем меньше при прочих равных условиях достигаемая степень ориентации полимера. Объяснение обнаруженного явления прямо связано с рассмотренным выше различием механизма деформации смесей, содержащих полимерный наполнитель в стеклообразном или каучукоподобном состоянии. Действительно, деформация пористого полимерного каркаса путем изменения формы структурных элементов при низкой температуре не должна приводить к значительной молекулярной ориентации полимера. В то же время растяжение смеси, содержащей каучукоподобный полимер, происходит таким образом, что каркас ПЭВП способен деформироваться путем ориентации полимера примерно так же, как и монолитный ПЭВП. Естественно, что при этом в первом случае достигается существенно меньшая ориентация ПЭВП, чем во втором, хотя в первом растяжение происходит при меньшей температуре.

В работах [15, 28] были сопоставлены механические свойства смесей полианилина на основе матриц различной природы, ПЭВП и ПЭТФ, полученных при вытяжке полимеров по двум механизмам крейзинга.

Вытяжку ПЭВП осуществляли по механизму делокализованного крейзинга, и каких-либо отличий механического поведения смесей ПЭВП–полианилин по сравнению с рассмотренными выше смесями ПЭВП с ПС и ПММА не наблюдали. Для этих смесей увеличивался начальный модуль и предел текучести, а также возрастали разрывные удлинения по сравнению с исходной матрицей ПЭВП, несмотря на то, что полианилин – хрупкий полимер с высоким модулем упругости, не способный к пластической деформации.

Исследование механических свойств смесей полианилина на основе ПЭТФ, деформированного по механизму классического крейзинга, показало, что наличие жесткоцепного полимера в матрицах этого типа также сопровождается значительным увеличением модуля упругости материала, однако увеличения пластичности смеси по сравнению с исходными полимерами не происходит. Более того, разрывная деформация смеси, содержащей ~40% полианилина не превышает 4%, что соответствует хрупкому разрушению полианилина. Это, очевидно, связано с особенностями смесей на основе полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга, когда присутствуют локальные области с высокой концентрацией хрупкого полианилина, как это представлено на рис. 8.

Итак, специфическая структура смесей на основе крейзованных полимеров определяет различие в механических свойствах смесей в зависимости от механизма крейзинга и природы второго полимера. Существуют некоторые особенности механического поведения полимерных смесей на основе полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, которые проявляются именно для смесей этого типа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение структуры и свойств полимерных смесей на основе крейзованных полимеров показало, что предлагаемый метод позволяет значительно расширить круг полимеров, пригодных для создания высокодисперсных смесей по типу взаимопроникающих сеток. В частности, получены смеси на основе кристаллических полимеров с высоким содержанием второго компонента и смеси с электропроводящими полимерами. Из-за низкой набухаемости в мономере кристаллические полимеры ранее не использовали для получения смесей типа взаимопроникающих полимерных сеток. Специфическая высокодисперсная пористая структура полимеров, деформированных по различным механизмам крейзинга, позволяет получать смеси с необычными взаимопроникающими структурами. Такие смеси близки по характеру фазового разделения взаимопроникающим полимерным сеткам и характеризуются высоким уровнем дисперсности компонентов. Отличительной особенностью структуры смесей на основе крейзованных полимеров является то, что один или оба компонента в смеси имеют регулируемую в широких пределах молекулярную ориентацию. Особенности структуры таких смесей приводят к необычным зависимостям механических, электрических и сорбционных свойств от их состава. Эти зависимости носят неаддитивный характер и демонстрируют уникальные свойства смесей на основе полимерных матриц, подвергнутых крейзингу в жидких средах. И наконец, состав, структуру и свойства смесей можно регулировать, изменения механизм крейзинга и условия деформирования исходного полимера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1, 2.
2. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984.
4. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 12. С. 2086.
5. Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by Klempner D., Frisch K.C. Lancaster Basel: Technomic Publishing Co., 1991. Р. 53.
6. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
7. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers, Amsterdam: Elsevier, 1995.
8. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 913.
9. Kramer E.J. // Developments in Polymer Fracture / Ed. by Andrews E.H. London: Appl. Sci., 1979. Ch. 3. P. 55.
10. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколоша Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
11. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
12. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1992. V. 91/92. P. 1.
13. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.
14. Лопатина Л.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.
15. Сайфуллина С.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996.
16. Ярышева Л.М., Сайфуллина С.А., Розова Е.А., Сизов А.И., Булычев Б.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 363.
17. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1172.
18. Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
19. Трилор Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973. С. 238.
20. Волынский А.Л., Уколоша Е.М., Ярышева Л.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 859.
21. Ермушева С.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1179.
22. Семерикова И.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988.
23. Widmaier J.M., Sperling L.H. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 2. P. 625.
24. Donatelli A.A., Sperling L.H., Thomas D.A. // Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 5. P. 1189.
25. Leising G. // Polym. Commun. 1987. V. 25. № 7. P. 201.
26. Liang W., Martin C.R. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 26. P. 9666.
27. Cai Z., Martin C.R. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 11. P. 4138.
28. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. (в печати).

29. Лопатина Л.И., Аржаков М.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 823.
30. Волынский А.Л., Барвинский И.А., Лопатина Л.И., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1382.
31. Каргин В.А., Гатовская Т.В. // Физ. химия. 1955. Т. 29. № 5. С. 889.
32. Перецов А.В. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1981. Вып. 13. С. 35.
33. Траскин В.Ю. // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1981. Вып. 13. С. 81.
34. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 414.
35. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Занегин В.Д., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 831.
36. Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 29. № 2. С. 398.

## Polymer–Polymer Blends Based on Crazed Polymers

L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—A method for the development of polymer–polymer blends based on crazed polymer matrices prepared by classical and delocalized crazing is considered. General features of formation of the structure of such blends and specific features of their sorption, mechanical, and electrical properties are discussed. The above polymer–polymer blends are similar to interpenetrating polymer networks and are characterized by microphase separation into two continuous phases with a high level of dispersion of the components. A distinctive property of the blends based on solvent-crazed polymers concerns the molecular orientation of components and the possible development of anisometric structures with different distributions of the components in the volume of polymer samples. Varying the mode of solvent crazing and the conditions of tensile drawing of the initial polymer allows one to control the composition, structure, and properties of the polymer–polymer blends.