

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ<sup>1</sup>

© 2002 г. А. Л. Волынский, О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева,  
Н. Ф. Бакеев

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

Обобщены литературные данные по механизму структурных перестроек твердых полимеров (пленок и волокон) при их крейзинге в жидких средах. Имеющийся экспериментальный материал позволяет рассматривать крейзинг как особый вид самопроизвольного диспергирования полимера на мельчайшие агрегаты диспергированных макромолекул при совместном воздействии механического напряжения и активной жидкой среды и как метод коллоидного диспергирования в полимере низкомолекулярных веществ. Показано, что крейзинг открывает пути получения разнообразных нанокомпозитов на основе широкого круга стеклообразных и кристаллических полимеров, содержащих целевые добавки практически любых низкомолекулярных соединений. Обсуждаются некоторые аспекты практического использования крейзинга в жидких средах как метода модификации полимерных пленок и волокон.

### ВВЕДЕНИЕ

Крейзинг полимеров в жидких средах – это один из видов неупругой пластической деформации твердых полимеров [1]. Такая деформация представляет собой своеобразное проявление эффекта Ребиндера в полимерах [2] и приводит к диспергированию твердого полимера на мельчайшие агрегаты ориентированных макромолекул (фибриллы), разделенные микропустотами примерно такого же размера. Важно отметить, что размеры фибрилл и разделяющих их микропустот составляют ~1–100 нм, т.е., соответствуют размерам фаз, характерным для нанокомпозитов. Создание стабильной фибрillярно-пористой структуры при крейзинге возможно только в том случае, если возникающие микропоры заполнены окружающей жидкой средой, в которой проводят деформацию полимера. В результате и полимер и термодинамически несовместимое с ним низкомолекулярное ве-

щество не только оказываются диспергированными до нанометрического уровня, но и образуют высокодисперсную и очень однородную смесь.

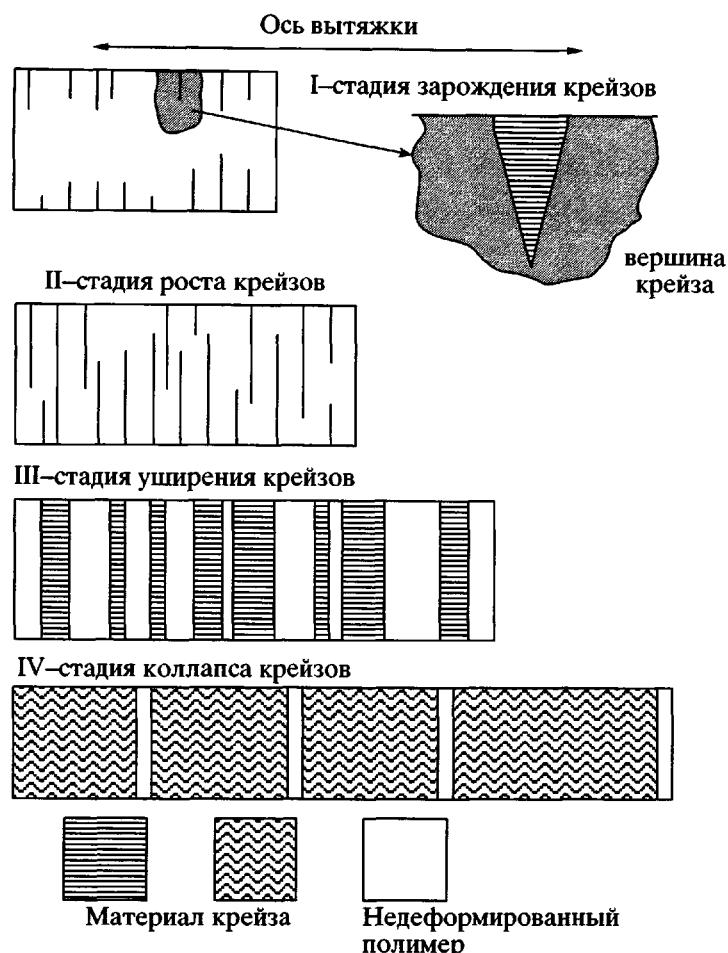
В этой связи мы последовательно рассмотрим некоторые вопросы создания пористой структуры путем крейзинга полимеров в жидких средах и возможности введения различного рода низкомолекулярных веществ в структуру полимера, а также целый ряд специфических явлений, обусловленный взаимодействием введенного низкомолекулярного вещества с материалом пористой полимерной матрицы. Значительная часть обзора посвящена рассмотрению структуры и свойств низкомолекулярных соединений, включенных в пористую структуру крейзованных полимеров, а также некоторым прикладным аспектам использования крейзинга полимеров в жидких средах.

### ОСОБЕННОСТИ ПРИДАНИЯ ПОРИСТОСТИ ПОЛИМЕРАМ ПУТЕМ ИХ КРЕЙЗИНГА В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Как было отмечено выше, неупругая деформация полимеров в физически активных жидких средах протекает по механизму крейзинга [1]. Физически активные жидкости не вызывают объемного набухания (растворения) полимера, но должны его

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33459a), фонда Университеты России (проект 015060206) и фонда NWO (The Netherlands).

E-mail: volynskii@mail.ru (Волынский Александр Львович).



**Рис. 1.** Схематическое изображение отдельных стадий крейзинга полимера: I – инициирование крейзов, II – рост крейзов, III – уширение крейзов, IV – коллапс структуры крейза.

хорошо смачивать, т.е. эффективно понижать поверхностную энергию полимера. Такие жидкости получили название адсорбционно-активных сред (AAC) [3]. Приложении растягивающей нагрузки к образцу в присутствии AAC в полимере возникают и развиваются особые зоны пластически деформированного пористого фибрillизованного материала, так называемые крейзы. Благодаря наличию ярко выраженной границы между недеформированным полимером и возникшими крейзами весь процесс можно легко регистрировать и изучать с помощью прямых микроскопических наблюдений [1]. Проведение широкого круга микроскопических исследований позволило [4] выявить многостадийность процесса крейзинга и установить его взаимосвязь с механическим откликом деформируемого полимера.

На рис. 1 схематически представлена общая картина развития крейзинга в полимере в присутствии жидкой среды. Хорошо видно, что на первых этапах растяжения полимера на поверхности

полимера зарождается определенное количество крейзов (стадия зарождения крейзов).

При дальнейшем растяжении зародившиеся крейзы растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, сохраняя практически постоянную и очень небольшую (доли микрона) ширину (стадия роста крейзов). Процесс продолжается до тех пор, пока отдельные растущие крейзы или их ансамбль не пересекут поперечное сечение образца. Затем начинается следующая стадия крейзинга, когда проросшие через все сечение полимера крейзы увеличивают свои размеры в направлении оси растяжения (стадия уширения крейзов). Очевидно, что именно на этой стадии и происходит основное превращение полимера в ориентированное (фибрillизованное) нанопористое состояние.

При крейзинге полимера в AAC существует еще одна стадия: когда значительная часть полимера переходит в ориентированное фибрillизованное состояние, начинается коллапс пористой структуры [5]. Для этой стадии характерно замет-

ное сужение поперечного сечения деформируемого образца, сопровождающееся уменьшением его пористости [6], среднего размера пор [7] и удельной поверхности [1]. Механизм процесса коллапса подробно описан в работе [8], в которой показано, что данная стадия зависит от величины естественной вытяжки полимера, а также от свойств ААС и геометрии деформируемого образца.

На всех рассмотренных стадиях крейзинга в деформируемом полимере происходит развитие и эволюция микроскопической пористости. Более подробно этот процесс был рассмотрен в работе [9], а здесь приведем лишь типичную зависимость пористости от степени вытяжки полимера (рис. 2). Как следует из рис. 2, на первых этапах растяжения происходит общее увеличение пористости, связанное с зарождением и ростом крейзов. Однако при достаточно больших степенях вытяжки начинается отмеченный выше коллапс пористой структуры полимера, что приводит к уменьшению общей пористости. Как следствие, зависимость пористости от степени вытяжки проходит через максимум.

### СВОЙСТВА СИСТЕМ КРЕЙЗОВАННАЯ ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА-ЖИДКИЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОМПОНЕНТ

Таким образом, простейшим путем (растяжением полимера в ААС) удается получить высокодисперсную полимерную матрицу, поры которой заполнены окружающей жидкостью. Если такой образец извлечь из ААС и позволить низкомолекулярной жидкости испаряться из объема крейзов (при этом образец находится или в свободном состоянии или в изометрических условиях), можно наблюдать целый комплекс весьма важных явлений, связанных с коагуляцией высокодисперсного фибрillизованного материала крейзов [10–13]. Необходимо отметить, что в данном случае испарение даже достаточно летучих жидкостей весьма замедленно из-за особенностей структуры крейзованного материала. Процесс удаления низкомолекулярного компонента в таких условиях растягивается на недели [14]. Особенно эти явления характерны для высоких степеней удлинения полимера в ААС, когда имеет место коллапс пористой структуры крейзов. В результате коллапса часть жидкости весьма эффективно “капсулируется” в структуре полимера. Как следствие, жидкий низкомолекулярный компонент все время присутствует внутри полимера, что придает материалу весьма необычные механические свойства [14].

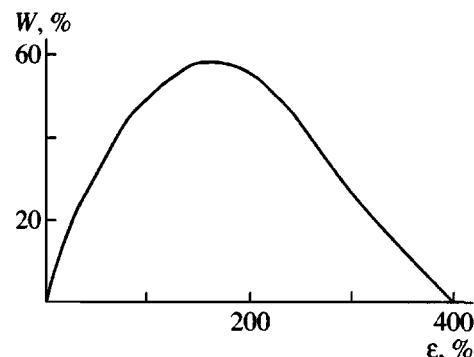


Рис. 2. Зависимость пористости, развивающейся при растяжении ПЭТФ в ААС, от степени его вытяжки.

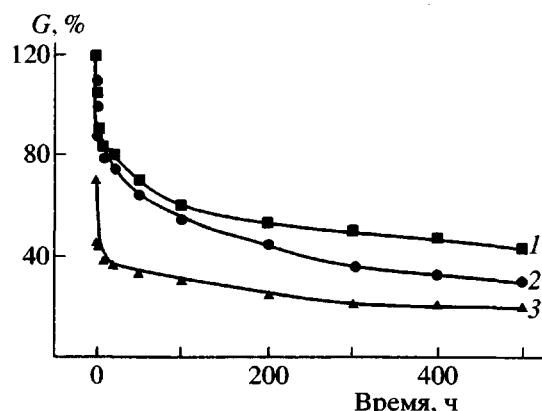


Рис. 3. Потеря массы образцов ПЭТФ, содержащих глицерин во времени (вытяжка исходных ПЭТФ пленок в 25%-ном растворе спирта в глицерине). Степень вытяжки образцов 100 (1), 200 (2) и 300% (3).

Еще более интересное поведение указанных систем наблюдается в том случае, когда в крейзованный полимер вводится вязкая нелетучая жидкость [15, 16]. На рис. 3 представлены кривые потери массы образцов ПЭТФ, в которые путем крейзинга была введена нелетучая жидкость (глицерин). Как видно, в этом случае процесс коллапса структуры крейзов и сопровождающее его явление синерезиса растягиваются на многие месяцы или даже годы. Скорость данного процесса зависит, в частности, от природы жидкой среды и полимера, геометрии образца и условий его деформирования. Важно отметить, что в рассматриваемом случае мы имеем дело с высокодисперсными смесями полимера и несовместимой низкомолекулярной жидкости. Именно вследствие этой несовместимости и происходит фазовое разделение в таких системах. Замедленность процессов объясняется тем обстоятельством, что диаметр

микропустот в структуре полимера столь мал, что он оказывается соизмеримым с молекулярными размерами введенной низкомолекулярной жидкости. В результате часть нелетучего низкомолекулярного компонента, захваченного в структуру полимера при крейзинге, остается в ней неопределенное долгое время. Фактически это означает, что крейзинг полимера можно рассматривать как особый вид микрокапсулирования низкомолекулярных жидкостей в полимерных пленках и волокнах. Отметим, что "капсулирование" жидкого низкомолекулярного компонента в не совместимой с ним полимерной матрице является важнейшей научной и прикладной задачей [17].

### ПУТИ ПОЛУЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Важной особенностью крейзинга является эффективное заполнение возникающих микропустот в структуре растущего крейза окружающей жидкой средой. В свою очередь при заполнении нанопористой структуры крейза низкомолекулярным компонентом происходит его диспергирование до коллоидных размеров. В результате путем крейзинга удается взаимно диспергировать и очень однородно смешивать полимер с несовместимым низко- или высокомолекулярным компонентом. Поскольку размеры фибрилл и разделяющих их микропустот составляют  $\sim 1\text{--}100$  нм, они соответствуют размерам фаз, характерным для нанокомпозитов. В связи с изложенным выше и принимая во внимание специфическую фибрillярно-пористую структуру крейзованного полимера, полимерные смеси на основе такого рода микропористых полимерных матриц с низкомолекулярными веществами могут быть с полным основанием выделены в особый класс нанокомпозитов.

Итак, крейзинг позволяет растяжением полимера в соответствующей жидкой среде "доставить" в объем полимера и диспергировать до коллоидных размеров термодинамически несовместимое с ним низкомолекулярное вещество.

Отметим, что путем крейзинга можно вводить в структуру полимера практически любые низкомолекулярные вещества. Необходимым условием для этого является проведение вытяжки полимера в присутствии жидкости, являющейся целевой добавкой (низкая температура плавления низкомолекулярного компонента), или в растворе ААС, содержащем целевой низкомолекулярный компонент. В первом случае само низкомолекулярное соединение служит ААС при повышенной температуре (но,

очевидно, не выше температуры стеклования или плавления деформируемого полимера). В результате вытяжка полимера в расплаве этого вещества происходит по механизму крейзинга, и его пористая структура оказывается заполненной веществом. Последующее охлаждение позволяет закристаллизовать низкомолекулярный компонент *in situ* и получить полимерный нанокомпозит, в котором низкомолекулярный компонент закристаллизован в высокодисперсном состоянии.

Во втором случае в объем крейзов вводится растворенное в ААС вещество. Последующее испарение летучего компонента также приводит к кристаллизации *in situ* растворенного вещества в порах полимера. Очевидно, в объем крейза можно ввести низкомолекулярные вещества практически с любой температурой плавления [18, 19].

Оба указанных способа предусматривают непосредственное введение низкомолекулярных веществ в объем крейзов, в связи с чем в дальнейшем этот способ мы будем называть *прямым способом введения*.

Очевидно, что существует множество веществ, которые невозможно ввести в крейзуемый полимер путем крейзинга. К таким веществам, например, относятся металлы, многие их соли, окислы и другие вещества неорганической природы. В данном случае смеси полимер-низкомолекулярное вещество получают путем проведения соответствующей химической реакции прекурсоров непосредственно в пористой структуре крейзов (*in situ* реакция). В дальнейшем мы будем называть такой способ получения нанокомпозитов *непрямым методом* введения низкомолекулярных веществ в структуру крейзов.

#### *Прямой метод получения высокодисперсных смесей путем крейзинга полимеров в жидких средах*

Первые исследования по введению низкоплавкого вещества в полимер путем крейзинга было выполнено на примере системы аморфный ПЭТФ-н-октадекан (ОД) ( $T_{\text{пл}} = 28^\circ\text{C}$ ) [20]. Образец полимера растягивали в среде жидкого ОД при  $50^\circ\text{C}$  и охлаждали в зажимах растягивающего устройства. В результате этой процедуры ОД, являющийся эффективной ААС, заполняет пористую структуру крейзов, а затем при охлаждении кристаллизуется в полимерной матрице. Таким простым способом удается получить нанокомпозиты с содержанием низкомолекулярного компонента до 50 мас. % и более. Количество введенного низкомолекулярного компонента будет определяться величиной пористости и зависеть от эволюции

пористой структуры полимера в процессе его растяжения в ААС (рис. 1). Независимо от степени вытяжки полимера в ААС, низкомолекулярный компонент оказывается диспергированным на мельчайшие агрегаты, соизмеримые с размерами пор в структуре крейзов (десятки-сотни ангстрем). Получение указанных нанокомпозитов не только открывает возможности создания нового класса перспективных материалов на их основе, но и дает возможность исследования свойств вещества, находящегося в высокодисперсном коллоидном состоянии. Рассмотрим некоторые результаты таких исследований.

**Особенности фазовых переходов низкомолекулярных веществ в объеме крейзов.** Метод ДСК позволяет получать информацию о состоянии низкомолекулярного вещества в узких порах. На рис. 4 представлены типичные калориметрические кривые кристаллизации ОД в свободном состоянии и в пористой структуре ПЭТФ. Как следует из кривых ДСК, в свободном состоянии углеводород кристаллизуется при 24°C, что проявляется в виде несимметричного экзотермического пика. Последнее обстоятельство обусловлено, видимо, известным для предельных углеводородов переходом в области плавления от ромбической к гексагональной упаковке [21]. В то же время, для ОД, находящегося в полимерной матрице, обнаруживаются не известные ранее особенности в теплофизических свойствах. Как видно на рис. 4 (кривая б), кристаллизация проходит как бы в два этапа. Сначала наблюдается переход, совпадающий по температуре с соответствующим переходом в свободном ОД, а затем появляется экзотермический пик при температуре на 6–8°C ниже температуры плавления свободного ОД. Хорошо видно, что основной вклад (~80%) в теплоту кристаллизации вносит широкий низкотемпературный пик.

Причины указанных различий в значительной степени удается выяснить, изучая процесс отмычки ОД из пористой структуры ПЭТФ. На рис. 5 представлена зависимость относительного изменения массы образца ПЭТФ, содержащего ОД, от продолжительности его отмычки *n*-гексаном. Хорошо видно, что большая часть введенного ОД действительно отмывается, однако значительное его количество остается внутри полимера. На рис. 6 представлены калориметрические кривые кристаллизации образцов ПЭТФ, подвергнутых отмывке в *n*-гексане в течение различного времени. Видно, что в первую очередь отмывается та часть введенного ОД, температура кристаллизации которого совпадает с температурой кристаллизации свободного ОД (рис. 6, кривые 1, 2). Дальнейшая отмывка способствует постепенному удалению из

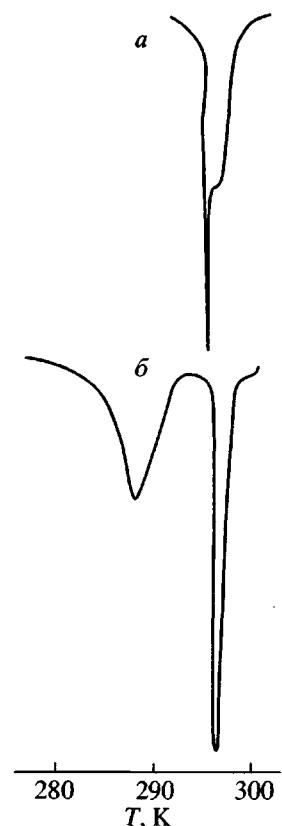


Рис. 4. Данные ДСК кристаллизации ОД (а) и ОД, введенного в крейзы ПЭТФ (б). Степень вытяжки ПЭТФ в ОД 50%.

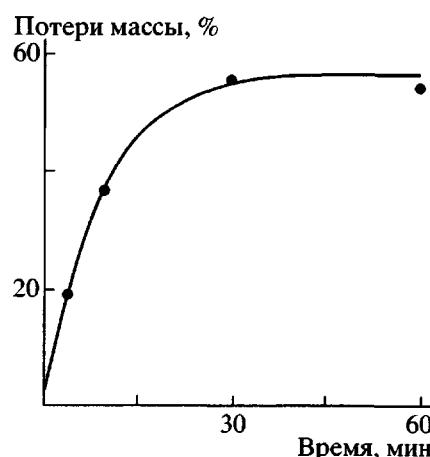


Рис. 5. Зависимость потери массы образца ПЭТФ, содержащего ОД, введенный путем крейзинга, от продолжительности отмычки его *n*-гексаном.

полимера части ОД, ответственного за низкотемпературный широкий пик кристаллизации (кривые 2–7). Хотя длительная отмывка и приводит к полному исчезновению температурных переходов в системе ПЭТФ–ОД, а также к исчезнове-

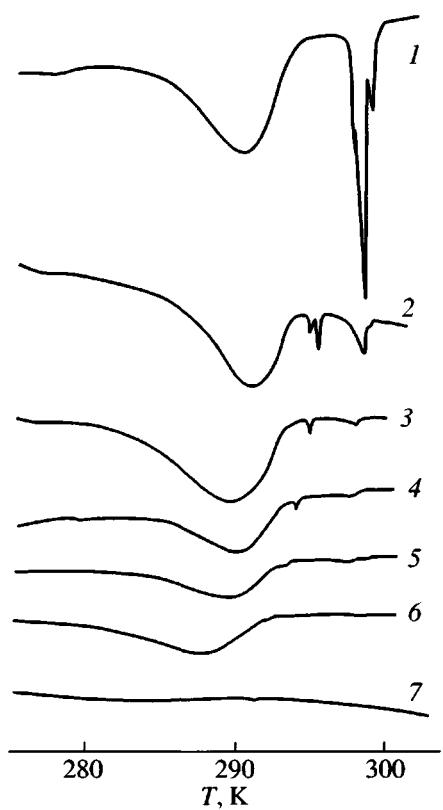


Рис. 6. Термограммы ДСК образцов ПЭТФ, содержащих ОД, полученные после отмычки образцов в *n*-гексане в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6) и 60 мин (7).

нию соответствующих рефлексов ОД на рентгенограммах, значительная доля углеводорода остается в полимере (рис. 5).

Очевидно, что высокотемпературный кристаллизационный пик связан с небольшим количеством ОД, находящимся на поверхности образца в макроскопических неровностях его рельефа или в крупных порах. Естественно, что по теплофизическим свойствам эта часть ОД практически не отличается от свободного ОД (ср. рис. 4, а и 6). Широкий низкотемпературный пик кристаллизации связан, очевидно, с той частью ОД, которая находится в пористой структуре крейзов. Снижение температуры кристаллизации обусловлено изменениями температуры перехода в зависимости от размера образующегося зародыша кристаллизации. Согласно формальной теории зародышеобразования, чем меньше размер зародыша или протяженность участка новой фазы, тем ниже температура его кристаллизации. По величине переохлаждения можно оценить размер характеристического зародыша при кристаллизации ОД в свободном состоянии. Эта величина, вычис-

ленная из данных ДСК, составляет  $\sim 165 \text{ \AA}$ , т.е. соизмерима с размерами пор в крейзах.

Таким образом, размер зародыша значительно превышает средний эффективный размер большей части пор в структуре ПЭТФ, деформированного в ААС. Размеры кристаллизующейся фазы ограничены стенками пор, и протяженность ее оказывается меньше, чем размер зародыша в свободном ОД. В результате этого заметно снижается температура кристаллизации вещества, диспергированного до столь малых агрегатов. Распределение пор по размерам в крейзованном полимере является достаточно широким и, следовательно, низкотемпературный пик кристаллизации оказывается весьма растянутым по температурной шкале. Это обстоятельство позволило использовать обнаруженное явление для оценки распределения пор по размерам, характерного для полимера, деформированного в данной ААС. Методика такого расчета приведена в работе [20]. Результаты расчета представлены на рис. 7 в виде распределений пор по размерам для образцов ПЭТФ, растянутых в ОД на 50 и 400%. Хорошо видно, что увеличение степени вытяжки полимера приводит к заметному уменьшению эффективного радиуса пор, определенного по величине снижения температуры кристаллизации. Этот результат соответствует рассмотренным выше представлениям об эволюции пористой структуры полимера в процессе его деформации в ААС (рис. 2 и 3).

Однако полученные кривые распределения не могут, очевидно, в полной мере описать пористую структуру полимера. Как следует из рис. 5 и 6, после исчезновения теплофизических переходов и рентгеновских рефлексов в результате отмычки в образцах остается значительное количество ОД. В работе [20] показано, что доля неотмываемого ОД растет с увеличением степени растяжения и достигает весьма значительных величин ( $\sim 25$  мас. %). Представленные данные свидетельствуют о том, что в полимере, деформированном в ААС до высоких степеней вытяжки, имеется значительное количество внутренних микропустот, недоступных для растворителя, в результате чего введенное низкомолекулярное вещество не может быть полностью извлечено из полимера путем его экстракции. Подобная структура возникает в результате коллапса крейзов таким образом, как это представлено на рис. 1. В то же время, указанные замкнутые микропустоты оказываются столь малого размера, что находящийся в них ОД не может образовать протяженную кристаллическую фазу, в результате чего на ДСК-термограммах не регистрируются его фазовые переходы. На соот-

ветствующих рентгенограммах также отсутствуют рентгеновские рефлексы, характерные для кристаллической структуры ОД. Другими словами, часть низкомолекулярного компонента находится в порах столь малого размера, что образование протяженной кристаллической фазы становится невозможным. Возникает интересная возможность оценить размер структурного агрегата молекул, ниже которого к нему не применимо термодинамическое понятие "фаза". В случае ОД, как следует из рис. 7, этот размер равен  $\sim 25 \text{ \AA}$ .

Таким образом, введение в полимер, деформированный в ААС, низкомолекулярных органических соединений позволяет получить дополнительные данные о его пористой структуре. Поскольку низкомолекулярный компонент диспергируется на мельчайшие агрегаты (десятки ангстрем), возникает экспериментальная возможность исследования особенностей фазовых переходов в высокодисперсных системах.

В дальнейших исследованиях было показано, что рассмотренные выше особенности фазовых переходов низкомолекулярных веществ в крейзовых полимерных матрицах носят общий характер. Эти особенности (расширение фазовых переходов и сдвиг в низкотемпературную область) наблюдаются для самых разных низкомолекулярных соединений (углеводородов, жирных кислот и спиртов) и самых разных крейзованных полимеров (ПЭТФ, ПЭВП, ПП, ПА, ПТФЭ, ПММА, ПВХ) [22–28]. Очевидно, что такого рода общность указанных явлений обусловлена особенностями фибрillлярно-пористой структуры крейзов. Следует отметить, что указанные особенности наблюдаются для полимеров, подвергнутых как классическому, так и делокализованному крейзингу [1]. Это связано с тем, что в данном случае решающее значение имеет не морфология пористой структуры полимера, а эффективные размеры пор. Характерные размеры пор для обоих видов крейзинга находятся в пределах 10–200  $\text{\AA}$ , т.е. в области типичных коллоидных размеров, что и определяет основные закономерности фазовых переходов низкомолекулярных веществ в таких системах.

Указанные особенности теплофизического поведения низкомолекулярных веществ в структуре крейзов не являются единственными. Для веществ, способных претерпевать полиморфные переходы, кристаллизация в узких порах имеет свои особенности. Так, в работах [25, 27] методом ДСК был исследован фазовый состав низкомолекулярных соединений, введенных в пористые полимерные матрицы. На рис. 8 представлены кривые ДСК нормального углеводорода генэйкозана (ГЭ) в свободном состоянии и в крейзах различ-

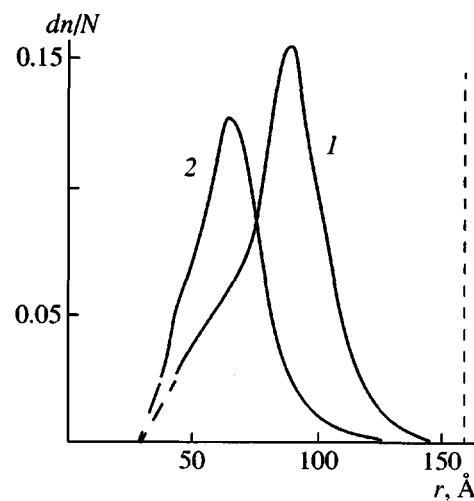


Рис. 7. Кривые распределения пор по размерам в структуре образцов ПЭТФ, деформированных в ОД на 50% (1) и 400% (2). Экстраполяция кривой на ось абсцисс дает размер критического зародыша кристаллизации ОД в свободном состоянии.

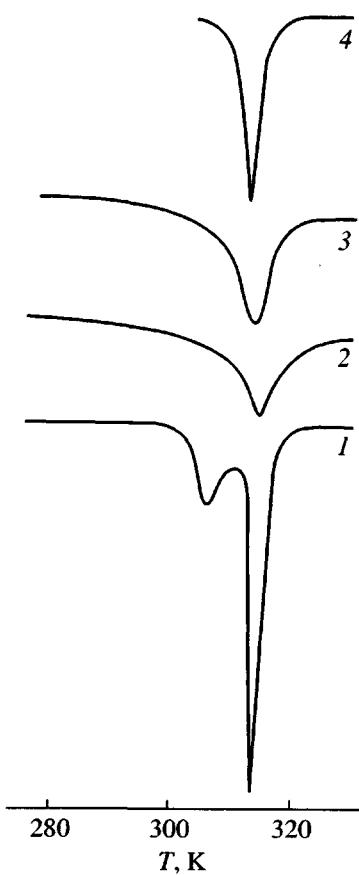


Рис. 8. Кривые ДСК плавления ГЭ в свободном состоянии (1) и в крейзованных образцах ПЭВП (2), ПА-6 (3) и ПЭТФ (4).

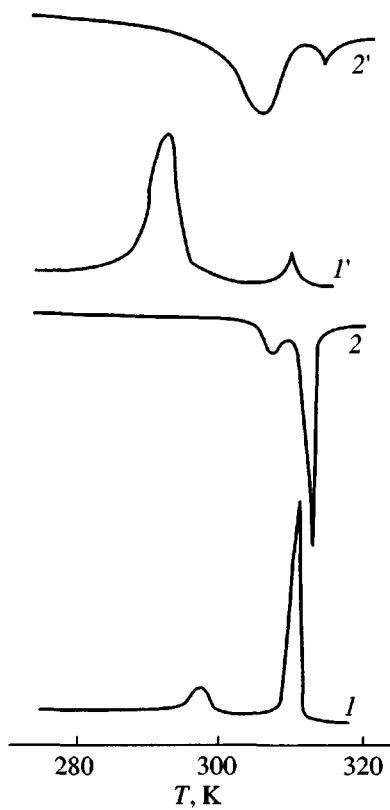


Рис. 9. Кривые ДСК кристаллизации (1, 1') и плавления (2, 2') ТДК в свободном состоянии (1, 2) и в крейзах ПЭТФ (1', 2').

ных полимерных матриц. Появление двух пиков на кривой ДСК (кривая 1) относится к полиморфному переходу ГЭ в свободном состоянии из R- в A-модификацию. На кривых 2–4 виден только один широкий высокотемпературный пик, относящийся к процессу плавления ГЭ в полимере. Следовательно, можно сделать вывод о том, что ГЭ в крейзах различных полимерных матриц существует только в одной высокотемпературной R-модификации. Подобные результаты, подтверждающие существование высокотемпературной модификации низкомолекулярного соединения в крейзах, также были получены для тридекановой кислоты (ТДК) и цетилового спирта (ЦС) [25, 27]. Во всех случаях введенное в пористую структуру полимера вещество находится в высокотемпературной модификации, которая является нестабильной для того же вещества в свободном состоянии.

Высокая стабильность модификаций низкомолекулярных соединений, нестабильных в свободном состоянии, можно объяснить, принимая во внимание высокую степень дисперсности микропористых структур. В микропорах все полиморфные превращения могут протекать только в том температурном интервале, где радиус критического за-

родыша низкотемпературной фазы меньше или равен радиусу поры. Если температура, при которой выполняется это условие, не попадает в температурный интервал, где скорость образования новой фазы достаточно высока, полиморфных превращений не происходит, и образуется только высокотемпературная полиморфная модификация низкомолекулярного соединения.

Как было показано выше, низкомолекулярные соединения, закристаллизованные в микропорах крейзованных ориентированных полимерных матриц, находятся в высокодисперсном состоянии. Следовательно, анализ их фазовых переходов необходимо проводить, используя поверхностную компоненту термодинамических потенциалов (свободной энергии, энталпии, энтропии). Представим термодинамические потенциалы низкомолекулярного соединения как сумму объемных и поверхностных компонент. Затем, учитывая, что величина удельной поверхности системы не меняется при полиморфном превращении низкомолекулярного соединения в полимерных микропорах, можно получить уравнения, описывающие изменения удельных поверхностных компонент термодинамических потенциалов на границе полимер–низкомолекулярное вещество и зависимости термодинамических параметров процесса плавления низкомолекулярного соединения от величины критического зародыша (размера ограничивающих пор).

Необходимо отметить, что не только процесс плавления низкомолекулярного вещества, но и его кристаллизация в пористой полимерной структуре зависит от размера пор полимерной матрицы. Этот факт был убедительно доказан при изучении процессов плавления и кристаллизации ТДК в крейзах ПЭТФ методом ДСК (рис. 9). Кристаллизация низкомолекулярного вещества в полимерных микропорах протекает при температурах, когда радиус критического зародыша становится равным радиусу поры.

В этом случае также существует возможность оценки размеров критического зародыша при использовании экспериментально определяемых термодинамических параметров фазовых переходов низкомолекулярного вещества в полимерных матрицах и в свободном состоянии.

Для проверки применимости данного термодинамического подхода к описанию фазовых переходов низкомолекулярного вещества в пористой структуре полимерных матриц были определены параметры крейзованной структуры (т.е. размеры пор и фибрилл) методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Сравнение полученных ре-

зультатов с данными ДСК [28, 29] представлено в табл. 1. Видна хорошая корреляция между величинами, полученными различными методами, что является убедительным доказательством применимости термодинамического анализа для описания фазовых переходов низкомолекулярного вещества в крейзах полимеров.

Итак, включение низкомолекулярных веществ в пористую структуру крейзованных полимеров переводит их в высокодисперсное состояние. Переход низкомолекулярных веществ в высокодисперсное состояние заметно изменяет характер фазовых переходов в таких системах. Анализ фазовых переходов низкомолекулярных веществ в полимерных матрицах и в свободном состоянии показывает сильнейшее влияние пористой структуры полимера на их теплофизическое поведение и позволяет получить информацию как о структуре пор в объеме крейзов, так и о состоянии низкомолекулярного компонента в узких порах.

**Ориентационные эффекты при кристаллизации низкомолекулярных веществ в объеме крейзов.** Рассмотренные выше особенности теплофизических свойств низкомолекулярных соединений, введенных в структуру крейзов, обусловлены особенностями их кристаллизации в узких (1–30 нм) порах. Столь малые размеры пор – не единственная особенность структуры крейзов. Очень важным является приблизительно параллельное расположение фибрилл вдоль оси вытяжки в структуре крейза (рис. 1). Это означает, что узкие асимметричные поры, разделяющие отдельные фибриллы, также оказываются взаимно ориентированными относительно оси растяжения полимера. Ярко выраженная асимметрия структуры крейза долж-

**Таблица 1.** Параметры пористой структуры крейзованных полимеров

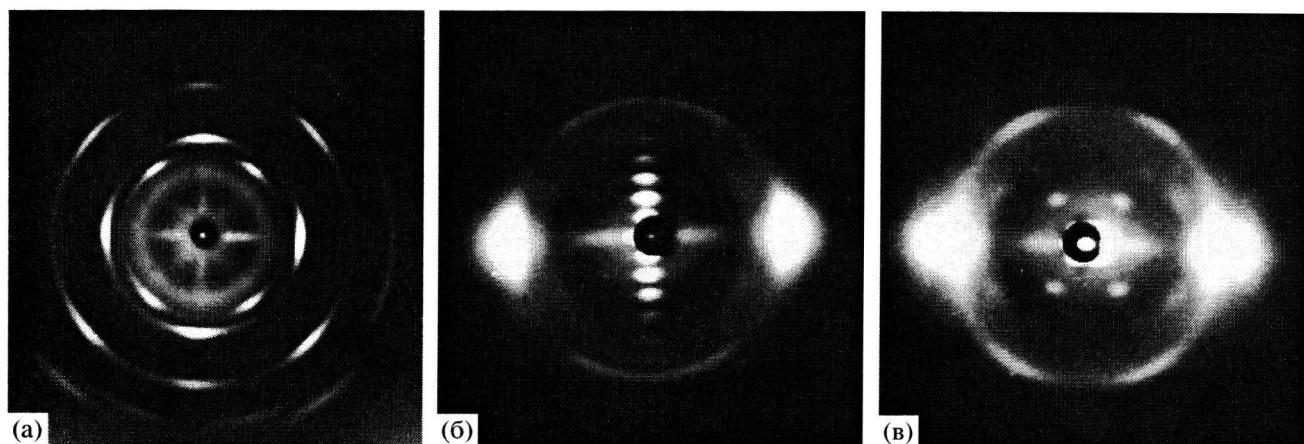
Система	Диаметр фибрилл, нм	Диаметр пор, нм
ПЭТФ-ГЭ	8.0	6.0/6.5
ПЭТФ-ТДК	10.5	7.0/5.0
ПК-ТДК	29.0	7.0/5.0
ПА-6-ЦС	8.3	4.6/7.0

Примечание. В числителе – по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, в знаменателе – по данным ДСК.

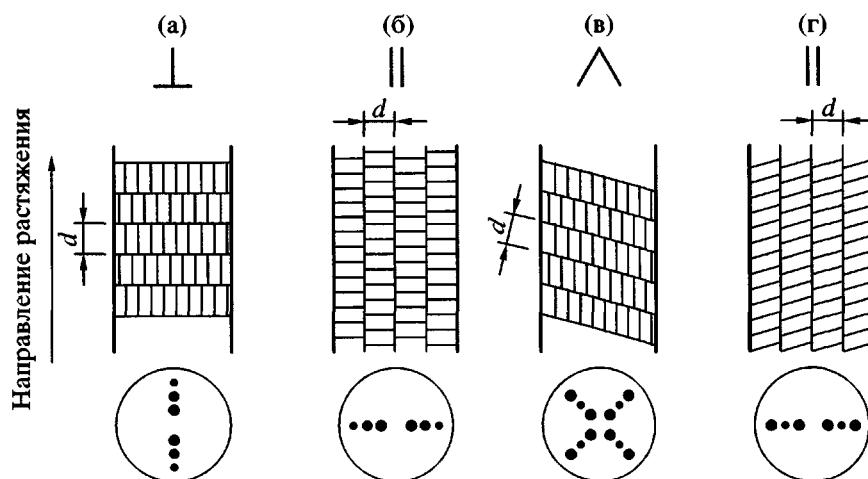
на оказывать влияние и на процесс кристаллизации низкомолекулярного вещества в их объеме.

Это влияние было обнаружено и изучено при рентгеноструктурном исследовании различных систем крейзованный полимер–низкомолекулярный наполнитель [18, 19, 29]. Оказалось, что независимо от используемого полимера и природы вводимого кристаллизующегося вещества во всех случаях низкомолекулярное вещество кристаллизуется с образованием высокоупорядоченных текстур. Рисунок 10 иллюстрирует это явление на примере ПЭТФ, содержащего низкомолекулярные вещества различной природы. Хорошо видно, что во всех случаях они кристаллизуются с образованием высокоупорядоченных текстур, и их рентгенограммы напоминают рентгенограммы, характерные для монокристаллов.

Описываемое явление носит общий характер и наблюдается при использовании в качестве крейзованных матриц как кристаллизующихся (ПЭТФ, ПК), так и аморфных полимеров (атактический



**Рис. 10.** Рентгенограммы крейзованных образцов ПЭТФ, содержащих КI (а) и ОД (б) и крейзованного образца ПК, содержащего ТДК (в).



**Рис. 11.** Слоевая ориентация ГЭ, ЦС (а, б) и карбоновых кислот (г, д) в порах полимерных матриц и расположение соответствующих рефлексов на рентгенограммах.

ПММА) [18, 19]. Все описываемые особенности сохраняются при введении в крейзовые полимерные матрицы как ионных, так и молекулярных кристаллов.

Хотя ориентация низкомолекулярных веществ в структуре крейзов наблюдается во всех случаях, вид ориентации зависит от природы пары полимер–низкомолекулярное вещество. В работах [22–29] было исследовано большое количество нанокомпозитов на примере ряда крейзовых полимеров и диспергированных в них длинноцепочечных жирных спиртов, углеводородов и кислот. Такие соединения кристаллизуются с образованием упорядоченных слоев, что облегчает интерпретацию получаемых рентгенограмм. Анализ рентгенограмм показал, что набор точечных рефлексов, расположенных на меридиане, экваторе или диагонали, можно отнести к рассеянию рентгеновских лучей от ориентированных слоевых плоскостей [27]. Схематический характер упаковки асимметричных молекул в ориентированных порах крейзов и соответствующие им рентгенографические рефлексы представлены на рис. 11.

Нормальная и параллельная ориентации слоевых плоскостей низкомолекулярных веществ относительно направления растяжения полимера обозначены как  $\perp$  и  $\parallel$  соответственно. Наклонный порядок слоевых плоскостей  $n$ -карбоновых кислот обозначен как  $\wedge$ . В табл. 2 представлены межплоскостные расстояния и характер ориентации низкомолекулярных веществ в порах различных полимеров. Для сравнения здесь же приведены соответствующие данные для тех же веществ в свободном состоянии.

Из табл. 2 следует, что все изученные низкомолекулярные вещества ориентируются при кристаллизации в полимерных матрицах. Для линейного углеводорода ГЭ и ЦС ориентация слоев происходит перпендикулярно или параллельно оси растяжения (направлению пор) полимера (рис. 11а, 11б, 11г). Для длинноцепочечных кислот наряду с параллельной ориентацией наблюдается и наклонный характер ориентации кристаллических слоев (рис. 11в).

Ориентация низкомолекулярных веществ, сопровождающая их кристаллизацию в узких ( $\sim 10$  нм) асимметричных порах крейзовых полимерных матриц, главным образом определяется большей термодинамической стабильностью упорядоченного состояния по сравнению с произвольным расположением. При упорядочении кристаллитов низкомолекулярного вещества в крейзах величина межкристаллитной поверхностной энергии минимальна. Характер ориентации низкомолекулярных веществ в полимерных матрицах определяется минимумом величины свободной энергии поверхностной составляющей на границе раздела полимер–низкомолекулярное вещество. Таким образом, каждый тип взаимодействия кристаллических плоскостей, зависящий от ориентации, имеет свою характерную величину поверхностной энергии.

В работах [29, 30] было показано, что существует общая причина, определяющая параметры кристаллической решетки низкомолекулярного вещества в полимерной матрице. Эта причина – наличие внутренних напряжений в полимере, содержащем крейзы. Важно отметить, что в зависимости от величины и направления действия внутренних напряжений изменяется характер

Таблица 2. Ориентация и фазовый состав низкомолекулярных веществ в крейзованных полимерных матрицах

Низкомолекулярное вещество	Полимерная матрица	Ориентация	Слоевое расстояние $d \times 10$ , нм	
			в полимере	в свободном состоянии*
ГЭ	ПЭВП	⊥	28.8	
	ПТФЭ	⊥	28.6	
	ПП	⊥	28.7	
	ПЭТФ	⊥	28.8	
	ПА-6	⊥	28.8	28.65( <i>A</i> )
	ПК		28.5	28.92( <i>R</i> )
	ПВХ		28.6	
ЦС	ПЭВП	⊥	45.5	
	ПТФЭ	⊥	45.4	37.37( <i>γ</i> )
	ПЭТФ	⊥	45.4	43.83( <i>α</i> )
	ПА-6	⊥	45.4	44.9( <i>β</i> )
	ПК		45.4	
Ундекановая кислота	ПЭВП	Λ	26.1	25.68( <i>C'</i> )
	ПТФЭ		25.9	30.16( <i>A'</i> )
	ПК		26.1	
Додекановая кислота	ПЭВП	Λ	27.7	
	ПП	Λ,	27.7	31.2( <i>A</i> )
	ПЭТФ	Λ,	27.7	27.42( <i>C</i> )
	ПК		27.7	
ТДК	ПЭВП	Λ	30.1	
	ПТФЭ	Λ	29.8	
	ПП	Λ,	30.0	
	ПЭТФ	Λ,	30.1	
	ПА-6	Λ	29.7	35.35( <i>A'</i> )
	ПК		29.7	30.0( <i>C'</i> )
	ПВХ		29.8	
	ПММА		29.8	
Пентадекановая кислота	ПЭВП	Λ	35.5	
	ПП	Λ,	35.7	40.2( <i>A'</i> )
	ПЭТФ	Λ,	35.6	35.8( <i>B'</i> )
	ПК		35.8	34.4( <i>C'</i> )

\* В скобках указана соответствующая модификация структуры вещества.

деформации кристаллической решетки низкомолекулярного вещества в объеме крейза.

Ориентирующее влияние высокоразвитой структуры крейза оказывает воздействие не только на процесс кристаллизации обычных низкомолекулярных веществ. Это влияние прослеживается и на фазовых переходах, происходящих в ЖК-соединениях. Так, в работе [31] были исследованы фазовые переходы *n*-бутоксибензилиденамино-бензонитрила в крейзах ряда полимеров. Было показано, что это соединение также ориентируется в узких порах полимерных крейзов. Такого рода ориентация отчетливо регистрируется с помощью ИК-дихроизма.

Таким образом, кристаллические и ЖК-вещества, введенные в пористую структуру крейзованных полимерных матриц, ориентируются с высокой степенью упорядочения, обратимо изменяющейся при его фазовых переходах.

#### *Непрямой метод введения низкомолекулярных веществ в структуру крейзов*

Как было отмечено выше, прямым методом можно ввести в объем крейзов только ограниченный круг низкомолекулярных веществ. Не растворимые в ААС вещества и неплавкие ниже температуры стеклования (плавления) деформируемого полимера, очевидно, не могут быть введены в объем крейза прямым методом. Тем не менее, именно нанокомпозиты на основе полимеров, содержащих металлы, полупроводники, сегнетоэлектрики и другие целевые добавки, представляют несомненный интерес с прикладной точки зрения. В связи с этим были разработаны методы получения нанокомпозитов путем химических превращений соответствующих исходных веществ непосредственно в полимерной матрице (*in situ* реакции). Фактически в данном случае микроскопические поры в структуре крейзов могут быть использованы в качестве "микрореакторов" для синтеза и стабилизации нанофаз необходимого уровня дисперсности и морфологии. Образование пустот нанометрического уровня позволяет использовать их в качестве "микрореактора" для проведения различных химических реакций (восстановления, обмена и т.д.). Такой подход к созданию нанокомпозитов дает возможность решения нескольких фундаментальных проблем стабилизации нанофаз за счет ограничивающего фактора стенок пор и диспергированию на наноуровне термодинамически несовместимых компонентов.

Первая попытка осуществить химическую реакцию *in situ* в структуре крейзованного полиме-

ра была предпринята в работе [19], где описан классический фотографический *in situ* процесс в структуре крейзованного ПЭТФ. С этой целью пленку ПЭТФ растягивали в водно-спиртовом растворе иодида калия. В результате такой вытяжки удалось ввести в пленку 25 мас. % КI. Затем полученную пленку помещали в водно-спиртовой раствор нитрата серебра. В результате в структуре полимера выделялись кристаллы иодида серебра. Затем полученный образец выдерживали в растворе стандартного фотопроявителя. Такая обработка позволила разложить иодид серебра до металлического серебра. Все стадии этого процесса контролировали с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Особенностью данного процесса является постепенная полная разориентация низкомолекулярного компонента при реакциях *in situ*. Так, если на первой стадии КI кристаллизуется с образованием хорошей текстуры, то иодид серебра на второй стадии процесса ориентирован очень слабо, а серебро, выделяющееся на последней стадии, абсолютно изотропно.

Рассмотренный выше метод введения металла в структуру крейза имеет ограниченные возможности с точки зрения заполнения объема крейза низкомолекулярным компонентом. Действительно, с повышением концентрации неорганического вещества в ААС возрастает и содержание низкомолекулярного компонента в пористой структуре образца после удаления растворителя [32]. Тем не менее, очевидно, что таким образом принципиально невозможно заполнить пористую структуру полимера полностью, как это имеет место при вытяжке полимера в расплаве низкомолекулярного вещества. Даже для очень хорошо растворимых веществ, например, КI в водно-спиртовом растворе, количество неорганического компонента не превышает 30–50 мас. % [32]. На рис. 12 представлена микрофотография образца ПЭТФ, растянутого на 100%, в результате чего, как видно, он приобрел сквозную пористую структуру. Затем этот образец был перенесен в насыщенный водно-спиртовой раствор КI идержан в нем в течение недели. За это время ААС в порах полимера, очевидно, заместила раствор КI. Последующая сушка такого образца позволила получить пленку ПЭТФ, содержащую 47 мас. % КI. Иодистый калий выделяется из насыщенного раствора в пустотах крейзов в виде множества мелких кристаллов размером ~2–3 мкм, которые хаотически располагаются в порах. Размеры этих кристалликов неоднородны, что отражает весьма неупорядоченный процесс их выделения из раствора. На рис. 12 отчетливо видно, что хотя для заполнения крейзов был использован насыщенный раствор КI, большая часть структуры

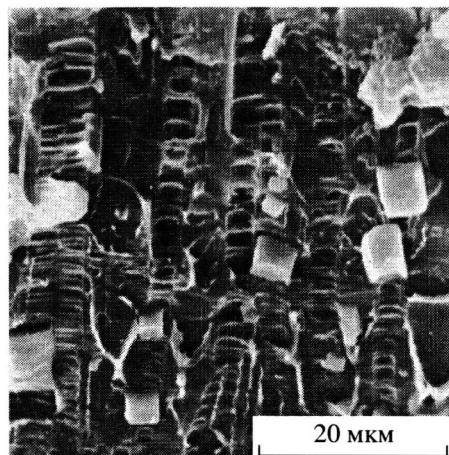
крайза оказывается не занятой низкомолекулярным компонентом.

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 о том, что полное заполнение пор в образце, растянутом таким образом на 100%, низкомолекулярным веществом с удельным весом 3 г/см<sup>3</sup> должно обеспечить привес в 300 мас. % относительно исходной полимерной матрицы.

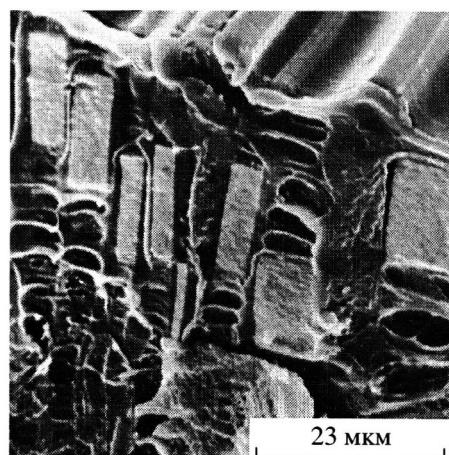
Чтобы преодолеть указанное противоречие и добиться высоких степеней заполнения пористой структуры полимера неорганическим веществом, в работе [33] был использован метод встречной диффузии. Такой путь введения низкомолекулярного вещества принципиально отличается от описанного выше. Для этого крейзованную полимерную пленку, т.е. пленку, имеющую сквозную пористую структуру, располагают в виде мембранны в диализной ячейке и заполняют объемы по разные стороны мембранны растворами компонентов, способными взаимодействовать друг с другом. В данном случае низкомолекулярные вещества будут диффундировать навстречу друг другу и реагировать непосредственно в объеме пор мембранны. При этом химическая реакция произойдет в порах, что позволит существенно более эффективно заполнить пористую структуру полимера, чем это было сделано в работах [18, 32].

Проиллюстрируем описанный метод классическим фотопроцессом, использованным ранее в работе [18]. С этой целью крейзованный образец ПЭТФ помещали в диализную ячейку, заполненную с одной стороны водно-спиртовым раствором AgNO<sub>3</sub>, а с другой, – раствором NaCl. Через сутки пленку извлекали из ячейки, промывали водой, высушивали и исследовали методом электронной сканирующей микроскопии.

На рис. 13 представлена микрофотография пленки ПЭТФ, содержащей AgCl. Хорошо видно, что процесс выделения низкомолекулярного компонента резко отличается от рассмотренного выше. Из рис. 13 следует, что примерно в середине каждого крейза находится только один кристалл AgCl высотой ~15 мкм и шириной, равной расстоянию между стенками каждого крейза. Таким образом, действительно удается достаточно эффек-



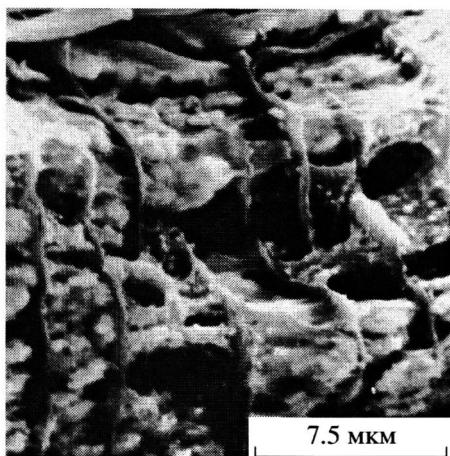
**Рис. 12.** Электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного на 100% в ААС и выдержанного в насыщенном растворе КI.



**Рис. 13.** Электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного на 100% в ААС после введения в него AgCl методом встречной диффузии.

тивно заполнить объем крейза низкомолекулярным неорганическим веществом. Получаемый нанокомпозит содержит значительные количества высокодисперсного неорганического вещества.

Попробуем теперь провести 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. 13, переносили в стандартный фотопроявитель и выдерживали в течение 2 суток. Затем образец высушивали и изучали электронно-микроскопическим методом. Результаты исследования представлены на рис. 14.



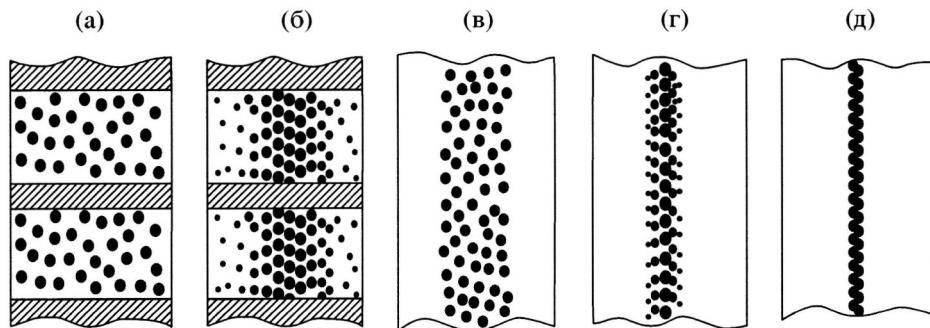
**Рис. 14.** Электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного на 100% в ААС после введения в него AgCl методом встречной диффузии и последующей обработки фотопроявителем.

Хорошо видно, что обработка AgCl проявителем действительно приводит к выделению в объеме крейзов мелких кристаллов металлического серебра. Такие кристаллы имеют 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 фибрillлярной структурой крейза. Как видно на рис. 14, кристаллики серебра располагаются на индивидуальных фибрillлах крейза, образуя в некоторых случаях бусовидную структуру. Полученный результат свидетельствует о том, что фибрillлы крейза пронизывали кристаллические образования AgCl (рис. 13), а не вытеснялись им.

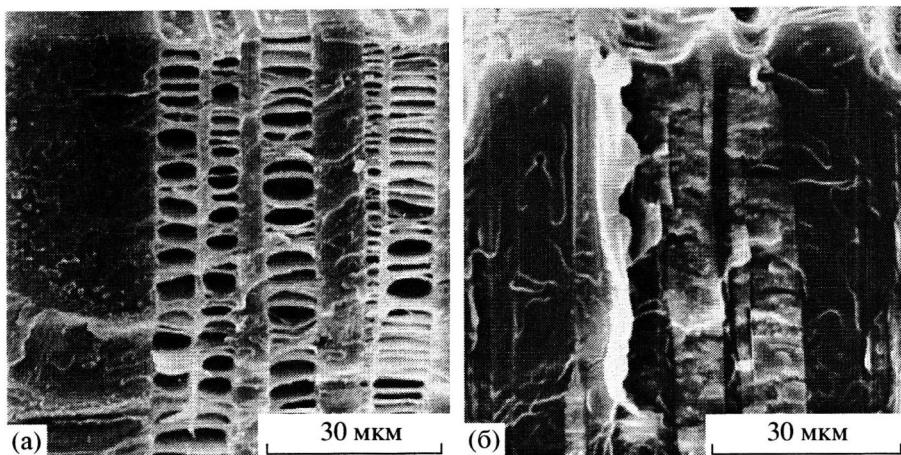
В дальнейшем были проведены многочисленные исследования по использованию метода встречной диффузии для создания разнообразных нанокомпозитов на основе ряда полимеров

(ПП, ПЭ, ПА-6 и др.) и металлов и окислов [34–41]. В частности, получение металлополимеров осуществляли путем встречной диффузии солей соответствующих металлов и восстановителя, например раствора боргидрида лития. Было показано, что разработанный метод является универсальным и позволяет получить целый комплекс различных нанокомпозитов. Такого рода нанокомпозиты могут быть проводниками и полупроводниками, получаемыми в виде пленок, имеющих высокие механические свойства, характерные для исходных полимерных матриц. Получаемые композиты обнаруживают большое разнообразие морфологических форм. В таких композитах легко регулировать не только общее содержание низкомолекулярной дисперсной фазы, ее компактность и дисперсность, но и ее расположение внутри полимерной фазы. На рис. 15 схематически представлены некоторые возможные варианты расположения низкомолекулярной фазы внутри полимерной пленки. Очевидно, что все перечисленные факторы оказывают влияние на макроскопические свойства получаемых нанокомпозитов (например, электропроводность, диэлектрическую проницаемость, механические показатели и т.д.).

Кроме рассмотренных выше существует еще один универсальный метод выделения металлов из их соединений путем электролиза. Он был использован в работе [42] для электролитического получения смесей полимеров и металлов на основе крейзовых полимерных матриц по следующей методике. Крейзованная полимерная пленка помещается на графитовый катод в особой электрохимической ячейке, заполненной раствором соли металла. С помощью второго электрода, помещаемого в тот же раствор, генерируется контролируемое напряжение. Поскольку катод покрыт тонкой пористой полимерной пленкой, осаждение металла происходит в объеме пор полимерной матрицы. Таким образом было прове-



**Рис. 15.** Схематическое изображение различных вариантов введения низкомолекулярного компонента в крейзовые полимерные матрицы методом встречной диффузии. Пояснения в тексте.



**Рис. 16.** Электронная микрофотография крейзованного образца ПЭТФ (а), и того же образца после введения в него металлической меди методом электрохимического осаждения (б).

дено наполнение различными металлами (Cu, Ni, Fe, Co, Ag и др.) крейзованных полимерных матриц (ПВХ, ПЭТФ, ПЭВП, ПП и др). Количество осажденного металла можно контролировать, изменяя время электрохимического восстановления металла или пористость исходной полимерной матрицы. В зависимости от вида крейзинга [43–46], частицы металла могут располагаться в отдельных узких областях, крейзах или образовывать высокодисперсную непрерывную фазу внутри полимерной матрицы. Например, на рис. 16 представлены электронные микрофотографии крейзованных образцов ПЭТФ до и после обработки в электрохимической ячейке. Хорошо видно, что таким путем удается заполнить пористую структуру крейзованного полимера от одной поверхности пленки до другой. Как и при методе встречной диффузии, металл в объеме крейза не является монолитным, а диспергирован в полимерной матрице. Размер пор, определяющий размер металлической фазы, как было отмечено выше, составляет десятки – сотни ангстрем.

Таким образом, как следует из представленных данных, существует принципиальная возможность заполнения пористой матрицы крейзованного полимера практически любыми целевыми добавками в высокодисперсном состоянии. Количество вводимого вещества может составлять более 300 мас. % относительно массы ненаполненной полимерной матрицы. Получение таких композиций открывает путь к созданию новых видов комбинированных материалов на полимерной основе.

Металлический наполнитель в объеме крейза не монолитный, а находится в высокодисперсном состоянии в пористой полимерной матрице. Диа-

метр пор, найденный по данным метода жидкостной проницаемости, равен 5–10 нм. Размер кристаллитов металлов в пористой матрице, оцененный из рентгеновских данных, составляет 12–20 нм.

#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Введение разнообразных низкомолекулярных добавок в полимеры является важнейшей технологической задачей, поскольку чистые, не содержащие различных целевых добавок полимеры на практике почти не используются. В этой связи крейзинг полимеров в жидких средах можно рассматривать как универсальный метод введения модифицирующих добавок в полимерные пленки и волокна. Проиллюстрируем это положение на примере такого хорошо разработанного процесса как крашение текстильных волокон. Как известно [47], “крашение заключается в самопроизвольном переходе красителя из раствора в волокно до установления равновесия. Скорость крашения и количество красящего вещества, поглощаемого волокном, определяются законами активированной диффузии и сорбции”. В случае гидрофобного (полиэфирного) волокна используют некоторые дополнительные приемы: “Волокно сначала пропитывают слегка загущенной дисперсной суспензией красителя, сушат, а затем прогревают при 200–210°C (термозоль-процесс) или подвергают воздействию паров трихлорэтилена (вапокол-процесс)” [47]. Очевидно, что при этом существует проблема однородного введения красителя по всему поперечному сечению волокна.

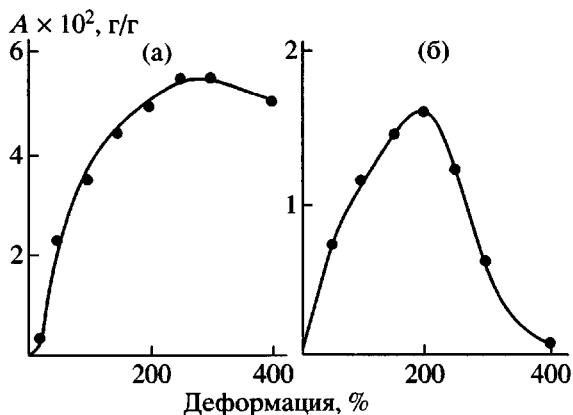


Рис. 17. Зависимость сорбции молекул йода (а) и красителя Родамина С (б) от степени вытяжки ПЭТФ в ААС (пропаноле).  $A$  – адсорбция.

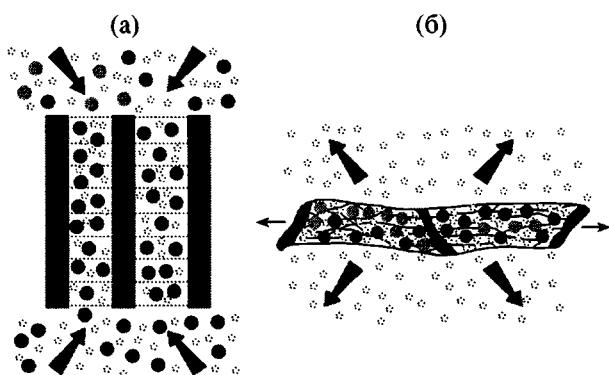


Рис. 18. Схематическое изображение структурных перестроек, происходящих при деформировании полимера по механизму крейзинга в двухкомпонентной жидкой среде. Стрелками указано направление массопереноса низкомолекулярного компонента на различных стадиях крейзинга.

В данном контексте рассмотрим некоторые особенности крейзинга полимера в двухкомпонентных жидкостях средах. Важно отметить, что при крейзинге полимер приобретает не только пористую структуру, но и высокоразвитую межфазную поверхность, поскольку элементы структуры крейзов (фибриллы) имеют диаметр в десятки-сотни ангстрем. Твердые тела с высокоразвитой межфазной поверхностью являются адсорбентами. Действительно, полимеры, подвергнутые вытяжке в ААС, оказались неспецифическими, пористыми адсорбентами [48–50]. Сам факт адсорбции, безусловно, интересен, поскольку прямо доказывает наличие развитой межфазной поверхности в крейзованных полимерах. Еще более важно, что адсорбция позволяет охарактеризовать параметры пористой структуры полимера и проследить за ее эволюцией в процессе деформации полимера в ААС. В рабо-

тах [48–50] для этой цели использовали сорбаты с различными молекулярными размерами.

На рис. 17 представлены результаты таких исследований для двух сорбатов в виде зависимостей величины адсорбции каждого из сорбатов на полимерных образцах, растянутых до различных степеней в ААС. Фактически эти данные позволяют охарактеризовать доступность поверхности возникших при крейзинге пор для молекул сорбата различных размеров. Хорошо видно, что для наименьшего из сорбатов йода (молекулярные размеры  $\sim 5.4 \text{ \AA}$ ) развивающиеся в полимере поры доступны для его молекул во всем интервале степеней растяжения. При малых степенях вытяжки адсорбция йода непрерывно нарастает, поскольку в процессе крейзинга увеличивается площадь межфазной поверхности полимера. Начиная с  $\sim 150\%$ -ного удлинения (для ПЭТФ) наблюдается процесс коллапса структуры, который сопровождается уменьшением площади межфазной поверхности [1]. Процесс коллапса пористой структуры отражается и на сорбционных кривых, что выражается в запределивании величины адсорбции с увеличением степени вытяжки полимера в ААС. Увеличение молекулярных размеров сорбата до  $17.5 \text{ \AA}$  (органический краситель Родамина С) существенным образом изменяет зависимость адсорбции от степени вытяжки. Хорошо видно, что начиная с  $\sim 150\%$  вытяжки полимера адсорбция Родамина С постепенно снижается практически до нуля. Очевидно, что уменьшение адсорбции связано с тем, что молекулярные размеры сорбата становятся соизмеримыми с размерами пор, в связи с чем молекулы сорбата не могут проникнуть в объем крейзов.

Рассмотрение адсорбционных данных позволяет сделать вывод о том, что в процессе крейзинга пористая структура полимера развивается таким образом, что на первых его этапах размеры пор достаточно велики и, следовательно, доступны как малым молекулам ААС, так и более крупным молекулам вводимой добавки. На заключительных этапах крейзинга размеры пор резко уменьшаются, в результате чего часть растворителя выделяется в окружающее пространство, а более крупные молекулы модифицирующей добавки оказываются капсулированными в пористой структуре полимера. В непрерывном процессе вытяжки полимера в ААС его пористая структура последовательно проходит все рассмотренные выше стадии. В целом взаимодействие полимера с раствором низкомолекулярной добавки в ААС в процессе крейзинга можно представить следующим образом (рис. 18) [51]. На первых этапах растяжения полимера в растворе модифици-

рующей добавки в ААС (рис. 18а) происходит развитие пористой структуры, непрерывно заполняемой окружающей жидкостью. Стадия коллапса пористой структуры происходит таким образом, что крупные молекулы модифицирующей добавки захватываются коллагенсацией структурой крейзов (рис. 18б), а в окружающее пространство выделяется чистая ААС (особый вид синерезиса, сопровождающийся осмотическими эффектами [52]).

Принципиальным отличием рассматриваемого метода введения добавки в полимер от традиционного метода, рассмотренного выше [47], состоит в следующем. Традиционный метод основан на самопроизвольном проникновении молекул модифицирующей добавки в структуру полимера путем диффузии. При крейзинге имеет место, по определению Русанова [53], "насильственное" нагнетание раствора модифицирующей добавки в ААС в непрерывно развивающуюся нанопористую структуру полимера. Неудивительно поэтому, что количество вводимой таким образом добавки может во много раз превышать концентрацию той же добавки, достигаемую при равновесном процессе сорбции из того же растворителя [1].

Представленный материал позволяет рассматривать крейзинг как универсальный метод введения в полимеры модифицирующих добавок. Этот метод основан на принципиально других механизмах доставки и удержания в структуре полимера модифицирующей добавки. Доставка добавки осуществляется не путем диффузии, а значительно более быстрым способом переноса вещества путем вязкого течения. Для удержания (фиксации) добавки в структуре волокна не требуется наличия у полимера и низкомолекулярного компонента активных функциональных групп, способных взаимодействовать друг с другом. Фиксация в структуре полимера осуществляется путем механического захвата низкомолекулярного компонента из-за соизмеримости его молекулярных размеров с размерами пор в структуре полимера. Последнее обстоятельство практически неограниченно расширяет круг вводимых добавок. Например, путем крейзинга полимера в ААС можно эффективно окрашивать такой гидрофобный полимер как ПП водорастворимыми кубовыми красителями.

Важной отличительной особенностью создания композиций на основе крейзованных полимерных матриц является то обстоятельство, что крейзинг полимера – это один из видов неупругой пластической деформации полимера. Такая деформация лежит в основе технологического приема ориентационного вытягивания полимеров, широко используемого при производстве поли-

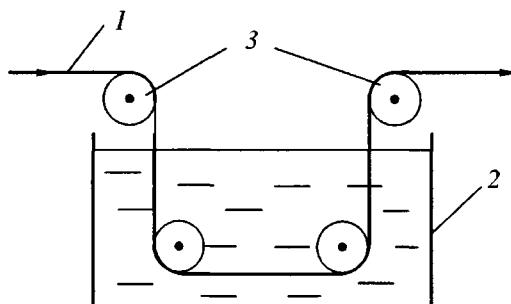


Рис. 19. Схема технологического узла ориентационной вытяжки, позволяющего включить модификацию полимерных волокон и пленок путем их крейзинга в жидких средах. 1 – полимерная пленка или волокно; 2 – ванна, наполненная активной жидккой средой (возможно с растворенной добавкой); 3 – подающие и приемные валки.

мерных волокон и пленок. Естественно, что ввиду большой важности этого процесса, ориентационное вытягивание полимеров имеет совершенное технологическое оформление. В настоящее время в промышленности используется большое количество совершенных высокоскоростных машин, позволяющих осуществить ориентационное вытягивание пленок и волокон в непрерывном режиме. Модификация полимеров путем их крейзинга в жидких средах означает по существу совмещение стадии ориентационного вытягивания полимерных пленок и волокон с собственно введением модифицирующей добавки. Для этого необходимо проводить ориентационное вытягивание полимера в растворе модифицирующей добавки в ААС, включив в традиционную технологическую схему достаточно простое устройство, схематически изображенное на рис. 19. В связи с изложенным делались неоднократные и успешные попытки [54, 55] осуществить крейзинг полимера в непрерывном режиме. Другими словами, существует принципиальная возможность получения нанокомпозитов в виде полимерных пленок и волокон, имеющих высокие механические показатели, с одной стороны, и разнообразные ценные свойства (электропроводность, негорючесть, электростатичность и т.д.), придаваемые целевыми добавками, – с другой. Особенно важно отметить, что такие нанокомпозиты могут быть изготовлены с помощью существующего технологического оборудования, в непрерывном режиме, с высокими скоростями, характерными для современного производства полимерных пленок и волокон.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. Сб. науч. тр. /Под ред. Шукина Е.Д. М.: Наука, 1992.
3. Синевич Е.А., Огородов Р.П., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 3. С. 1383.
4. Волынский А.Л., Алекскеров А.Г., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 218.
5. Волынский А.Л., Алекскеров А.Г., Гроховская Т.Е., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
6. Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 314.
7. Ярышева Л.М., Шамолина Т.А., Аржакова О.В., Миронова А.А., Герасимов В.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 950.
8. Волынский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2673.
9. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 913.
10. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
11. Волынский А.Л., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2461.
12. Волынский А.Л., Козлова О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.
13. Волынский А.Л., Шелехин А.Б., Бекман И.Н., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1731.
14. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 178.
15. Волынский А.Л., Аржаков М.С., Каракевичева И.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 85.
16. Ярышева Л.М., Каракевичева И.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1699.
17. Kalinina O., Kumatacheva E. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 18. P. 6380.
18. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 483.
19. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Чеголя А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 393.
20. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1456.
21. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
22. Москвина М.А., Волков А.В., Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2369.
23. Москвина М.А., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1531.
24. Москвина М.А., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1731.
25. Москвина М.А., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2562.
26. Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1447.
27. Москвина М.А., Волков А.В., Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2115.
28. Москвина М.А., Волков А.В., Ефимов А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 10. С. 737.
29. Volkov A.V., Moscvina M.A., Arzhakova O.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 1311.
30. Волынский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1833.
31. Москвина М.А., Волков А.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 160.
32. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1266.
33. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 418.
34. Москвина М.А., Волков А.В., Занегин В.Д., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 933.
35. Стаканова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 133.

36. Стаканова С.В., Никонорова Н.И., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 33. № 7. С. 28.
37. Стаканова С.В., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Ребров А.В., Озерин А.Н., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 318.
38. Стаканова С.В., Никонорова Н.И., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 312.
39. Никонорова Н.И., Стаканова С.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1311.
40. Никонорова Н.И., Стаканова С.В., Чмутин И.А., Трофимчук Е.С., Чернавский П.А., Волынский А.Л., Пономаренко А.Т., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 487.
41. Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Семенова Е.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1298.
42. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 24.
43. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Козлова О.В., Вагина Т.М., Кечекян А.С., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
44. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 380.
45. Ярышева Л.М., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 529.
46. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
47. Мельников Б.Н. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1135.
48. Волынский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.
49. Волынский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 805.
50. Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1059.
51. Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1031.
52. Волынский А.Л., Логинов В.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 567.
53. Русанов А.И. // Автореф. докл. 3 Междунар. конф. "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". Санкт-Петербург, 2001. С. 16.
54. Guthrie R.T., Hirshman J.L., Littman S., Suckman E.J., Ravenscraft P.H. Pat. 4 001 367 USA. 1977.
55. Bakeev N.P., Lukovkin G.M., Marcus I., Mikouchev A.E., Shitov A.N., Vanisum E.B., Volynskii A.L. Pat. 5 516 473 USA. 1996.

## Structure and Properties of Low-Molecular-Mass Substances in Solvent-Crazed Polymer Matrices

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

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract**—The literature data on the mechanism of structural rearrangements in solid polymers (films and fibers) upon solvent crazing in the presence of liquid media are reviewed. The collected experimental evidence allows one to consider solvent crazing as a specific mode of spontaneous polymer dispersion into fine aggregates of disperse macromolecules upon joint action of mechanical stress and an active liquid medium and as a means of colloidal dispersion of low-molecular-mass compounds in a polymer matrix. As is shown, the phenomenon of solvent crazing offers new routes to the preparation of various nanocomposites based on various glassy and semicrystalline polymers containing target additives of almost any low-molecular-mass compound. Some aspects of the practical application of solvent crazing as an efficient method for the modification of polymer films and fibers are discussed.