ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2007, том 49, № 10, с. 1876–1877

УДК 541.64:539.3

ВКЛЮЧЕНИЕ АНОМАЛЬНО БОЛЬШОГО КОЛИЧЕСТВА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРОЦЕССЕ ВЫТЯЖКИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ЖИДКИХ СРЕДАХ[1]

© 2007 г. Е. Г. Рухля*, Л. М. Ярышева**, А. Л. Волынский**, Н. Ф. Бакеев*, **

* *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук 117393 Москва, Профсоюзная ул., 70*

** *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет 119992 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 31.01.2007 г.
Принята в печать 17.05.2007 г.

Показано, что деформирование ПЭТФ по механизму крейзинга в ААС, содержащих ПЭГ с $M < 1 \times 10^6$, сопровождается их проникновением в пористую структуру матричного полимера. При этом содержание ПЭГ в ПЭТФ превышает его концентрацию, определенную из простого заполнения пористой структуры раствором полимера, что, очевидно, связано с его адсорбцией на высокоразвитой поверхности крейзов.

Мы исследовали возможности создания полимер-полимерных нанокомпозитов путем включения второго полимерного компонента в крейзованную полимерную матрицу. Ранее такие попытки были реализованы путем введения в полимерную матрицу мономера с последующей его полимеризацией in situ. Были получены полимер-полимерные нанокомпозиты на основе несовместимых полимерных пар, таких как ПЭВП–ПС, ПЭВП–ПММА, ПП–ПС и т.д., обладающие комплексом необычных механических, физико-химических и других свойств [1–3]. Указанный путь получения нанокомпозитов достаточно сложный и трудоемкий.

Ранее [4] было показано, что в процессе крейзинга ПЭТФ и ПЭВП в жидких средах возможно введение высокомолекулярных соединений, например ПЭГ и ППГ с $M = 400$–3000. Представляло интерес оценить, возможно ли введение полимеров более высокой ММ в крейзованную полимерную матрицу, формирующуюся в процессе вытяжки в среде. Заметим, что среднеквадратичный радиус клубка макромолекулы в растворе, например ПЭГ с $M = 1.2 \times 10^6$ около 60 нм [5], в то время как эффективный диаметр пор в крейзованном ПЭТФ, определенный методом малоуглового рентгеновского рассеяния и методом проницания жидкостей под действием градиента давления, не превышает 5–10 нм [6]. На примере некоторых сорбентов неорганической природы (пористое стекло) с диаметром пор 5–10 нм было показано, что макромолекулы ПЭГ $M < 1.3 \times 10^6$ способны проникать в пористую структуру [7]. Однако этот процесс осуществлялся из разбавленных растворов в статических условиях и проходил в течение длительного времени. В настоящей работе сделана попытка введения в крейзуемую полимерную матрицу (ПЭТФ) второго несовместимого (ПЭГ) полимерного компонента в динамических условиях, т.е. непосредственно в процессе вытяжки полимера в среде и формирования в нем пористой структуры. С этой целью проводили деформацию ПЭТФ пленок в растворах ПЭГ в смесях этанол–вода (с концентрацией ПЭГ 5.5, 12 и 18.6%). Состав растворителя подбирали таким образом, чтобы, с одной стороны, в нем растворялось бы значительное количество ПЭГ (соотношение вода : спирт = 1 : 7.5), а с другой, этот же растворитель вызывал бы эффективный крейзинг ПЭТФ. После деформирования пленок ПЭТФ (толщина 100 мкм, ширина 6.15 и длина 20 мм) в таком рас-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта "Государственной поддержки ведущих научных школ" (НШ-4897.2006.3).

E-mail: katrin310@yandex.ru (Рухля Екатерина Геннадьевна).

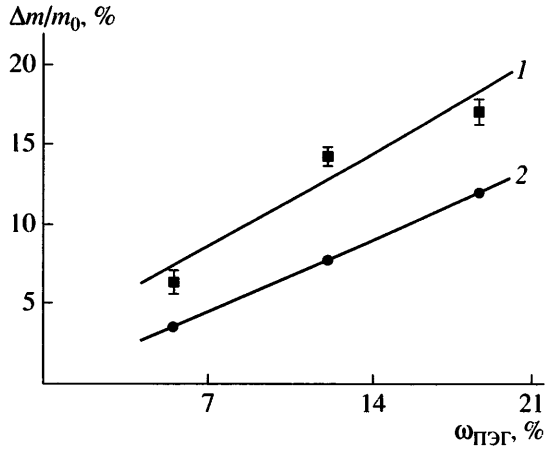

Рис. 1. Зависимость количества ПЭГ с $M = 4 \times \times 10^5$, включенного в ПЭТФ в процессе растяжения в его водно-спиртовом растворе, от концентрации этого раствора (*1*), а также теоретически вычисленная зависимость количества ПЭГ, которое может быть включено в ПЭТФ из предположения о максимальном заполнении пористой структуры крейзов раствором ПЭГ (*2*).

творе ПЭГ с $M = 4 \times 10^5$ со скоростью 6 мм/мин на 100% образцы извлекали из зажимов растягивающего устройства, высушивали до постоянной массы и определяли количество ПЭГ, введенного в ПЭТФ, весовым методом. Ошибка измерения не превышала 1.5%.

Неожиданно оказалось, что ПЭГ столь высокой ММ эффективно проникает в пористую структуру ПЭТФ в процессе его крейзинга. Более того (рис. 1), количество проникающего ПЭГ в процессе крейзинга значительно превышает его содержание, рассчитанное из предположения полного заполнения пор раствором полимера с исходной концентрацией, которая взята в качестве крейзующей среды. Другими словами, существует некий механизм обогащения раствора ПЭГ, проникающего в пористую структуру ПЭТФ, развивающуюся в процессе его крейзинга при деформации в растворе второго полимерного компонента. Причины обнаруженного явления, возможно, связаны с адсорбцией полимера на высокоразвитой поверхности пор и будут в дальнейшем выясняться.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2374.
2. *Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 398.
3. *Volynskii A.L., Bakeev N.F.* // Advances in Interpenetrating Polymer Networks / Ed. by Klempner D., Frisch K.C. Lancaster, Pennsilvania: Technomic Publ., 1991. V. 3. P. 53.
4. *Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 5. С. 920.
5. *Masami Kawaguchi, Masaaki Mikura, Akira Takahashi* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2063.
6. *Долгова А.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1975.
7. *Grull H., Shaulitch R., Yarushalmi-Rozen R.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 8315.

Incorporation of Abnormally High Amount of Poly(ethylene glycol) into Poly(ethylene terephthalate) during Tensile Drawing in Liquid Media

E. G. Rukhlya[a], L. M. Yarysheva[b], A. L. Volynskii[b], and N. F. Bakeev[a, b]

[a] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences, Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

[b] *Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

e-mail: katrin310@yandex.ru

Abstract—Tensile drawing of PET via the mechanism of solvent crazing in adsorption-active media containing poly(ethylene glycol) with $M < 1 \times 10^6$ is accompanied by their penetration into the porous structure of the matrix polymer. In this case, the amount of PEG in PET exceeds its concentration calculated on the assumption that the porous structure is filled with the polymer solution. This exceeding is evidently due to the adsorption of PEG on the highly developed surface of crazes.