

Как смешать полимеры?

А.Л.Волынский

В нашей повседневной жизни мы постоянно имеем дело с огромным количеством самых разных веществ и материалов. И как правило, все эти объекты представляют собой не чистые вещества, а их смеси, иногда из компонентов, резко различающихся по своей химической природе. Использование чистых веществ скорее исключение, чем правило, и привести такие примеры весьма сложно. К их числу относятся поваренная соль (хлористый натрий), сахароза, дистиллированная вода, некоторые минералы (вроде алмазов или слитков благородных металлов) — практически это все. Остальное многообразие материалов, с которыми человек сталкивается каждый день, — это смеси, сплавы самых различных химических веществ.

Неудивительно поэтому, что получение разного рода смесей давно превратилось в самостоятельную область науки и технологии. Смешение различных компонентов мы наблюдаем практически повсюду — от выпечки хлеба до получения бетона и выплавки металлов. Однако сама по себе эта задача не проста и в некоторых случаях очень нелегка. Не представляет никакой проблемы создание газовых смесей, примером чему служит, например, наша атмосфера. Во всех остальных случаях (приготовление жидкой или твердой смеси веществ) могут возникать серьезные сложности. Попробуйте смешать растительное масло с водой: сначала произой-



Александр Львович Волынский, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова. Область научных интересов — структура и механика полимеров.

дет некоторое их взаимное диспергирование, однако, если процесс перемешивания прекратить, эти жидкости немедленно разделятся на два самостоятельных слоя.

Возникают вопросы: какие факторы ответственны за перемешивание веществ различной химической природы и какие приемы можно использовать для достижения указанной цели?

Природа смешивания

В мире атомов и молекул на их взаимном расположении сказываются два главных фактора. Первый из них — сила межмолекулярного взаимодействия. Благодаря этой силе в твердых телах атомы находятся друг относительно друга на равновесных расстояниях.

Равновесное расстояние r_0 (рис.1) соответствует минимуму потенциальной энергии, и для того чтобы сместить атомы из этого состояния, внешним силам необходимо совершить работу. При сближении атомов энергия может расти до бесконечности, а при их удалении друг от друга она быстро достигает нуля, что соответствует разрушению твердого тела. Очевидно, что указанный фактор создает условия для упорядоченного расположения молекул; его называют *внутренней энергией U*.

Второй важный фактор — хорошо известное тепловое движение молекул. Тепловые колебания смещают молекулы из их равновесных состояний, и, в противовес действию внутренней энергии, «хотят» перемешать все атомы и создать полный хаос. Это так называемый *энтропийный вклад*, который присутствует во всех термодинамических процессах; его обозначают как ST , где S — энтропия, т.е. функция беспорядка в расположении атомов и молекул, а T — абсолютная температура. Естественно, этот вклад растет с увеличением температуры. Энтропийный фактор определяется главным образом

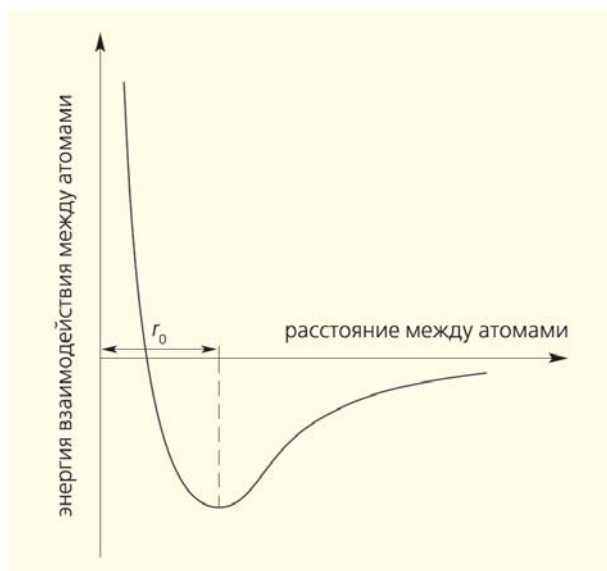


Рис.1. Зависимость энергии взаимодействия между атомами от расстояния между ними.

возможностями атомов занимать в пространстве как можно больше различных положений. Понятно, что энтропия газа намного выше, чем твердого тела, где положения атомов фиксированы.

В реальности ситуация в мире атомов и молекул задается соотношением указанных выше факторов. Их разность $U - TS$ обозначается буквой F и называется *свободной энергией*. Термодинамическая система, т.е. система, состоящая из огромного количества отдельных атомов (молекул), всегда стремится к минимальной свободной энергии, которая и определяется конкуренцией энергетического (U) и энтропийного (TS) вкладов в ее величину.

Возвращаясь к нашей теме, сформулированной в заголовке статьи, важно подчеркнуть главную особенность полимеров — цепное строение их макромолекул, лежащее в основе всех их характеристических свойств. Поскольку атомы (атомные группы) в полимере связаны между собой ковалентными (очень крепкими) связями, очевидно, что его энтропия будет меньше, чем энтропия такого же количества малых, независимых молекул. В полимерных цепях атомы (атомные группы) не являются независимыми, поскольку связаны в цепочки, что мешает им занимать любые положения в пространстве. Именно этим обстоятельством объясняются трудности, возникающие при смешении двух или более полимеров. Однородно перемешать вещества, имеющие малые значения энтропии, очень трудно, поскольку энтропийный выигрыш свободной энергии в результате этого процесса очень мал. Вот макромолекулы и не «хотят» самопроизвольно перемешиваться, как это делают, например, молекулы спирта и воды. «Насильственное» перемешивание двух

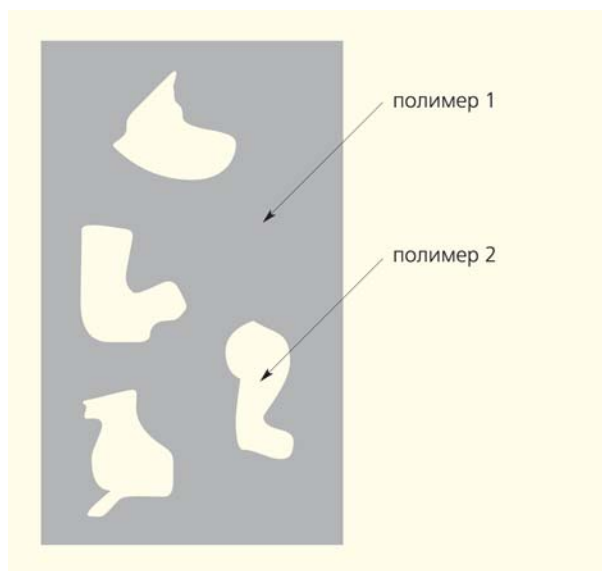


Рис.2. Схематическое изображение структуры смеси полимеров, полученной при их механическом перемешивании.

полимеров в экструдере* ни к чему хорошему не приводит: получается грубая смесь компонентов, состоящая из их протяженных агрегатов нерегулярной формы, вкрапленных в непрерывную матрицу второго полимера (рис.2). Такого рода смеси «грубого помола» имеют низкие механические показатели и, как правило, невозпроизводимые другие свойства. Очевидно, что получение смесей полимеров простым механическим перемешиванием не имеет практического смысла.

В то же время научиться получать однородные, высокодисперсные смеси полимеров крайне важно и перспективно, поскольку это открывает возможность изготовить неограниченное число материалов с новыми и часто очень ценными свойствами. Итак, поскольку самопроизвольно полимеры, как правило, перемешиваться не «желают», химики и технологи идут на всевозможные хитрости, чтобы преодолеть это затруднение [1].

Сополимеры

Раз полимерные молекулы «сопротивляются» перемешиванию, первое, что приходит в голову, — перемешать мономеры, которые, будучи низкомолекулярными веществами, состоящими из независимых молекул малого размера, станут смесью «охотно». А уже смесь мономеров можно заполимеризовать, в результате чего образуются цепочки, содержащие химические группы различной

* Экструдер — установка для формования пластичных материалов, форма которым придается путем продавливания (экструзии) через профилирующий инструмент (экструзионную головку).

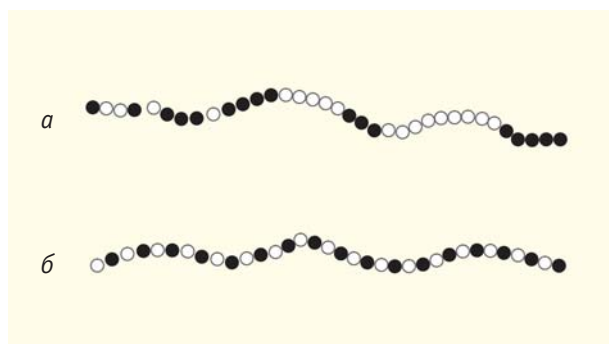


Рис.3. Структура цепи статистического (а) и чередующегося сополимера (б).

природы. Другими словами, получится, по сути, смесь двух (или более) полимеров, соединенных в единые цепи макромолекул, которые называются *статистическими сополимерами*. Рисунок 3,а демонстрирует такого рода структуру. Статистический сополимер содержит в своей основной цепи различные звенья, которые обозначены черными и белыми кружками. Закономерности получения подобных материалов сейчас хорошо изучены, что позволяет в широких пределах изменять состав таких макромолекул, а следовательно, и свойства получаемых на их основе продуктов.

Существует принципиальная возможность расположить звенья в цепи полимера и другим образом. Можно в регулярном порядке соединить разнородные звенья друг с другом (белый — черный, белый — черный и т.д.), рис.3,б. Такие сополимеры называются *чередующимися*. Очевидно, что расположение звеньев в основной цепи может служить своеобразным способом направленного регулирования состава, а следовательно, и свойств сополимеров.

Получение статистических и чередующихся сополимеров — далеко не единственный путь, который позволяет сочетать свойства разных полимеров благодаря образованию химически связанных групп различной природы. Можно, создав макромолекулу из групп одного вида мономеров,

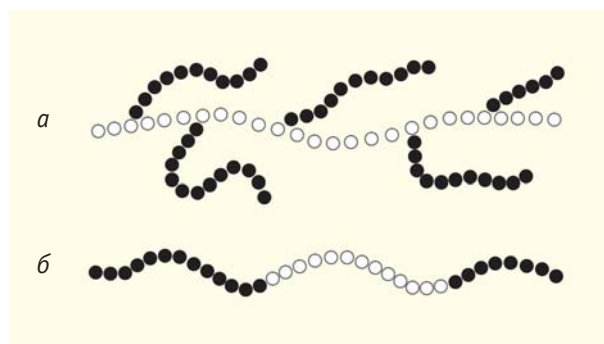


Рис. 4. Схематическое изображение макромолекулы привитого сополимера (а) и блок-сополимера (б).

прикрепить (привить) к этой основной цепи боковые цепочки из групп другой химической природы (рис.4,а). Такие продукты, *привитые сополимеры*, позволяют в широких пределах изменять состав (и соответственно свойства) конечного полимерного материала.

Более того, эти боковые привески (радикалы) могут быть очень длинными, и тогда образуются полимерные молекулы, известные под названием *гребнеобразные*. Длинные боковые радикалы в гребнеобразных полимерах могут жить своей жизнью и придавать полимеру в целом новые, например жидкокристаллические, свойства [2].

И наконец, химики разработали методы получения *блок-сополимеров* [3]. Последние построены из достаточно протяженных цепочек одной химической природы (блоков), соединенных по концам с достаточно протяженными цепочками другой химической природы (рис.4,б). Хотя эти последовательности и соединены в единые цепи, они несовместимы, и поэтому в таких системах наблюдаются процессы фазового разделения на микроуровне. Далеко удалиться друг от друга блоки не могут, так как по концам они связаны крепкими (ковалентными) химическими связями. В результате образуются материалы, в которых возникают суперрешетки, построенные из выделившихся в отдельную фазу блоков различной химической природы. Демонстрирует это явление рис.5, где представлены электронно-микроскопические снимки тонких пленок блок-сополимера, построенного из блоков полистирола (ПС) и полибутадиена (ПБ). Изменение соотношения блоков приводит к решительной трансформации структуры материала. Естественно, что такие материалы имеют целый комплекс разных характеристик, резко отличающихся от параметров отдельных полимеров, из которых они построены.

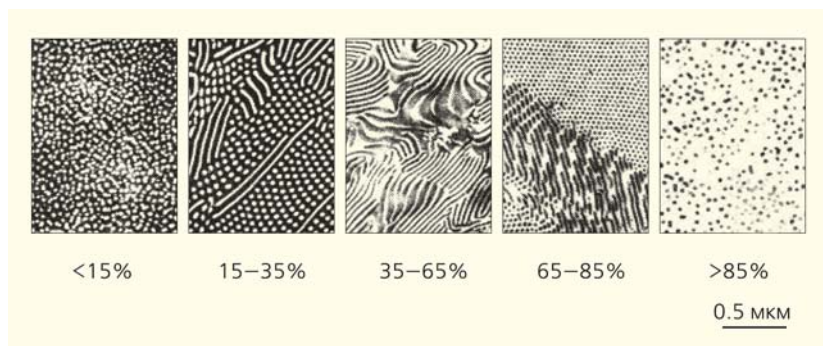


Рис.5. Электронные микрофотографии блок-сополимеров ПС-ПБ различного состава (цифры под снимками — содержание ПС в блок-сополимере) [4].

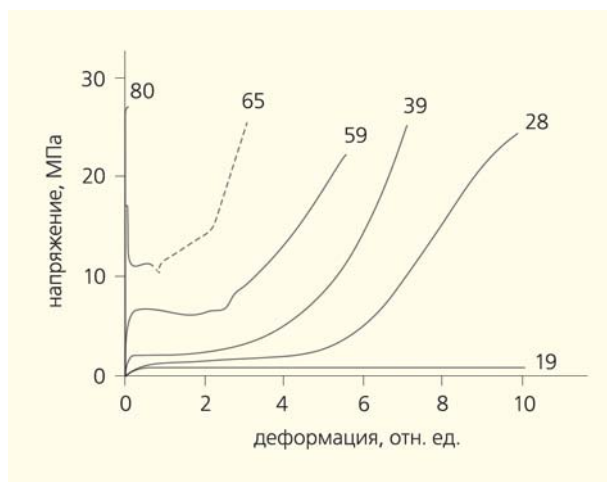


Рис.6. Кривые растяжения блок-сополимеров ПС-ПБ в зависимости от их состава и морфологии [5]. Левая кривая (для чистого ПС) демонстрирует хрупкое поведение, правая — каучукоподобное.

Проиллюстрируем, каким образом состав и морфология полученных блок-сополимеров отражаются на их механическом поведении. На рис.6 приведены кривые растяжения блок-сополимеров на основе ПС (жесткого стеклообразного компонента) и ПБ (каучукоподобного мягкого компонента) в зависимости от их состава. Хорошо видно, что при его изменении механическое поведение блок-сополимера меняется в широких пределах: от хрупкого, характерного для чистого ПС (разрушение при малых, в 1–2%, значениях деформации), до каучукоподобного, когда полимер можно деформировать без разрушения даже в 10 раз.

Ударопрочный полистирол

В предыдущем разделе продемонстрирован, по сути, случай, когда хрупкий стеклообразный полимер (ПС) превращается в пластичный, высокоэластический продукт при прикреплении к ПС цепям каучукоподобных блоков ПБ. Однако следует отметить, что получение блок-сополимеров — это весьма сложный, трудоемкий и достаточно дорогостоящий процесс. В то же время ПС — один из самых дешевых, легко получаемых и выпускающихся в огромных количествах (сотни тысяч тонн) полимеров. Он обладает низким влагопоглощением, высокой влагостойкостью и морозостойкостью, отличными диэлектрическими характеристиками, нерастворим в воде, легко формуется и окрашивается, хорошо обрабатывается механическими способами и склеивается. К сожалению, как было отмечено выше (рис.6), у столь привлекательного полимера есть один, но очень серьезный недостаток. Это хрупкий ма-

териал. При комнатной температуре он разрушается, если его растянуть всего лишь на 1–3%. На рис.6 кривую растяжения чистого ПС трудно разглядеть, настолько близко она (вследствие его хрупкости) прилегает к оси ординат.

Неудивительно поэтому, что химики и технологи уже давно (с первой половины XX в.) пытаются каким-либо образом уменьшить хрупкость ПС, чтобы расширить области его практического использования. Одной из таких успешных попыток стала полимеризация стирола (мономера для изготовления ПС) с добавлением небольшого количества мягкого каучукообразного полибутадиена. Поскольку в макромолекуле ПБ содержатся двойные связи, мы в этом случае осуществляем, по сути, привитую сополимеризацию стирола с ПБ. Молекулярная структура привитого сополимера была рассмотрена выше (она представлена на рис.4,а). Несмотря на то что мягкого компонента (ПБ) в таком сополимере, как правило, немного (не более 5–10%), этого количества вполне хватает, чтобы решительно изменить механическое поведение материала, и в первую очередь, избавить его от хрупкости. По этой причине получаемый в результате указанной реакции продукт назвали *ударопрочным полистиролом* (УПС) [1].

На рис.7 представлены кривые растяжения ПС (1) и УПС (2). Хорошо видно, что чистый ПС, как было отмечено выше, разрушается при малых деформациях (1–3%), в то время как УПС может деформироваться в условиях растяжения на 40 и более процентов, т.е. неприятное свойство ПС (хрупкость) полностью утрачивается. Более того, если растянутый на 30% УПС освободить из зажимов растягивающего устройства, полимер демонстрирует значительную усадку, совершенно нехарактерную для стеклообразного состояния полимера, в котором находится чистый ПС при комнатной температуре. Возникает вопрос: каким об-

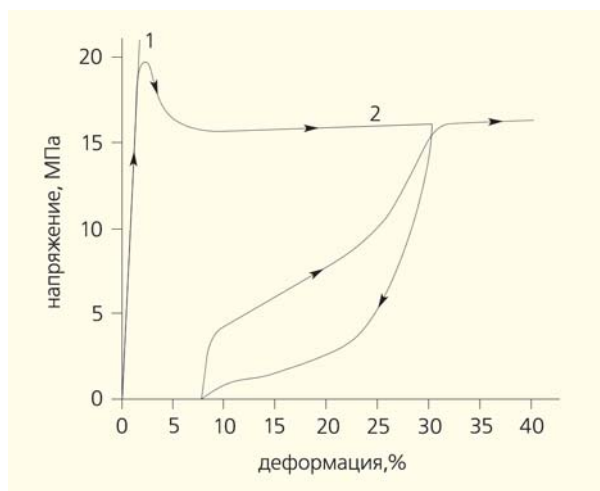


Рис.7. Кривые растяжения чистого (1) и ударопрочного ПС (2) при комнатной температуре.

разом незначительное количество (5–10%) добавленного ПБ столь сильно изменяет механическое поведение результирующего продукта?

Структурные исследования позволяют на него ответить. ПС и ПБ, как и большинство полимерных пар, несовместимы, и по этой причине при реакции сополимеризации стирола и ПБ происходит процесс фазового разделения. Однако это разделение происходит весьма своеобразно. Выделившийся в отдельную фазу ПБ, имеющий темную окраску, образует небольшие включения в непрерывной полимерной матрице (рис.8,а). Указанные включения содержат значительные количества ПС и однородно распределены в его объеме. Если мы будем деформировать чистый ПС (рис.7, кривая 1), то неизбежно возникающий при

этом, как и в любом деформируемом твердом теле, дефект (концентратор напряжения) будет разрастаться и приведет к его макроскопическому разрушению. Наличие множества мелких включений в УПС (рис.8,а), однородно распределенных в материале, препятствует образованию одного такого опасного дефекта. Вместо этого непрерывная ПС-матрица начинает сама неупруго (пластически) деформироваться между указанными включениями. Зоны такого деформированного материала на рис.8,б видны в виде темных полос, соединяющих соседние каучуковые включения. Подобного рода зоны пластически деформированного полимера имеют микропористую структуру и называются крейзами (рис.8, в). Подробнее это явление было рассмотрено ранее [4], а здесь лишь отметим, что создание таких высокодисперсных образований требует значительных затрат механической работы, что мы и наблюдаем в эксперименте. Работа деформации характеризуется площадью под кривой растяжения (рис.7); нетрудно убедиться, что указанная работа в случае деформации УПС на несколько порядков больше, чем при деформировании чистого ПС.

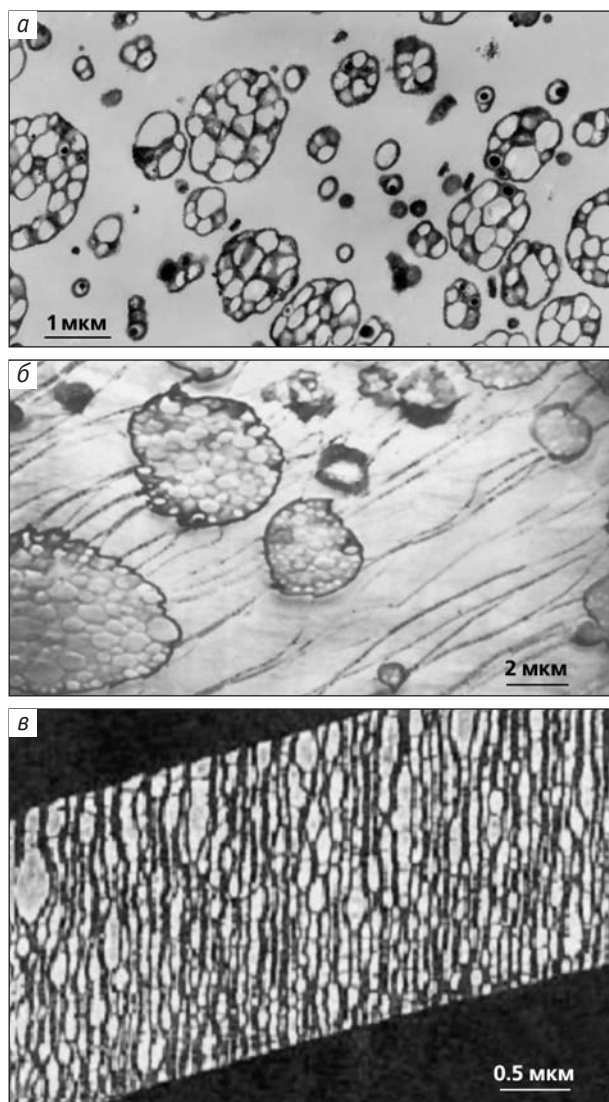


Рис.8. Электронные микрофотографии ультратонких срезов ударопрочного ПС до деформации (а) и после растяжения на 30% при комнатной температуре (б). Электронная микрофотография единичного крейза в ПС-пленке (в).

Взаимопроникающие полимерные сетки

Существует еще один общий подход для создания многокомпонентных полимерных систем. Он использует одно из удивительных свойств, присущих только полимерам, — их способность к набуханию. Если мы хотим растворить какое-либо вещество, например сахар, в воде и приведем эти вещества в контакт, произойдет следующее. Молекулы сахарозы, расположенные на поверхности, будут последовательно отрывать от нее и переходить в окружающую среду. Указанный процесс будет продолжаться до тех пор, пока все молекулы сахарозы не очутятся в водном окружении, в результате чего образуется однородный по составу раствор сахара в воде.

В случае полимеров процесс проходит принципиально иначе. При приведении полимера в контакт с растворителем маленькие и поэтому более подвижные молекулы растворителя ринутся в полимерную фазу. Другими словами, при соприкосновении полимера с растворителем поначалу не будут отщепляться отдельные макромолекулы с его поверхности, а начнется процесс набухания. Это становится возможным потому, что полимерные молекулы, имеющие цепочечное строение, способны изменять свою форму (конформацию). Свернутые макромолекулы в исходном, твердом полимере начинают разворачиваться, освобождая промежутки между собой для маленьких молекул растворителя (рис.9). Указанный процесс происходит самопроизвольно, в первую очередь потому, что при проникновении малых молекул в объем полимера увеличивается общая энтропия сис-

темы полимер—низкомолекулярное вещество. В результате общий объем полимера увеличивается, бывает, что очень существенно — на сотни, а иногда и тысячи процентов.

Зная эту особенность полимеров, химики достаточно давно и весьма успешно попытались осуществить следующую идею. Они взяли в качестве растворителя жидкий мономер №2 и привели его в контакт с готовым полимером №1. В результате произошло набухание и образовался материал, структура которого представлена на рис.9. После этого была проведена полимеризация мономера №2 непосредственно в полимере №1 (полимеризация *in situ*). Такой подход позволил получить практически неограниченное количество полимер-полимерных смесей, которые были названы взаимопроницающими полимерными сетками [5]. В этом случае внутри одной полимерной сетки образуется вторая, хотя исходные «готовые» полимеры перемешать не удастся. Структура такой двойной сетки представлена на рис.10.

Интерполиэлектролитные комплексы

До сих пор мы пытались преодолеть энтропийные затруднения, препятствующие перемешиванию полимерных молекул. С этой целью мы, где это только возможно, подменяли полимер мономером, имеющим высокой уровень энтропии, и благодаря этому «обману» добивались своей цели. Второй регулирующий фактор — внутреннюю энергию — мы практически не использовали.

На самом деле химики достаточно давно задействовали для получения смесей полимеров и внутреннюю энергию. Для этого необходимо сделать макромолекулы различной природы «привлекательными» друг для друга, заставить их притягиваться друг к другу. А что может быть более привлекательным (притягательным), чем притяжение (взаимодействие) противоположных электрических зарядов? С этой целью в полимеры вводили специальные функциональные группы: в одни — заряженные положительно, а в другие — отрицательно (рис.11).

Если растворы этих полимеров слить вместе, то энергетический выигрыш, который принесет взаимодействие противоположных электрических зарядов, с лихвой перекроет энтропийный проигрыш от смешения полимерных молекул. В результате противоположно заряженные макромолекулы будут интенсивно притягиваться друг к другу с образованием *интерполиэлектролитных комплексов* [6]. Такие комплексы часто нерастворимы в воде и при слиянии растворов противоположно заряженных макромолекул выпадают в осадок. Последний представляет собой очень однородную смесь двух сильно взаимодействующих полимеров, разделить которую на исходные компоненты часто совсем непросто.

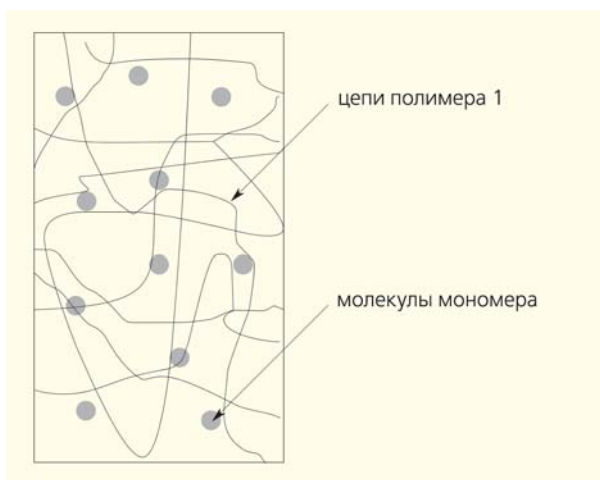


Рис.9. Структура полимера 1, подвергнутого набуханию в мономере 2.

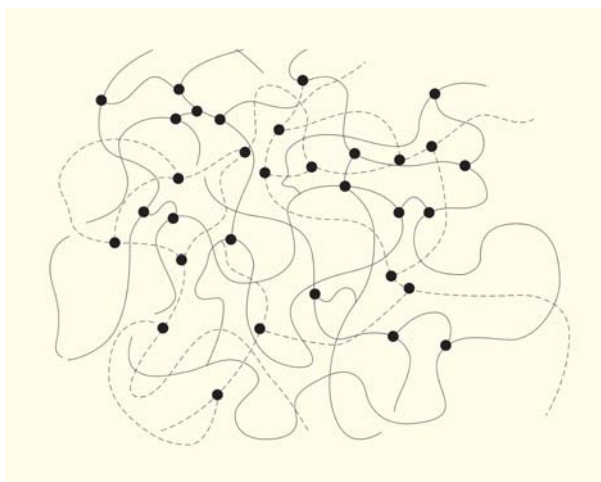


Рис.10. Структура взаимопроницающей полимерной сетки, в которой цепочки одного полимера (сплошные линии) перемешаны с цепочками другого полимера (пунктирные линии).

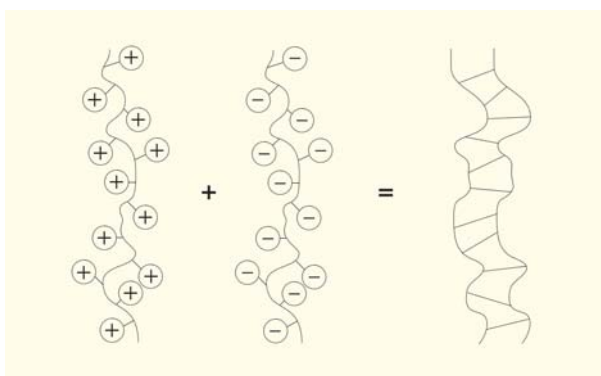


Рис.11. Схема образования интерполиэлектролитного комплекса из двух полимеров, в цепях которых имеются положительные и отрицательные электрические заряды.

Пока мы рассматривали способы получения полимер-полимерных смесей, реализуемые с помощью химических реакций (синтез разного рода сополимеров, взаимопроникающих сеток или интерполиэлектролитных комплексов). Но с практической точки зрения это не всегда удобно, поскольку низкомолекулярные органические молекулы нередко бывают взрывоопасны, токсичны и создают экологические проблемы. Поиск возможных путей смешения полимеров без участия химических процессов продолжается, и здесь достигнуты определенные успехи.

Силовая сборка

Один из способов получения многокомпонентных полимерных систем — *силовая сборка* многослойных структур. Этот метод получения полимерных смесей основан на удивительных свойствах полимерных расплавов. Оказывается, если продавливать через плоскую щель (фильеру) два несовместимых полимерных расплава, они расслаиваются на отдельные слои. При последующем продавливании этой расслоившейся системы через следующую фильеру число таких слоев удваивается и т.д. В результате образуются многослойные полимерные пленки, которые можно рассматривать как своеобразные полимерные смеси [7]. Схематически устройство для такой сборки представлено на рис.12. Сообщество из N последовательных фильер дает число слоев в пленке $2^{(N+1)}$.

Казалось бы, получаемый продукт трудно назвать смесью полимеров, ведь слои в них остаются однокомпонентными. Однако метод силовой соэкструзии позволяет уменьшать толщину слоев вплоть до нанометрового уровня, а при таких размерах контактирующих пленок в их структуре происходят качественные изменения. На рис.13 представлены микроскопические изображения тонких срезов многослойных пленок

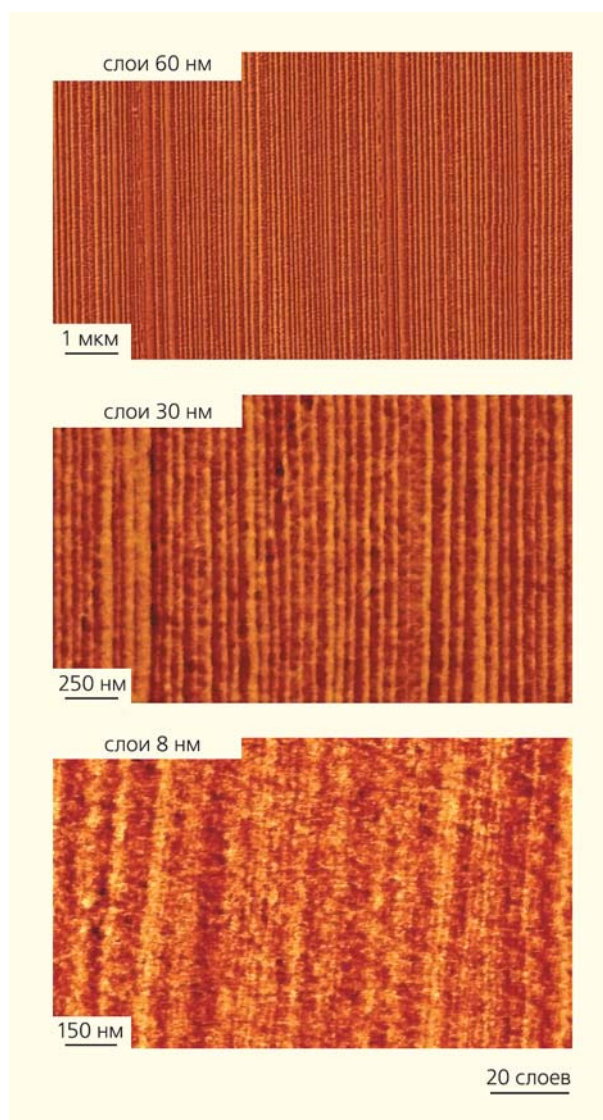


Рис.13. Атомно-силовое микроскопическое изображение поперечного среза многослойных пленок на основе ПЭТГ—ПС, имеющих разное количество слоев различной толщины [10].

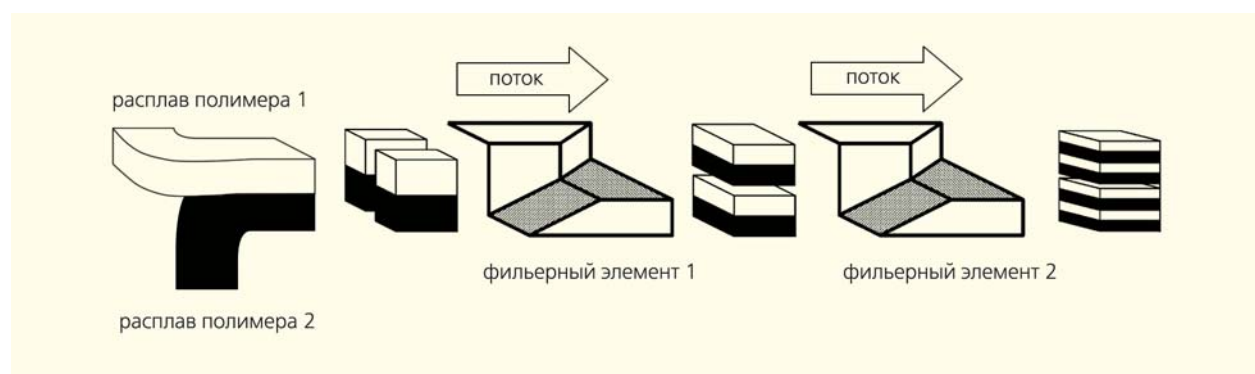


Рис.12. Схема устройства для соэкструзии расплавов, позволяющее осуществить силовую сборку многослойных пленок на основе несовместимых полимерных пар. Рисунок показывает начальную стадию процесса получения пленок, содержащих от 2 до 8 слоев.

на основе двух несовместимых полимеров (сополимера полиэтилентерфталат-со-1,4-циклогександиметилентерфталат-полистирол), полученным методом силовой соэкструзии [8]. Хорошо видно, что, пока толщина слоев полимеров составляет 30–60 нм, это действительно многослойные полимерные пленки. Однако дальнейшее уменьшение толщины слоев приводит к размыванию фазовых границ и практическому смешению несовместимых полимеров в единую композицию. Естественно, это обстоятельство сильнее всего отражается на свойствах получаемых материалов.

Итак, получить высокодисперсную смесь несовместимых полимеров можно и без использования химических реакций, хотя для этого может потребоваться изготовление достаточно сложных химико-технологических приспособлений (рис.12).

Универсальный крейзинг

Приведенные выше данные свидетельствуют, что, несмотря на термодинамическую несовместимость, ученые разработали многочисленные методы, позволяющие получать широкий ассортимент материалов на основе смесей полимеров. Как мы видели, эти методы опираются на химические и нехимические подходы. Кажется, что на поверхности лежит еще одно техническое решение: надо в одном полимере наделать множество мельчайших дырочек (по сути, превратить материал в некую пену), которые вслед за этим наполнить полимером №2. Проблема состоит в том, чтобы эти дырочки (поры) были нанометрового размера. В противном случае (если просто на сверлить в куске полимера дырки, в которые ввести полимер №2) получится разновидность ситуации, представленной на рис.2. Рассчитывать на получение высокодисперсной однородной смеси полимеров, имеющей перспективу практического использования, можно только при наполнении нанометровых пор. А задача такого рода измельчения полимера (да и любого твердого тела) очень непростая. Мы не можем здесь подробно останавливаться на этих трудностях, отметим только, что их преодолению посвящен один из старейших разделов физической химии — коллоидная химия [9].

Возникает вопрос: как же быть? И тут нам на помощь приходят важные фундаментальные свойства самих полимеров, одно из которых — способность их макромолекул к самодиспергированию на мельчайшие (нанометровые) агрегаты при самом обычном растяжении в некоторых жидкостях, называемых адсорбционно-активными. Это явление, общее для всех полимеров, получило имя «крейзинг», которое воспроизводит английский термин *crazing*, подчеркивающий

сводящие с ума особенности процесса (*crazy* — сумасшедший).

Оказывается, таким простейшим путем мы можем достичь поставленной цели [4]. Электронно-микроскопическое изображение крейза в стеклообразном полимере (ПС) представлено на рис.8 (внизу). Как следует из рисунка, такая структура представляет собой нечто похожее на одежду щетку, с той важной разницей, что щетинки и расстояния между ними составляют единицы-десятки нанометров. Важное условие развития структуры — непрерывное заполнение ее той самой жидкой средой, в которой проводят растяжение полимера. Итак, простейшим образом мы получаем измельченный до наносостояния полимер, пористая структура которого к тому же оказывается заполненной жидкостью. Очевидно, что, если в жидкой среде растворить некую добавку, в процессе развития этой уникальной пористой структуры наноразмерные поры будут заполнены раствором этой добавки. Именно на этих структурных особенностях крейзинга и был разработан на химическом факультете МГУ им.М.В.Ломоносова универсальный метод создания нанокомпозитов с полимерной матрицей [10].

Казалось бы, достаточно растворить в активной среде полимер №2, и в процессе крейзинга полимера №1 мы получим высокодисперсную смесь компонентов. Однако размеры клубков полимеров с высокими молекулярными массами (порядка 1 млн) в их растворах составляют 50–60 нм, а размеры пор в крейзах, как было отмечено выше, единицы и немногие десятки нанометров. Тем не менее попытки введения полимера №2 в матрицу полимера №1 при крейзинге в растворах полимера №2 были сделаны [11], и неожиданно оказалось, что вещества со столь высокими молекулярными массами (вплоть до 1 млн) эффективно проникают в нанопористую структуру крейзованного полиэтилентерфталата-

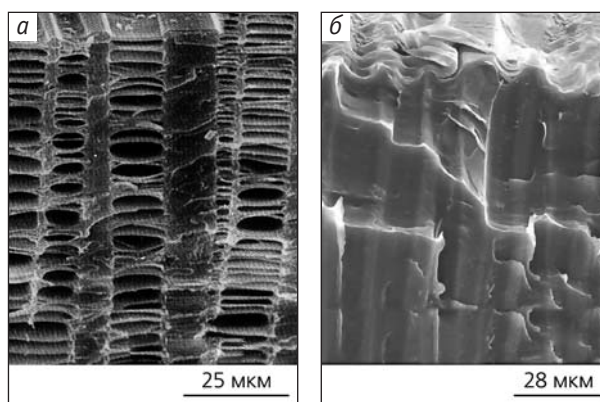


Рис.14. Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных на 100% в чистой адсорбционно-активной среде (а) и в 5-процентном растворе ПЭО с молекулярной массой 1 млн (б).

та (ПЭТФ), образуя соответствующий полимер-полимерный наноккомпозит. На рис.14 представлены электронные микрофотографии крейзованного в чистом растворителе полиэтилентерефталата и ПЭТФ, деформированного в растворе другого полимера — полиэтиленоксида (ПЭО) с молекулярной массой 1 млн. Хорошо видно, что высокомолекулярный ПЭО действительно проникает в нанопористую структуру крейзованного полимера и практически полностью заполняет ее.

Каким же образом клубки полимера, по размерам равные порам или превышающие их величину, эффективно проникают в них? Ответ на этот вопрос заключается в уникальных особенностях молекулярного движения длинных цепных полимерных молекул. Оказывается [12], цепные молекулы в ходе диффузии способны к *рептационному*, т.е. змееподобному, поступательному молекулярному движению — из-за того, что

соседние цепи пространственно ограничивают их перемещение.

Именно такое движение позволяет длинным цепным молекулам «заползать» в самые узкие щели и поры вне зависимости от молекулярной массы (длины цепочки) полимера. И так, рассмотренный выше способ получения полимерных смесей основан на характеристических свойствах полимеров. Это развитие фибриллярно-пористой структуры (крейзинг) с одной стороны, и способность к рептационному движению — с другой.

* * *

Хотя полимеры из-за своих молекулярных особенностей очень неохотно образуют смеси друг с другом, ученые научились справляться с возникающими трудностями. Благодаря этому сегодня производится огромное количество полимерных смесей, материалов, с помощью которых удастся решать важные практические задачи. ■

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проекты 12-03-00338а, 14-03-00617а.

Литература

1. Полимерные смеси: В 2-х т. / Под ред. Д.Пола и С.Ньюмена. М., 1981.
2. Платэ Н.А., Шибяев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980.
3. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. Структура и свойства блок-сополимеров и их растворов // Успехи химии. 1977. Т.46. №10. С.1871—1903.
4. Волынский А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах // Природа. 2006. №11. С.11—18.
5. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М., 1984.
6. Кабанов В.А. Полиэлектrolитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т.74. №1. С.5—23.
7. Kerns J., Hsieh F., Hiltner A., Baer E. Comparison of irreversible deformation and yielding in microlayers of polycarbonate with poly(methylmethacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile) // J. Appl. Polymer Sci. 2000. V.77. P.1545—1557.
8. Liu R., Bernal X.A., Hiltner A., Baer E. Interphase Materials by Forced Assembly of Glassy Polymers // Macromolecules. 2004. V.37. №18. P.6972—6979.
9. Шукин Е.А., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. 3 изд., перераб. и доп. М., 2004.
10. Волынский А.Л. Наноккомпозит с полимерной матрицей // Наука в России. 2009. №4. С.4—7.
11. Rukblya E.G., Litmanovich E.A., Dolinnyi A.I. et al. Penetration of poly(ethylene oxide) into the nanoporous structure of the solvent-crazed poly(ethylene terephthalate) films // Macromolecules. 2011. V.44. P.5262—5267.
12. De Gennes, P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca; N.Y., 1979.