

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРЕЙЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

© А. Л. Волинский, Е. С. Трофимчук, Н. И. Никонова,
Н. Ф. Бакеев

УДК 541.64:539.2:536.7

Проведен анализ литературных данных, посвященных механизму структурных перестроек твердых полимеров при их крейзинге в жидких средах. Изученный экспериментальный материал позволяет рассматривать крейзинг не только как некий вид самодиспергирования полимера при совместном действии механического напряжения и активной жидкой среды, но и как метод коллоидного диспергирования низкомолекулярных веществ в полимере. В процессе крейзинга активная жидкость заполняет пористую структуру крейзов и тем самым «доставляет» в объем полимера самые разнообразные низкомолекулярные вещества. Полагают, что крейзинг открывает пути получения разнообразных наноконструктов на основе широкого круга стеклообразных и кристаллических полимеров, с одной стороны, и целевых добавок на основе практически любых низкомолекулярных соединений — с другой.

Введение

Одним из важнейших и необходимых этапов создания наноконструктов является измельчение вещества до размеров частиц $\sim 1-50$ нм. По определению Русанова, указанный процесс является «насильственным» и поэтому чрезвычайно сложным и трудоемким [1]. Главной причиной возникающих трудностей является то, что при этом приходится работать против поверхностных сил. Более того, если удастся измельчить вещество до указанного уровня, возникает проблема стабилизации получаемой системы, поскольку избыток свободной поверхности всегда «склонен» инициировать идущие самопроизвольно процессы коагуляции и (или) коалесценции.

В этом контексте процесс крейзинга полимеров в жидких средах можно рассматривать как уникальное явление, позволяющее обойти вышеуказанные трудности или, другими словами, как универсальный метод создания широкого круга наноконструктов, одной из фаз в которых является стеклообразный или кристаллический полимер. Способность к крейзингу является фундаментальным свойством твердых полимеров. Реализовать его чрезвычайно просто. Для этого достаточно подвергнуть полимер деформации одноосного растяжения в так называемой адсорбционно-активной жидкости [2]. Крейзинг, являющийся по существу своеобразным проявлением эффекта Ребиндера в полимерах [3], приводит к диспергированию твердого полимера на мельчайшие агрегаты ориентирован-

ных макромолекул (фибриллы), разделенные микропустотами примерно такого же размера. Важно отметить, что размеры фибрилл и разделяющих их микропустот составляют $\sim 1-100$ нм, т. е. попадают область размеров фаз, характерную для наноконструктов. Создание фибриллярно-пористой структуры возможно только в том случае, если возникающие микропоры заполнены окружающей жидкой средой, в которой ведут деформацию полимера. Фактически это означает, что крейзинг полимера позволяет не только придать ему нанопористую структуру, но одновременно дает возможность заполнить эту структуру низкомолекулярным компонентом. В результате и полимер, и термодинамически несовместимое с ним низкомолекулярное вещество оказываются диспергированными до нанометрического уровня и, что очень важно, образуют высокодисперсную и очень однородную смесь. Условно создание наноконструкта можно разделить на следующие стадии: подготовка нанопористой полимерной матрицы, заполнение этой матрицы вторым компонентом и стабилизация получаемого наноконструкта.

В соответствии с этой схемой мы рассмотрим некоторые особенности развития микроскопической пористости в полимерах в процессе их крейзинга в жидких средах, методы заполнения этой структуры низкомолекулярным компонентом, а также данные о структуре и свойствах наноконструктов на основе крейзованных полимеров и некоторые общие принципы создания таких систем.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
Поступило в Редакцию 15 октября 2001 г.

1. Особенности развития нанопористости в полимерах, подвергаемых деформированию в жидких средах

Согласно классификации ИЮПАК [4], поры с размерами < 2 нм называются микропорами, от 2 до 50 нм — мезопорами и > 50 нм — макропорами. Оказывается, что путем крейзинга в жидкой среде возможна реализация пористости в полимере всех отмеченных выше размеров. Некоторое представление о структуре полимера, подвергнутого растяжению в жидкой среде, дает микрофотография, приведенная на рис. 1. Как следует из рис. 1, полимер действительно приобретает пористую структуру. Рассмотрим основные особенности возникновения такого рода пористости.

Как было отмечено выше, явление крейзинга полимера наблюдается при его механическом нагружении в особых жидких средах [2]. Указанные жидкости не должны вызывать набухания (растворения) полимера, но должны его хорошо смачивать, т. е. эффективно понижать его поверхностную энергию. Как следствие, такие жидкости получили название адсорбционно-активных сред [5].

При приложении растягивающей нагрузки к полимеру, находящемуся в адсорбционно-активной среде, в нем возникают и развиваются особые зоны пластически деформированного, пористого фибриллизованного материала — крейзы. Благодаря наличию микропустот в крейзах весь процесс легко регистрировать и изучать с помощью прямых микроскопических методик [2]. Именно таким образом в работе

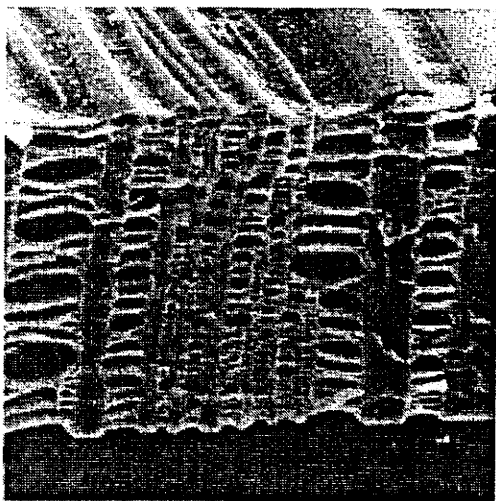


Рис. 1. Электронная микрофотография образца стеклообразного полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде. Ось растяжения полимера горизонтальна.

[6] была установлена многостадийность процесса крейзинга и его взаимосвязь с механическим откликом деформируемого полимера. На рис. 2 схематически представлена общая картина крейзинга полимера в жидкой среде и проведено сопоставление этих данных, полученных в прямых микроскопических наблюдениях, с соответствующей кривой растяжения. Хорошо видно, что на первых этапах растяжения полимера (до предела текучести — область I на кривой растяжения) на поверхности полимера зарождается определенное количество крейзов.

Зародившиеся крейзы при дальнейшем растяжении растут в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера, сохраняя практически постоянную и очень небольшую (доли микрона) ширину (стадия роста крейзов). Этот процесс продолжается до тех пор, пока растущие крейзы не заполняют поперечное сечение образца (область II на кривой растяжения). Этому моменту соответствует выход кривой растяжения на плато (рис. 2). После этого начинается следующая стадия крейзинга полимера в жидкой среде — уширение крейзов, когда проросшие через все сечение полимера крейзы увеличивают свои размеры в направлении оси растяжения полимера (область III на кривой растяжения). Очевидно, что при этом происходит основное превращение полимера в ориентированное (фибрилизованное) нанопористое состояние.

При крейзинге полимера в адсорбционно-активной среде существует еще одна стадия. Когда значительная часть полимера переходит в ориентированное фибриллизованное состояние, начинается коллапс пористой структуры [7]. Для этой стадии характерно заметное уменьшение поперечного сечения деформируемого образца,

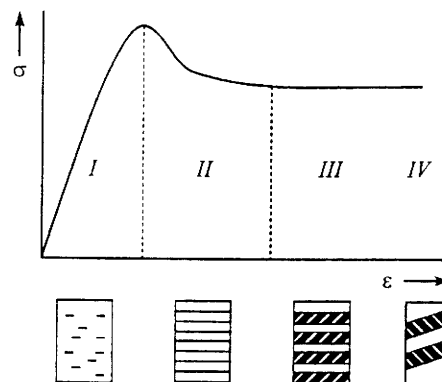


Рис. 2. Растяжение полимера в адсорбционно-активной среде и схематическое изображение отдельных стадий крейзинга полимера. I — область инициирования крейзов, II — область роста крейзов, III — область уширения крейзов, IV — коллапс структуры крейза.

сопровождающееся уменьшением его пористости [8], среднего размера пор [9] и удельной поверхности [2]. В отличие от других стадий крейзинга эта стадия не может быть строго привязана к кривой растяжения, поскольку величина деформации, при которой она начинается, зависит от величины естественной вытяжки полимера, а также от свойств адсорбционно-активной среды и геометрии деформируемого образца [10].

Рассмотрим основные факторы, определяющие основные характеристики пористой структуры полимера (пористость, средний диаметр пор, удельная поверхность) при его крейзинге в жидких средах. Как следует из представленных данных, крейзинг — многостадийный процесс, единственной движущей силой которого является механическое напряжение. Этот процесс может быть остановлен на любой его стадии простым снятием механического напряжения или, что то же, путем прекращения процесса деформирования. Как следствие, существует возможность создания таким простым путем бесчисленного множества полимерных материалов, различающихся своей пористой структурой. 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, имеющие высокоразвитую межфазную поверхность, являются адсорбентами. Действительно, полимеры, подвергнутые вытяжке в адсорбционно-активной среде, оказались неспецифическими, пористыми адсорбентами [11–13]. Сам факт адсорбции, безусловно, интересен, поскольку прямо доказывает наличие у крейзованных полимеров развитой межфазной поверхности. Еще более важно, что адсорбция позволяет охарактеризовать параметры пористой структуры полимера и проследить за ее эволюцией в процессе деформации полимера в адсорбционно-активной среде. В работах [11–13] для этой цели использовали сорбаты с различными молекулярными размерами, соизмеримыми с размерами возникающих пор. На рис. 3 представлены результаты таких исследований в виде зависимостей величины адсорбции каждого сорбата на полимерных образцах, растянутых до различных степеней в адсорбционно-активной среде. Фактически эти данные позволяют охарактеризовать доступность поверхности возникших при крейзинге пор для молекул сорбата различных размеров. Хорошо видно, что для наименьшего из сорбатов — иода (молекулярные размеры $\sim 5.4 \text{ \AA}$)

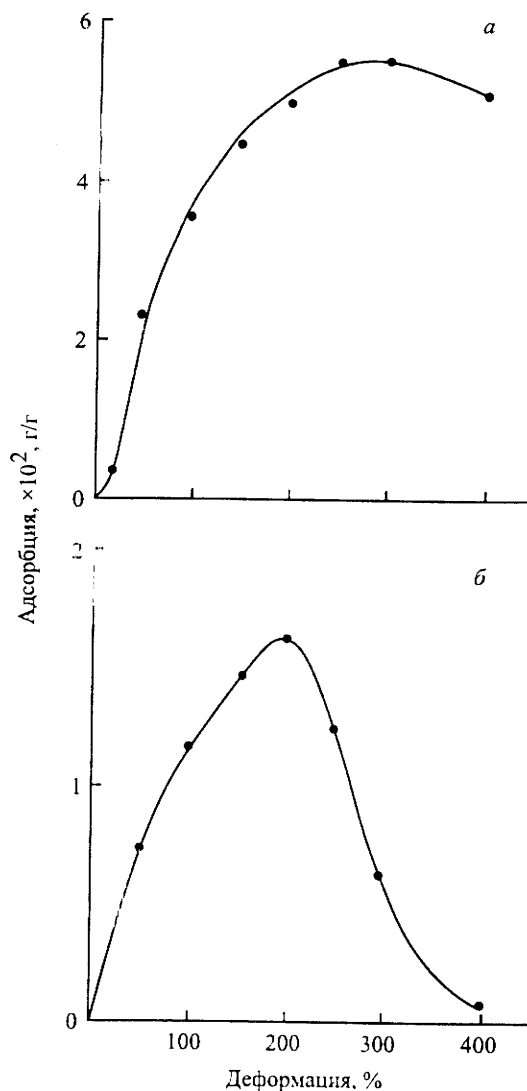


Рис. 3. Зависимость величины адсорбции иода (а) и Родамина С (б) из их водных растворов от степени вытяжки полиэтилентерефталата в адсорбционно-активной среде.

развивающиеся в полимере поры доступны для его молекул во всем интервале степеней растяжения. При малых степенях вытяжки адсорбция растет с деформацией, поскольку в процессе крейзинга увеличивается площадь межфазной поверхности полимера. Начиная с $\sim 150\%$ удлинения развивается процесс коллапса структуры, что сопровождается уменьшением площади межфазной поверхности [2]. Процесс коллапса отражается на адсорбции, что выражается в достижении предела величины адсорбции как функции степени вытяжки полимера в адсорбционно-активной среде. Увеличение молекулярных размеров сорбата до 17.5 \AA (органический краситель Родамин С) отражается на зависимости адсорбции от степени вытяжки. Хорошо видно, что после достижения $\sim 150\%$ вытяжки адсорбция Родамина С начинает снижаться практически до нуля. Очевидно, что уменьше-

ние 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.

Как следует из рассмотренных данных, благодаря крейзингу полимера существует простая возможность легко, плавно и в широких пределах изменять размер пор, пористость и удельную поверхность полимерной матрицы. Но это далеко не единственный способ регулирования структуры полимерной матрицы. В зависимости от структуры исходного полимера [14], природы жидкой среды [15], геометрии деформируемого образца [10], величины и скорости деформирования и температуры [2] можно легко и в широких пределах изменять число и расположение зон пластически деформированного полимера. Более того, существует возможность развития нанопористости не только в локальных зонах — крейзах, но и по всему объему полимера одновременно. Это развитие деформации по механизму так называемого делокализованного крейзинга [16—19]. Этот вид крейзинга характерен для деформирования кристаллических полимеров в активных жидких средах.

2. Пути получения и некоторые свойства нанокompозитов на основе крейзованных полимерных матриц

Важной особенностью крейзинга является эффективное заполнение возникающих микропустот в структуре растущего крейза окружающей жидкой средой. В свою очередь, заполнение нанопористой структуры крейза низкомолекулярным компонентом означает его измельчение до коллоидных размеров. В результате путем крейзинга удается взаимно диспергировать и очень однородно перемешать полимер с несовместимым низко- или высокомолекулярным компонентом. Это обстоятельство имеет следующие последствия с точки зрения создания новых видов нанокompозитов.

Во-первых, крейзинг позволяет простейшим путем (растяжением полимера в соответствующей среде) «доставить» в объем полимера и измельчить до коллоидных размеров низкомолекулярное вещество, термодинамически несовместимое с данным полимером. Это означает, что существует новый универсальный способ диспергирования низкомолекулярных веществ до коллоидного уровня, а следовательно, открывается возможность исследования свойств низкомолекулярных веществ, находящихся в высокодисперсном, коллоидном состоянии.

Во-вторых, крейзинг может рассматриваться как универсальный метод получения новых видов нанокompозитов. Исследование такого рода высокодисперсных смесей полимер—низкомолекулярное вещество представляет собой самостоятельную физико-химическую задачу. Исследования в этой области не только помогают понять многие особенности взаимодействия полимеров с мало совместимыми низкомолекулярными компонентами, но, как будет показано ниже, может дать дополнительную информацию о пористой структуре крейзов.

Необходимо отметить, что крейзинг позволяет вводить в структуру полимера практически любые низкомолекулярные вещества. Необходимым условием для этого является низкая температура плавления низкомолекулярного компонента или его растворимость в какой-либо адсорбционно-активной среде. В первом случае само низкомолекулярное соединение может служить адсорбционно-активной средой при повышенной температуре [но, очевидно, не выше температуры стеклования (плавления) деформируемого полимера]. В результате вытяжки полимера в расплаве этого вещества происходит крейзинг, и его пористая структура оказывается заполненной этим веществом. Последующее охлаждение позволяет закристаллизовать низкомолекулярный компонент *in situ* и получить полимерный нанокompозит, в котором низкомолекулярный компонент закристаллизован в высокодисперсном состоянии. Во втором случае в объем крейза вводится растворенное в адсорбционно-активной среде вещество. Последующее испарение летучего компонента также приводит к кристаллизации *in situ* растворенного вещества. В этом случае, очевидно, в объем крейза можно ввести низкомолекулярные вещества практически с любой температурой плавления [20,21].

Оба вышеуказанных способа предусматривают прямое введение низкомолекулярных веществ в объем крейзов, в связи с чем этот способ введения в структуру крейзов мы в дальнейшем будем называть прямым способом введения.

Очевидно, что существует также множество веществ, которые невозможно ввести в крейзуемый полимер вышеуказанным способом. К таким веществам, например, относятся металлы, многие их соли, окислы и другие вещества неорганической природы. В этом случае вышеуказанные смеси полимер—низкомолекулярное вещество получают путем химической реакции соответствующих прекурсоров непосредственно в пористой структуре крейзов (*in situ*). В даль-

нейшем мы будем называть такой способ получения наноккомпозитов непрямым методом введения низкомолекулярных веществ в структуру крейзов.

2.1. Прямой метод получения наноккомпозитов путем крейзинга полимеров в жидких средах

Первое исследование по введению низкоплавкого вещества в полимер путем крейзинга было выполнено на примере системы аморфный полиэтилентерефталат—*n*-октадекан (т. пл. 28°C) [22]. Образец полимера растягивали в среде жидкого *n*-октадекана при 50°C и охлаждали в зажимах растягивающего устройства. В результате этой процедуры *n*-октадекан, являющийся эффективной адсорбционно-активной средой, заполняет пористую структуру крейзов, а затем кристаллизуется в полимерной матрице. Таким простым способом удается получить наноккомпозиты с содержанием низкомолекулярного компонента до 50 мас% и более. Количество введенного низкомолекулярного компонента будет зависеть от эволюции пористой структуры полимера в процессе его растяжения в адсорбционно-активной среде (рис. 2, 3). Независимо от степени вытяжки полимера в адсорбционно-активной среде низкомолекулярный компонент оказывается диспергированным на мельчайшие агрегаты, очевидно не превышающие по размерам диаметр пор в структуре крейзов (десятки-сотни ангстрем). Получение указанных наноккомпозитов не только открывает возможности создания нового класса перспективных материалов, но дает возможность исследования свойств вещества в высокодисперсном, коллоидном состоянии. Рассмотрим некоторые результаты таких исследований.

2.1.1. Особенности фазовых переходов низкомолекулярных веществ, включенных в объем крейзов

На рис. 4 представлены типичные калориметрические кривые кристаллизации *n*-октадекана, находящегося в свободном состоянии (а) и включенного в пористую структуру полиэтилентерефталата (б). Хорошо видно, что 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 [23]. В то же время для *n*-октадека-

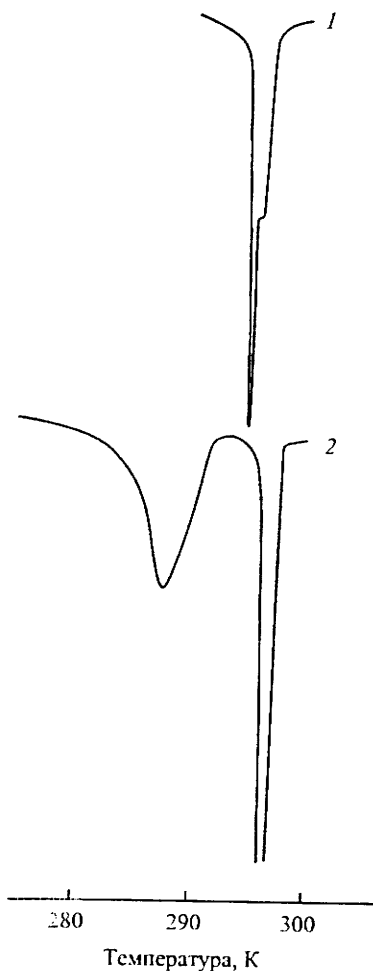


Рис. 4. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии кристаллизации *n*-октадекана (1) и *n*-октадекана, введенного в крейзы полиэтилентерефталата (2). Степень вытяжки полиэтилентерефталата в *n*-октадекане 50%.

на, находящегося в полимерной матрице, обнаруживаются неизвестные ранее особенности в теплофизических свойствах. Как видно из рис. 4, кривая 2, кристаллизация проходит как бы в два этапа. Сначала наблюдается переход, совпадающий по температуре с соответствующим переходом в свободном *n*-октадекане, а затем — экзотермический пик при температуре, на 6–8°C ниже температуры плавления свободного *n*-октадекана. Хорошо видно, что основной вклад (~80%) в теплоту кристаллизации вносит широкий низкотемпературный пик.

Причины указанных различий в значительной степени удается выяснить, изучая процесс отмывки *n*-октадекана из пористой структуры полиэтилентерефталата. На рис. 5 представлена зависимость относительного изменения массы образца полиэтилентерефталата, содержащего *n*-октадекан, от длительности его отмывки *n*-гексаном. Хорошо видно, что значительная часть введенного *n*-октадекана действительно

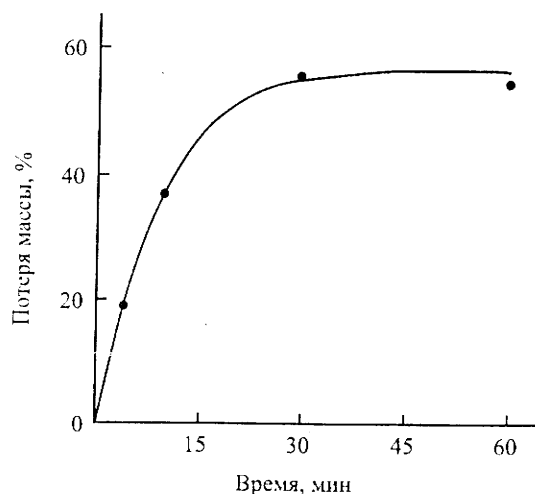


Рис. 5. Зависимость потери массы образца полиэтилентерефталата, содержащего *n*-октадекан, введенный путем крейзинга, от времени его отмывки *n*-гептаном.

отмывается, однако большое его количество остается внутри полимера. На рис. 6 представлены калориметрические кривые кристаллизации образцов полиэтилентерефталата, подвергнутых отмывке в *n*-гексане в течение различного времени. Видно, что в первую очередь отмывается та часть введенного *n*-октадекана, температура кристаллизации которого совпадает

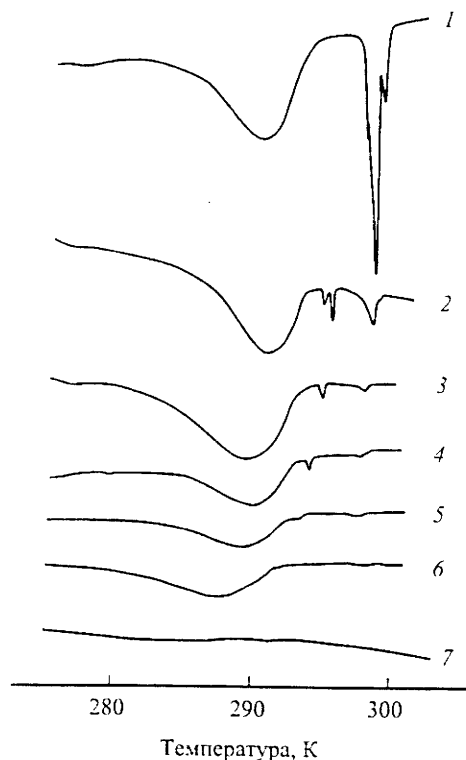


Рис. 6. Термограммы образцов полиэтилентерефталата, содержащих *n*-октадекан, полученные после отмывки образцов в *n*-гептане в течение 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5), 30 (6) и 60 мин (7).

с температурой кристаллизации свободного *n*-октадекана (рис. 6, кривые 1, 2). Дальнейшая отмывка постепенно приводит к удалению из полимера части *n*-октадекана, ответственного за низкотемпературный широкий пик кристаллизации (рис. 6, кривые 2—7). Хотя длительная отмывка и приводит к полному исчезновению температурных переходов в системе полиэтилентерефталат—*n*-октадекан, а также к исчезновению соответствующих рефлексов на рентгенограммах, значительная доля углеводорода остается в полимере (рис. 5).

Очевидно, что высокотемпературный кристаллизационный пик связан с небольшим количеством *n*-октадекана, находящимся на поверхности образца в макроскопических неровностях его рельефа или в крупных порах. Естественно, что по теплофизическим свойствам эта часть *n*-октадекана заметно не отличается от свободного *n*-октадекана (ср. рис. 4, кривая 1, и рис. 6). Широкий низкотемпературный пик кристаллизации связан, очевидно, с той частью *n*-октадекана, которая находится непосредственно в пористой структуре крейзов полимера. Снижение температуры кристаллизации обусловлено зависимостью температуры перехода от размера образующегося зародыша. Согласно формальной теории зародышеобразования, чем меньше размер зародыша или протяженность участка новой фазы, тем ниже его температура кристаллизации. По величине переохлаждения можно оценить и размер характеристического зародыша, присущего кристаллизации свободного *n*-октадекана. Эта величина, вычисленная из данных дифференциально-сканирующей калориметрии, составила $\sim 165 \text{ \AA}$. Размер зародыша оказывается значительно больше, чем размер большей части пор в структуре полиэтилентерефталата, деформированного в адсорбционно-активной среде. Размеры кристаллизующейся фазы ограничены стенками пор, и протяженность ее оказывается меньше, чем зародыш в свободном *n*-октадекане. В результате этого заметно снижается температура кристаллизации вещества, диспергированного до столь малых агрегатов. Распределение пор по размерам в полимере является достаточно широким, так как низкотемпературный пик кристаллизации весьма растянут по температурной шкале. Это обстоятельство позволило использовать обнаруженное явление для оценки распределения по размерам пор, характерного для полимера, деформированного в данной адсорбционно-активной среде. Методика такого расчета приведена в работе [22]. Результаты этого расчета представлены на рис. 7 в виде распределений

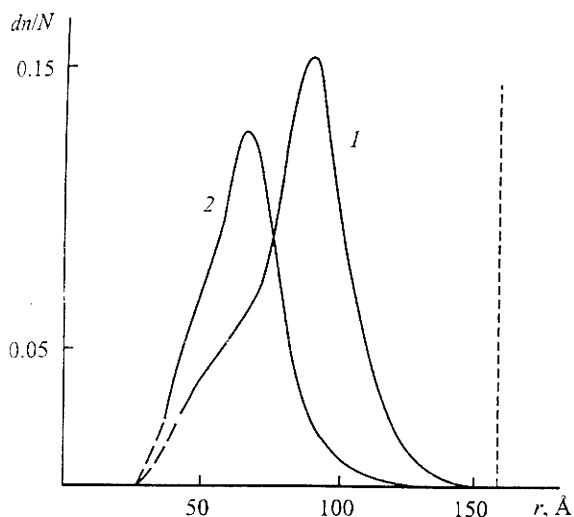


Рис. 7. Распределение пор по размерам в структуре образцов полиэтилентерфталата, деформированных в *n*-октадекан на 50 (1) и 400% (2). Вертикальным пунктиром обозначен размер критического зародыша кристаллизации *n*-октадекана в свободном состоянии.

пор по размерам для образцов полиэтилентерфталата, растянутых в *n*-октадекане на 50 или 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 на основании других методов исследования представлениям об эволюции пористой структуры полимера в процессе его деформации в адсорбционно-активной среде (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 *n*-октадекана. В работе [22] показано, что доля неотмываемого *n*-октадекана растет с увеличением степени растяжения и достигает значительных величин (~25%). Представленные данные свидетельствуют о том, что в полимере, деформированном в адсорбционно-активной среде до высоких степеней вытяжки, имеется значительное количество внутренних микропустот, недоступных для растворителя, в результате чего введенное низкомолекулярное вещество не может быть извлечено из полимера путем его экстракции. Такая структура возникает в результате коллапса структуры крейзов таким образом, как это представлено на рис. 2. В то же время указанные замкнутые микропустоты оказываются столь малого размера, что находя-

щийся в них *n*-октадекан не может образовать протяженную кристаллическую фазу, в результате этого на термограммах не регистрируются его фазовые переходы. На соответствующих рентгенограммах отсутствуют рентгеновские рефлексы, характерные для кристаллической структуры *n*-октадекана. Другими словами, часть низкомолекулярного компонента находится в порах столь малого размера, что он не может образовать протяженную кристаллическую фазу. Возникает интересная возможность оценить размер агрегата молекул, ниже которого к нему не применимо термодинамическое понятие «фаза». В случае *n*-октадекана, как следует из рис. 7, этот размер равен ~25 Å.

В дальнейших исследованиях было показано, что рассмотренные выше особенности фазовых переходов низкомолекулярных веществ в крейзованных полимерных матрицах имеют общий характер. Эти особенности (расширение фазовых переходов и сдвиг их в низкотемпературную область) наблюдаются для самых различных низкомолекулярных веществ (углеводородов, жирных кислот и спиртов) и самых различных крейзованных полимеров (полиэтилентерфталат, полиэтилен высокой плотности, полипропилен, полиамид-6, политетрафторэтилен, полиметиметакрилат, поливинилхлорид) [24—30]. Очевидно, что такого рода общность указанных явлений обусловлена структурными особенностями фибриллярно-пористой структуры крейзов. Следует отметить, что указанные особенности наблюдаются как для полимеров, подвергнутых классическому крейзингу, так и для делокализованного полимера. Это связано с тем, что в данном случае решающее значение имеют не морфологические особенности пористой структуры полимера, а абсолютные размеры пор. Размеры пор для обоих видов крейзинга находятся в пределах 10—500 Å, т. е. в области типичных коллоидных размеров, что и определяет основные особенности фазовых переходов низкомолекулярных веществ в таких системах.

Указанные особенности теплофизического поведения низкомолекулярных веществ в структуре крейзов не являются единственными. Для веществ, способных показывать полиморфные переходы, кристаллизация в узких порах имеет свои особенности. Так, в работах [27,29] методами дифференциальной сканирующей калориметрии был исследован фазовый состав низкомолекулярных соединений, введенных в пористые полимерные матрицы. На рис. 8 представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии нормального углеводорода генэикозана в свободном состоянии и в крейзах ряда

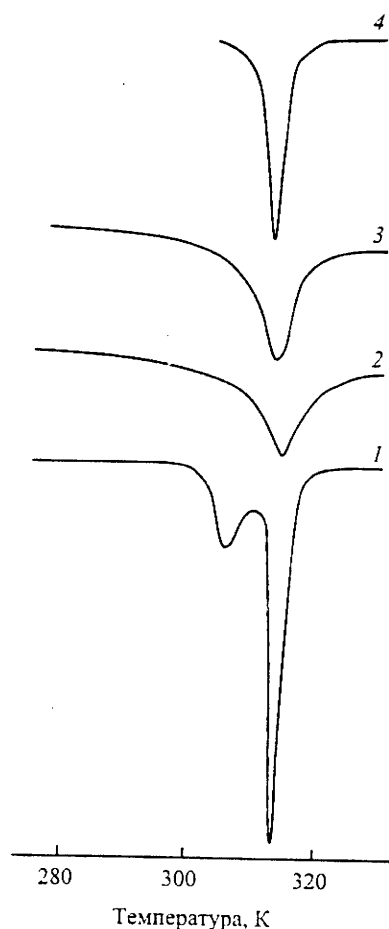


Рис. 8. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии плавления генэйкозана в свободном состоянии (1) и в крейзованных образцах полиэтилена высокой плотности (2), полиамида-6 (3) и полиэтилентерефталата (4).

полимерных матриц. Появление двух пиков на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (кривая 1) относится к полиморфному переходу генэйкозана из R- в A-модификацию. На кривых 2—4 можно видеть только один широкий высокотемпературный пик, относящийся к процессу плавления генэйкозана в полимере. Следовательно, можно сделать вывод, что генэйкозан в крейзах различных полимерных матриц находится только в одной высокотемпературной R-модификации. Подобные результаты, подтверждающие существование высокотемпературной модификации низкомолекулярного соединения в крейзах, были получены для тридекановой кислоты и цетилового спирта [27,29]. Во всех случаях введенное в пористую структуру полимера вещество находится в высокотемпературной модификации, которая является нестабильной для того же вещества, находящегося в свободном состоянии.

Высокая стабильность модификаций низкомолекулярных соединений, нестабильных в сво-

бодном состоянии, можно объяснить, используя высокую дисперсность микропористых структур. В микропорах все полиморфные превращения могут протекать только в том температурном интервале, где радиус критического зародыша 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, то не происходит полиморфных превращений и образуется только высокотемпературная полиморфная модификация низкомолекулярного соединения.

Низкомолекулярные соединения, закристаллизованные в микропорах крейзованных ориентированных полимерных матриц, находятся в высокодисперсном состоянии. Следовательно, анализ их фазовых переходов в изучаемых системах необходимо проводить, используя поверхностную компоненту термодинамических функций (свободной энергии, энтальпии, энтропии). Представим термодинамические функции низкомолекулярного соединения как сумму объемных и поверхностных компонент. Затем, учитывая, что величина удельной поверхности системы не изменяется при полиморфном превращении низкомолекулярного соединения в полимерных микропорах, легко получить уравнения, описывающие изменения удельных поверхностных компонент термодинамических потенциалов на границе полимер—низкомолекулярное вещество и зависимости термодинамических параметров процесса плавления низкомолекулярного соединения от величины зародыша (размера ограничивающих пор).

Необходимо отметить, что не только процесс плавления низкомолекулярного вещества, но и его кристаллизация в пористой полимерной структуре зависят от размера пор полимерной матрицы. Этот факт был убедительно доказан при изучении процессов плавления и кристаллизации тридекановой кислоты в крейзах политетрафторэтилена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (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 размера критического зародыша при использовании экспериментально определяемых термодинамических параметров фазовых переходов низкомолекулярного вещества в полимерных матрицах и в свободном состоянии.

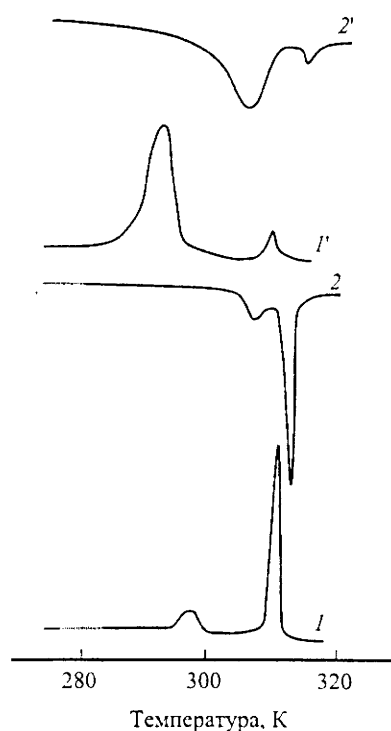


Рис. 9. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии кристаллизации (1, 1') и плавления (2, 2') тридекановой кислоты в свободном состоянии (1, 2) и в крейзах полиэтилентерефталата (1', 2').

Для проверки применимости описанного выше 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 результатов с данными дифференциальной сканирующей калориметрии [30,31] иллюстрирует табл. 1. Видна хорошая корреляция между величинами, полученными различными методами, что является убедительным доказательством применимости термодинамиче-

ского анализа для описания фазовых переходов низкомолекулярного вещества в крейзах полимеров.

2.1.2. 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 являются единственной особенностью структуры крейзов. Очень важным является приблизительно параллельное расположение фибрилл 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 должна оказывать влияние и на процесс кристаллизации низкомолекулярного вещества в объеме.

Это влияние было обнаружено и изучено при рентгеноструктурном исследовании множества систем крейзованный полимер—низкомолекулярный наполнитель [20,21,31]. Оказалось, что независимо от используемого полимера и природы вводимого кристаллизующегося вещества во всех случаях низкомолекулярное соединение кристаллизуется с образованием высокоупорядоченных текстур. Их рентгенограммы напоминают рентгенограммы, обычно получаемые от монокристаллов. Описываемое явление носит общий характер и наблюдается как при использовании в качестве матриц крейзованных кристаллизующихся полимеров (полиэтилентерефталат, поликарбонат), так и аморф-

Таблица 1

Параметры пористой структуры крейзованных полимеров

Система	Диаметр фибрилл, нм	Диаметр пор, нм	
		малоугловое рентгеновское рассеяние	дифференциальная сканирующая калориметрия
Полиэтилентерефталат/генэйкозан	8.0	6.0	6.5
Полиэтилентерефталат/тридекановая кислота	10.5	7.0	5.0
Поликарбонат/тридекановая кислота	29.0	7.0	5.0
Найлон-6/цетиловый спирт	8.3	4.6	7.0

ных (атактический полиметилметакрилат) [20, 21]. Все описываемые особенности сохраняются при введении в крейзованные 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 [24—31] было исследовано большое количество нанокомпозитов на примере ряда крейзованных полимеров с одной стороны и диспергированных в них длинноцепочечных жирных спиртов, углеводов и кислот — с другой. 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 [29]. Схематически характер упаковки асимметричных молекул в ориентированных порах крейзов и соответствующие им рентгенографические рефлексы представлены на рис. 10. Нормальная и параллельная ориентации слоевых плоскостей низкомолекулярных веществ относительно направления растяжения полимера обозначим 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 крис-

сталлизации в полимерных матрицах. Для линейного углеводорода генэйкозана и цетилового спирта ориентация слоев происходит перпендикулярно или параллельно оси растяжения (направлению пор) полимера (рис. 10, а, б, г). Для длинноцепочечных кислот наряду с параллельной ориентацией наблюдается и наклонный характер ориентации кристаллических слоев (рис. 10, в).

Ориентация низкомолекулярных веществ, сопровождающая их кристаллизацию в узких (~10 нм) асимметричных порах крейзованных полимерных матриц, главным образом определяется 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 поверхностной составляющей свободной энергии на границе раздела полимер—низкомолекулярное вещество.

В работах [31,32] было показано, что существует некоторый фактор, определяющий параметры кристаллической решетки низкомолекулярного вещества в полимерной матрице. Этот фактор связан с существованием внутренних напряжений в полимере, содержащем крейзы. Важно отметить, что величина и направление напряжений определяют характер деформации кристаллической решетки низкомолекулярного вещества, находящегося в объеме крейза.

Ориентирующее влияние высокоразвитой структуры крейза сказывается не только на процессе кристаллизации обычных низкомолекулярных веществ. Это влияние прослеживается и на фа-

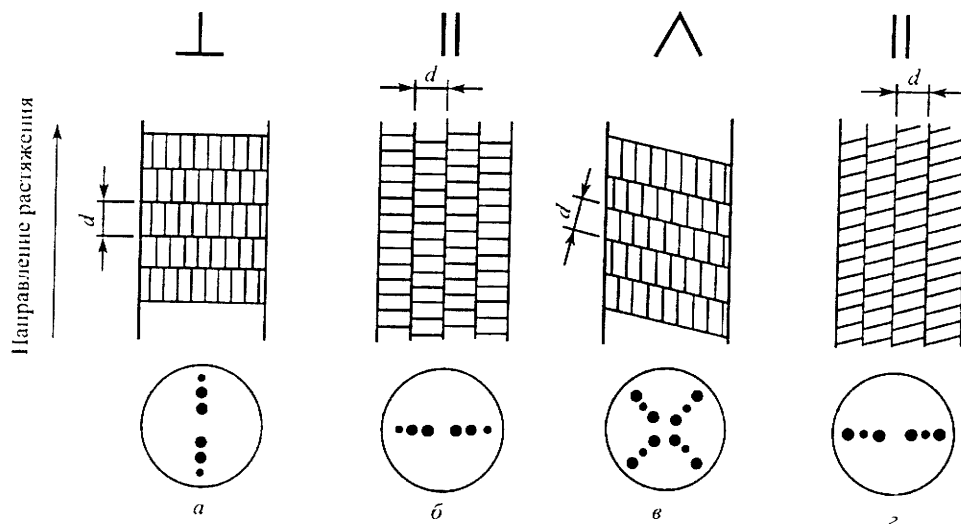


Рис. 10. Слойная ориентация генэйкозана, цетилового спирта (а, б) и карбоновых кислот (в, г) в порах полимерных матриц и расположение соответствующих рефлексов на рентгенограммах.

Таблица 2

Ориентация и фазовый состав низкомолекулярных веществ в крейзованных полимерных матрицах

Низкомолекулярное вещество	Полимерная матрица	Ориентация	Слоевое расстояние, $d \cdot 10$ нм	
			в полимере	в свободном состоянии
Генэйкозан	Полиэтилен высокой плотности	⊥	28.8	
	Политетрафторэтилен	⊥	28.6	
	Полипропилен	⊥	28.7	
	Полиэтилентерефталат	⊥	28.8	28.65 (A)
	Найлон-6	⊥	28.8	28.92 (R)
	Поликарбонат		28.5	
	Поливинилхлорид		28.6	
Цетиловый спирт	Полиэтилен высокой плотности	⊥	45.5	
	Политетрафторэтилен	⊥	45.4	37.37 (γ)
	Полиэтилентерефталат	⊥	45.4	43.83 (α)
	Найлон-6	⊥	4.54	44.9 (β)
	Поликарбонат		4.54	
Ундекановая кислота	Полиэтилен высокой плотности	∧	26.1	25.68 (C')
	Политетрафторэтилен		25.9	30.16 (A')
	Поликарбонат		26.1	
Додекановая кислота	Полиэтилен высокой плотности	∧	27.7	
	Полипропилен	∧,	27.7	31.2 (A)
	Полиэтилентерефталат	∧,	27.7	27.42 (C)
	Поликарбонат		27.7	
Тридекановая кислота	Полиэтилен высокой плотности	∧	30.1	
	Политетрафторэтилен	∧	29.8	
	Полипропилен	∧,	30.0	
	Полиэтилентерефталат	∧,	30.1	35.35 (A')
	Найлон-6	∧	29.7	30.0 (C')
	Поликарбонат		29.7	
	Поливинилхлорид		29.8	
	Полиметилметарилат		29.8	
Пентадекановая кислота	Полиэтилен высокой плотности	∧	35.5	40.2 (A')
	Полипропилен	∧,	35.7	35.8 (B')
	Полиэтилентерефталат	∧,	35.6	34.4 (C')
	Поликарбонат		35.8	

зовых переходах, происходящих и в жидкокристаллических соединениях. Так, в работе [33] были исследованы фазовые переходы *n*-бутоксипбензилиденаминобензонитрила 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 жидкокристаллические вещества, введенные в пористую структуру крейзованных полимерных матриц, ориентируются с высокой степенью упорядочения, обратимо изменяющейся при фазовых переходах.

2.2. Непрямой метод введения низкомолекулярных веществ в структуру крейзов

Итак, мы рассмотрели некоторые особенности кристаллизации низкомолекулярных веществ в нанопористой структуре крейзов. Как было отмечено выше, прямым методом можно ввести в объем крейзов только ограниченный круг низкомолекулярных веществ по причинам, указанным ранее. Нерастворимые в адсорбционно-активной среде и неплавкие ниже температуры стеклования (плавления) деформируемого полимера вещества, очевидно, не могут быть введены в объем крейза прямым методом. Тем не менее

именно наноккомпозиты на основе полимеров, содержащих металлы, полупроводники, сегнетоэлектрики и другие целевые добавки, представляют собой несомненный интерес с прикладной точки зрения. В связи с этим были разработаны методы получения наноккомпозитов путем химической реакции соответствующих прекурсоров непосредственно в полимерной матрице (*in situ*). Фактически в этом 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 в них различных химических реакций (восстановления, обмена и т. д.). Такой подход для решения проблемы формирования наноккомпозитов дает возможность решить несколько фундаментальных проблем: стабилизации нанофаз за счет ограничивающего фактора стенки и смещения на наноуровне термодинамически несовместимых компонентов.

Первая попытка осуществить химическую реакцию *in situ* в структуре крейзованного полимера была предпринята в работе [21]. В этой работе в структуре крейзованного полиэтилентерефталата был осуществлен классический фотографический процесс. С этой целью пленку полиэтилентерефталата растягивали в водно-спиртовом растворе иодида калия. В результате такой вытяжки удалось ввести в пленку 25 мас% иодида калия. Затем полученную пленку помещали в водно-спиртовой раствор нитрата серебра. В результате в структуре полимера выделялись кристаллы хлорида серебра. И наконец, полученный образец выдерживали в растворе стандартного фотопроявителя. Такая обработка позволила разложить хлорид серебра до металлического серебра. Все стадии этого процесса контролировали с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Особенностью процесса является постепенная полная разориентация низкомолекулярного компонента при реакциях *in situ*. Так, если на первой стадии иодид калия кристаллизуется с образованием хорошей текстуры, то хлорид серебра на второй стадии процесса ориентирован очень слабо, а серебро, выделяющееся на последней стадии, абсолютно изотропное.

Рассмотренный выше метод введения металла в структуру крейза имеет ограниченные возможности с точки зрения заполнения объема крейза низкомолекулярным компонентом. Действительно, с ростом концентрации раствора не-

органического вещества, заполняющего пористую структуру полимера, возрастает и содержание низкомолекулярного компонента после удаления растворителя [34]. Очевидно, что таким образом принципиально невозможно заполнить пористую структуру полимера полностью так, как это имеет место при вытяжке полимера в расплаве низкомолекулярного вещества. Даже для очень хорошо растворимых веществ, например иодида калия в водно-спиртовом растворе, количество неорганического компонента не превышает 30–50 мас% [34]. Согласно данным электронной микроскопии, даже в случае насыщенного раствора иодида калия большая часть структуры крейза оказывается незанятой низкомолекулярным компонентом.

В то же время хорошо известно, что величина пористости, развивающейся в полимере в процессе его вытяжки в адсорбционно-активной среде, может быть очень высокой. Стеклообразные полимеры часто деформируются в условиях одноосного растяжения в жидких средах таким образом, что изменение геометрических размеров образца практически полностью связано с развитием пористости, а вклад других видов деформации пренебрежимо мал. Несложная оценка позволяет сделать вывод, что полное заполнение пор в образце, растянутом таким образом на 100%, низкомолекулярным веществом с удельным весом 3 г/см³ должно обеспечить его привес в 300 мас% относительно массы исходной полимерной матрицы.

Для того чтобы преодолеть указанное противоречие и добиться высоких степеней заполнения пористой структуры полимера неорганическим веществом, можно попытаться использовать метод встречной диффузии, подробно описанной в работе [35]. Этот путь введения низкомолекулярного вещества принципиально отличается от описанного ранее. Для этого крейзованную полимерную пленку, т. е. пленку, имеющую сквозную пористую структуру, располагают в виде мембраны в диализной ячейке и заполняют объемы по разные стороны мембраны растворами компонентов, способных взаимодействовать друг с другом. В этом случае низкомолекулярные вещества будут диффундировать навстречу друг другу и встречаться непосредственно в объеме пор мембраны. Следовательно, химическая реакция произойдет в порах, что позволит существенно более эффективно заполнить пористую структуру полимера, чем это было сделано в работах [20,34].

В работе [20] этот метод был проиллюстрирован классическим фотопроектором, использованным

ранее. С этой целью крейзованный образец полиэтилентерефталата помещали в диализную ячейку, заполненную с одной стороны водно-спиртовым раствором азотнокислого серебра, а с другой — раствором хлористого натрия. Через сутки пленку извлекали из ячейки, промывали водой, высушивали и исследовали методом электронной сканирующей микроскопии.

Оказалось, что в этом случае процесс выделения низкомолекулярного компонента резко отличается от рассмотренного выше. Электронно-микроскопическое исследование показало, что примерно в середине каждого крейза находится только один кристалл хлористого серебра высотой ~ 15 мкм и шириной, равной расстоянию между стенками каждого крейза. Таким образом действительно удается достаточно эффективно заполнить объем крейза низкомолекулярным неорганическим веществом.

В той же работе удалось осуществить фотографический процесс в полимерной матрице до конца, т. е. разложить хлористое серебро с выделением металлического серебра. С этой целью образец полиэтилентерефталата переносили в стандартный фотопроявитель и выдерживали течение 2 сут. После этого образец высушивали и изучали электронно-микроскопическим методом.

Обработка хлористого серебра проявителем действительно приводит к выделению в объеме крейзов мелких кристаллов металлического серебра. Такие кристаллы имеют более рыхлую структуру, чем кристаллы хлористого серебра, из которых они образованы. В то же время процедура разложения хлористого серебра позволяет прояснить вопрос о взаимодействии растущего кристалла с фибриллярной структурой крейза. Согласно данным электронной микроскопии, кристаллики серебра отлагаются на индивидуальных фибриллах крейза, образуя в некоторых случаях бусовидную структуру.

В дальнейшем неоднократно исследовалось создание методом встречной диффузии разнообразных наноконпозитов на основе ряда полимеров (полипропилен, полиэтилен высокой плотности, полиамид-6 и др.) с одной стороны и металлов и окислов — с другой [36—43]. В частности, металлополимеры получали путем встречной диффузии солей соответствующих металлов и восстановителя, например раствора борогидрида натрия. Было показано, что разработанный метод является универсальным и позволяет получить целый комплекс различных наноконпозитов. Такого рода наноконпозиты могут быть проводниками и полупроводниками,

получаемыми в виде пленок, имеющих высокие механические свойства, характерные для исходных полимерных матриц. Получаемые конпозиты обнаруживают большое разнообразие морфологических форм. В частности, металлический никель образует сферические кристаллиты в полипропиленовой матрице размером $\sim 0.2—0.3$ мкм (рис. 11). В получаемых конпозитах легко регулировать не только общее содержание низкомолекулярной дисперсной фазы, ее компактность и дисперсность, но и расположение внутри полимерной фазы. На рис. 12 схематически представлены некоторые возможные варианты расположения низкомолекулярной фазы внутри полимерной пленки.

Кроме рассмотренных выше существует еще один универсальный метод выделения металлов из их соединений — это электролиз. Этот метод был применен в работе [44] для получения смесей полимеров и металлов с использованием крейзованных полимерных матриц. Методика электролитического получения металлополимеров следующая. Крейзованную полимерную пленку помещают на графитовый катод в особой электрохимической ячейке, заполненной раствором соли металла. С помощью второго электрода, находящегося в том же растворе, генерируется контролируемое напряжение. Так как катод покрыт тонкой пористой полимерной пленкой, металл осаждался в объеме пор полимерной матрицы. Таким образом было проведено наполнение различными металлами (медь, никель, железо, кобальт, серебро и др.) крейзованных полимерных матриц (поливинилхлорид, полиэтилентерефталат, полиэтилен высокой плотности, полипропилен и др.). Количество

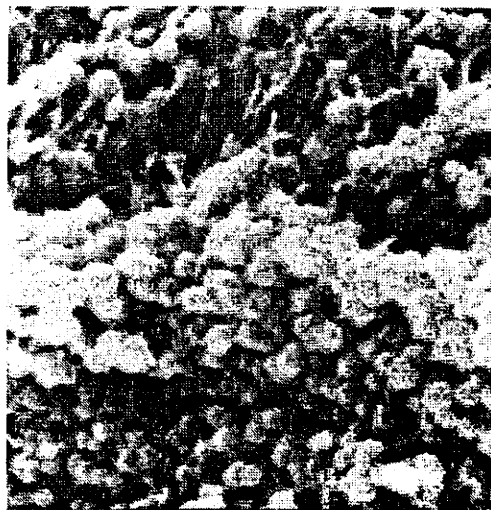


Рис. 11. Электронная сканирующая микрофотография крейзованного образца полипропилена, содержащего 85 мас% никеля, введенного методом встречной диффузии.

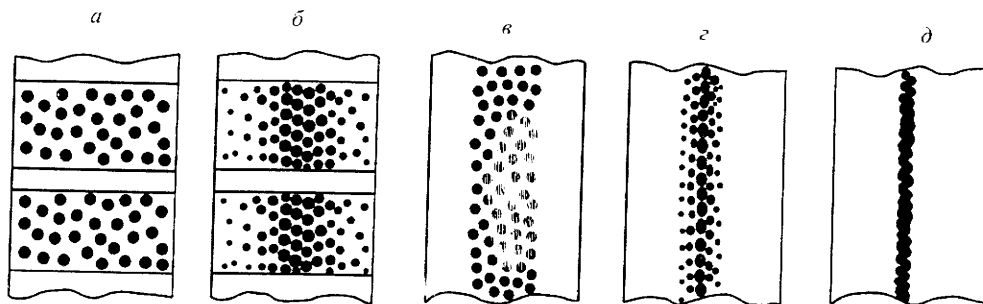


Рис. 12. Схематическое изображение различных вариантов распределения низкомолекулярного компонента в крейзованных полимерных матрицах, полученных по классическому (а, б) и по делокализованному (в-д) крейзингу методом встречной диффузии в зависимости от условий проведения эксперимента (концентрации реагентов, температуры и вязкости среды).

осажденного металла можно контролировать, изменяя время электрохимического восстановления металла или пористость исходной полимерной матрицы. В зависимости от вида крейзинга [16—19] частицы металла могут располагаться в отдельных узких областях, крейзах или образовывать высокодисперсную непрерывную фазу внутри полимерной матрицы. Например, на рис. 13 представлены электронные микрофотографии крейзованных образцов полиэтилентерефталата до (а) и после (б) 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 >300 мас% относительно ненаполненной полимерной матрицы. Получение таких композиций открывает путь к созданию новых видов комбинированных материалов с полимерной основой.

В заключение необходимо отметить еще одно важное обстоятельство, подчеркивающее перспективность создания нанокмозитов с использованием крейзинга полимеров в жидких средах. Дело в том, что по существу крейзинг полимера является одним из видов неупругой пластической деформации полимера. Такая деформация лежит в основе технологического приема, широко используемого при производстве полимерных волокон и пленок, — ориентацион-

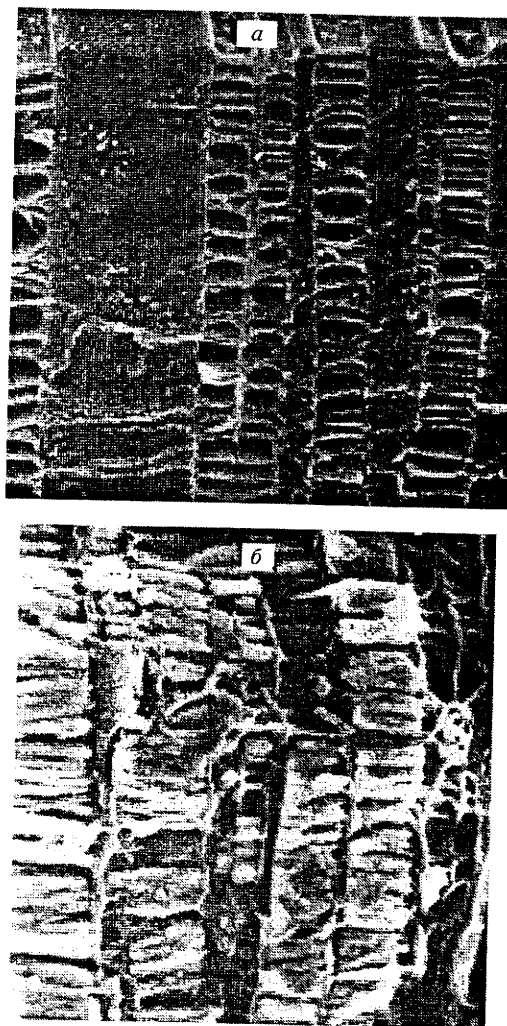


Рис. 13. Электронная сканирующая микрофотография крейзованного образца полиэтилентерефталата (а) и того же образца после введения в него металлической меди методом электрохимического осаждения (б).

ного вытягивания полимеров. Естественно, что ввиду большой важности этого процесса ориентационное вытягивание полимеров имеет совершенное технологическое оформление. В насто-

ящее время в промышленности используется большое количество совершенных высокоскоростных машин, позволяющих осуществить ориентационное вытягивание пленок и волокон в непрерывном режиме. В связи с вышеизложенным делались неоднократные и успешные попытки [45,46] осуществить крейзинг полимера в непрерывном режиме. Другими словами, существует принципиальная возможность получения наноккомпозитов 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 наноккомпозиты могут быть изготовлены с помощью существующего технологического оборудования, в непрерывном режиме с высокими скоростями, характерными для производства полимерных пленок и волокон.

Заключение

Рассмотренный экспериментальный материал позволяет рассматривать крейзинг не только как некий вид самодиспергирования полимера при совместном действии механического напряжения и активной жидкой среды. Крейзинг — это также метод коллоидного диспергирования низкомолекулярных веществ. В процессе крейзинга активная жидкость заполняет пористую структуру крейзов и тем самым «доставляет» в объем полимера самые разнообразные низкомолекулярные вещества. В результате такого рода коллоидного диспергирования низкомолекулярные вещества приобретают особые свойства. Температуры и протяженность фазовых переходов в таких веществах изменяются. Изменяются также и температурные интервалы, в которых устойчивы те или иные полиморфные модификации данного вещества. Особый интерес представляет способность низкомолекулярных веществ, введенных в объем крейзов, ориентироваться относительно оси растяжения полимера. Такая ориентация носит универсальный характер и определяется характером и интенсивностью взаимодействия низкомолекулярного вещества с материалом полимерной матрицы. Крейзинг открывает новые возможности получения высокодисперсных наноккомпозитов на основе широкого круга полимеров с самыми разнообразными низкомолекулярными веществами, такими как металлы, окислы, соли, а также с другими полимерами.

Работы в области получения наноккомпозитов на основе крейзованных полимеров только начи-

нают интенсивно развиваться, но уже сейчас можно предсказать их большую практическую перспективность.

Авторы выражают искреннюю признательность А. И. Русанову за плодотворные дискуссии и ценные замечания, сделанные при обсуждении данной работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 99-03-33459а и 01-03-32596) и фонда «Университеты России» (грант № 015060206).

Список литературы

- [1] Русанов А.И. // Авторефераты докладов 3-й Международная конференция «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». СПб, 2001. С. 16.
- [2] Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 410.
- [3] Ярышева Л.М., Лукочкин Г.М., Волюнский А.Л., Bakeev H.Ф. // Успехи коллоидной химии и физико-химической механики: Сборник научных трудов / Под ред. Е.Д. Шукина. М.: Наука, 1992. С. 165.
- [4] Ying J.Y. // Science Spectra. 1999. N 18. P. 56.
- [5] Синевич Е.А., Огородов Р.П., Bakeev H.Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. Вып. 3. С. 1383.
- [6] Волюнский А.Л., Алескеров А.Г., Bakeev H.Ф. // Высокомоле. соед. (Б). 1977. Т. 19. Вып. 3. С. 218.
- [7] Волюнский А.Л., Алескеров А.Г., Гроховская Т.Е., Bakeev H.Ф. // Высокомоле. соед. (А). 1976. Т. 18. Вып. 9. С. 2114.
- [8] Волюнский А.Л., Логинов В.С., Bakeev H.Ф. // Высокомоле. соед. (Б). 1981. Т. 23. Вып. 4. С. 314.
- [9] Ярышева Л.М., Волюнский А.Л., Bakeev H.Ф. // Высокомоле. соед. (А). 1993. Т. 35. Вып. 7. С. 913.
- [10] Волюнский А.Л., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Bakeev H.Ф. // Высокомоле. соед. (А). 1989. Т. 31. Вып. 12. С. 2673.
- [11] Волюнский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Bakeev H.Ф. // Высокомоле. соед. (А). 1980. Т. 22. Вып. 12. С. 2727.
- [12] Волюнский А.Л., Логинов В.С., Платэ Н.А., Bakeev H.Ф. // Высокомоле. соед. (А). 1981. Т. 23. Вып. 4. С. 805.
- [13] Волюнский А.Л., Логинов В.С., Bakeev H.Ф. // Высокомоле. соед. (А). 1981. Т. 23. Вып. 5. С. 1059.
- [14] Шматок Е.А., Козлова О.В., Ярышева Л.М., Волюнский А.Л., Bakeev H.Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. Вып. 6. С. 1428.
- [15] Ярышева Л.М., Чернов И.В., Кабальнова Л.Ю., Волюнский А.Л., Bakeev H.Ф., Козлов П.В. // Высокомоле. соед. (А). 1989. Т. 31. Вып. 7. С. 1544.
- [16] Волюнский А.Л., Уколова Е.М., Вагина Т.М., Кечекьян А.С., Козлова О.В., Ярышева Л.М., Ба-

- кеев Н.Ф., Козлов П.В. // Высокомол. соед. (А). 1987. Т. 29. Вып. 12. С. 2614.
- [17] Волюнский 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. Вып. 2. С. 380.
- [18] Волюнский А.Л., Ярышева Л.М., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (Б). 1990. Т. 32. Вып. 7. С. 529.
- [19] Волюнский А.Л., Ярышева Л.М., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1991. Т. 33. Вып. 5. С. 1004.
- [20] Волюнский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (Б). 1980. Т. 22. Вып. 7. С. 483.
- [21] Волюнский А.Л., Шитов Н.А., Чеголя А.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (Б). 1983. Т. 25. Вып. 6. С. 393.
- [22] Волюнский А.Л., Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1984. Т. 26. Вып. 7. С. 1456.
- [23] Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 392 с.
- [24] Москвина М.А., Волков А.В., Гроховская Т.Е., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1984. Т. 26. Вып. 11. С. 2369.
- [25] Москвина М.А., Волков А.В., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1984. Т. 26. Вып. 7. С. 1531.
- [26] Москвина М.А., Волков А.В., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1985. Т. 27. Вып. 8. С. 1731.
- [27] Москвина М.А., Волков А.В., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1985. Т. 27. Вып. 12. С. 2562.
- [28] Волков А.В., Москвина М.А., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1987. Т. 29. Вып. 7. С. 1447.
- [29] Москвина М.А., Волков А.В., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1987. Т. 29. Вып. 10. С. 2115.
- [30] Москвина М.А., Волков А.В., Ефимов А.В., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (Б). 1988. Т. 30. Вып. 10. С. 737.
- [31] Volkov A.V., Moskvina M.A., Arzhakova O.V., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // J. Therm. Anal. 1992. Vol. 38. P. 1311.
- [32] Волюнский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1997. Т. 39. Вып. 11. С. 1833.
- [33] Москвина М.А., Волков А.В., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1989. Т. 31. Вып. 1. С. 160.
- [34] Волюнский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1982. Т. 24. Вып. 6. С. 1266.
- [35] Волюнский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1991. Т. 33. Вып. 2. С. 418.
- [36] Волюнский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Занегин В.Д., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1990. Т. 32. Вып. 12. С. 933.
- [37] Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1992. Т. 34. Вып. 2. С. 133.
- [38] Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Луковкин Г.М., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (Б). 1992. Т. 34. Вып. 7. С. 28.
- [39] Стаханова С.В., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Ребров А.В., Озерин А.Н., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1997. Т. 39. Вып. 2. С. 318.
- [40] Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1997. Т. 39. Вып. 2. С. 312.
- [41] Никонорова Н.И., Стаханова С.В., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1997. Т. 39. Вып. 8. С. 1311.
- [42] Никонорова Н.И., Стаханова С.В., Чмутин И.А., Трофимчук Е.С., Чернавский П.А., Волюнский А.Л., Пономаренко А.Т., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (Б). 1998. Т. 40. Вып. 3. С. 487.
- [43] Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Семенова Е.В., Волюнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 2000. Т. 42. Вып. 8. С. 1298.
- [44] Волюнский А.Л., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомол. соед. (А). 1992. Т. 34. Вып. 6. С. 24.
- [45] Пат. 4 001 367 (1977). США.
- [46] Пат. 5 516 473 (1996). США.