

УДК 544.169

**СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ
НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С
ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ**

Ярышева А.Ю.

к.х.н., старший научный сотрудник,

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет,*

Россия, Москва

Копнов А.Ю.

*студент-бакалавр 2 курса, Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова, химический факультет,*

Россия, Москва

Москвина М.А.

к.х.н., старший научный сотрудник,

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет,*

Россия, Москва

Ярышева Л.М.

к.х.н., старший научный сотрудник,

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет,*

Россия, Москва

Аннотация

Установлено, что стабильность нанокompозитов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с полиэтиленоксидом (ПЭО), полученных при растяжении пленок ПЭТФ в водно-этанольных растворах ПЭО по механизму классического крейзинга, определяется степенью вытяжки деформируемого полимера. Показано, что проведение крейзинга до стадии коллапса при высоких степенях вытяжки (более 400%) приводит к "монолитизации" структуры ПЭТФ и является эффективным способом получения стабильных в водной среде нанокompозитов ПЭТФ-ПЭО.

Ключевые слова: полимер-полимерные нанокompозиты, полиэтиленоксид, полиэтилентерефталат, крейзинг, структура полимеров

***STRUCTURAL AND MECHANICAL STABILIZATION OF
POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) – POLY(ETHYLENE OXIDE)
NANOCOMPOSITES***

Yarysheva A.Yu.

PhD, Senior Researcher,

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,

Russia, Moscow

Korнов A.Yu.

student,

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,

Russia, Moscow

Moskvina M.A.

PhD, Senior Researcher,

*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,
Russia, Moscow*

Yarysheva L.M.

PhD, Senior Researcher,

*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry,
Russia, Moscow*

Abstract

It was found that the stability of poly(ethylene terephthalate) (PET) – poly(ethylene oxide) (PEO) nanocomposites obtained via the classical crazing mechanism is determined by the degree of PET film stretching in PEO solutions. It was shown that crazing to the collapse stage at high degrees of PET drawing (more than 400%) leads to the “monolithization” of the PET structure and is an effective way to obtain PET-PEO nanocomposites that are stable in an aqueous medium.

Key words: polymer-polymer nanocomposites, poly(ethylene oxide), poly(ethylene terephthalate), crazing, polymer structure

Деформация полимерных пленок в физически активных жидких средах (ФАЖС) происходит по механизму крейзинга и сопровождается формированием наноразмерной фибриллярно-пористой структуры [1, 2]. Ранее было установлено [3–6], что растворенный в ФАЖС гибкоцепной полимер (полиэтиленоксид) способен проникать в формирующиеся в процессе крейзинга поры деформируемого полимера с образованием полимер-полимерного нанокомпозита (НК) после удаления жидкой среды.

ПЭО широко используется в регенеративной медицине, фармакологии, косметологии [7–9], топливных элементах, аккумуляторах и
Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМИ Эл № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

суперконденсаторах [10], в качестве вещества для хранения тепловой и солнечной энергии [11]. Введение ПЭО в полимерную матрицу ПЭТФ с хорошими механическими характеристиками является эффективной возможностью для расширения области практического применения исследуемых полимеров. Однако в связи с высокой растворимостью полиэтиленоксида (ПЭО) в воде для реализации практического применения встает вопрос о стабилизации структуры и состава полученных нанокомпозитов (НК).

В качестве одного из подходов к решению этой проблемы в данной работе предлагается использовать структурно-механические особенности деформации полимеров по механизму классического крейзинга. Фундаментальные проблемы развития деформации по механизму крейзинга и все стадии эволюции структуры полимеров при растяжении в ФАЖС подробно рассмотрены в работах [1, 2, 12–14]. Отметим, что в классическом крейзинге можно выделить несколько стадий структурных превращений по мере увеличения степени вытяжки полимера: зарождение, крейзов, рост, уширение крейзов, коллапс пористой структуры.

Для проведения исследований по влиянию степени вытяжки полимерной матрицы на стабильность состава НК при испытаниях в воде были получены образцы на основе аморфного стеклообразного ПЭТФ (толщина пленок 100 мкм) и ПЭО (м.м.15 кДа). Растяжение пленок ПЭТФ с размерами рабочей части $20 \times 6 \text{ мм}^2$ проводили в 20 вес.% водно-этанольных (в соотношении 1:7 по объему) растворах ПЭО. Методика получения полимер-полимерных НК с использованием явления крейзинга изложена в работах [3–6]. Отсутствие следов воды в НК подтверждено данными термогравиметрического анализа.

В таблице 1 представлены данные по объемной пористости деформируемого ПЭТФ, вычисленные по изменению геометрических

ЭЛЕКТРОННЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ «ДНЕВНИК НАУКИ»

размеров образцов при разных степенях вытяжки в ФАЖС, и данные по содержанию ПЭО в пленках ПЭТФ при вытяжке в растворах ПЭО. Измерения проводились на 5 образцах для каждой степени вытяжки, ошибка измерения составила 3%. Видно, что содержание вводимого полимера в НК увеличивается с увеличением степени вытяжки и объемной пористости полимерной матрицы и для исследуемого в работе ПЭО может достигать 30% (таблица 1). В связи с резким уменьшением пористости ПЭТФ на стадии коллапса раствор вводимого ПЭО, очевидно, выдавливается из матрицы ПЭТФ при высоких степенях вытяжки, и содержание ПЭО уменьшается по сравнению с НК, полученными при более низких степенях вытяжки (таблица 1). Для исследования стабильности НК полученные образцы в течение трех суток выдерживали в воде, сушили в вакууме и взвешивали.

По данным таблицы 1 ПЭО растворяется и активно "вымывается" из структуры ПЭТФ, соответствующей стадиям развития и уширения крейзов, то есть из открытопористой структуры ПЭТФ. Очевидно, что на стадии коллапса происходит своеобразное "запечатывание" ПЭО в структуре ПЭТФ и более половины (66%) введенного ПЭО остается в матрице НК при испытании в воде в течение 3 дней.

На следующем этапе работы образцы с самым высоким содержанием ПЭО (30%), не вынимая из зажимов растягивающего устройства, после удаления жидкой среды снова помещали в раствор типичной ФАЖС (этанол), чтобы довести крейзинг пленок НК до стадии коллапса путем растяжения до высоких степеней вытяжки 425 %.

Таблица – Объемная пористость ПЭТФ и содержание ПЭО при разных степенях вытяжки ПЭТФ

степень вытяжки ПЭТФ, %	100	200	300	400	200% в растворе ПЭО, в
-------------------------	-----	-----	-----	-----	------------------------

ЭЛЕКТРОННЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ «ДНЕВНИК НАУКИ»

					ФАЖС до 425%
пористость, % ПЭТФ, $\Delta V / (V_0 + \Delta V)$	48	62	35	14	-
содержание ПЭО, $(m_t - m_0) / m_0$	17	30	25	21	30
$\Delta m / m_0$ после выдерживания НК в воде 3 дня	4	7	10	14	25

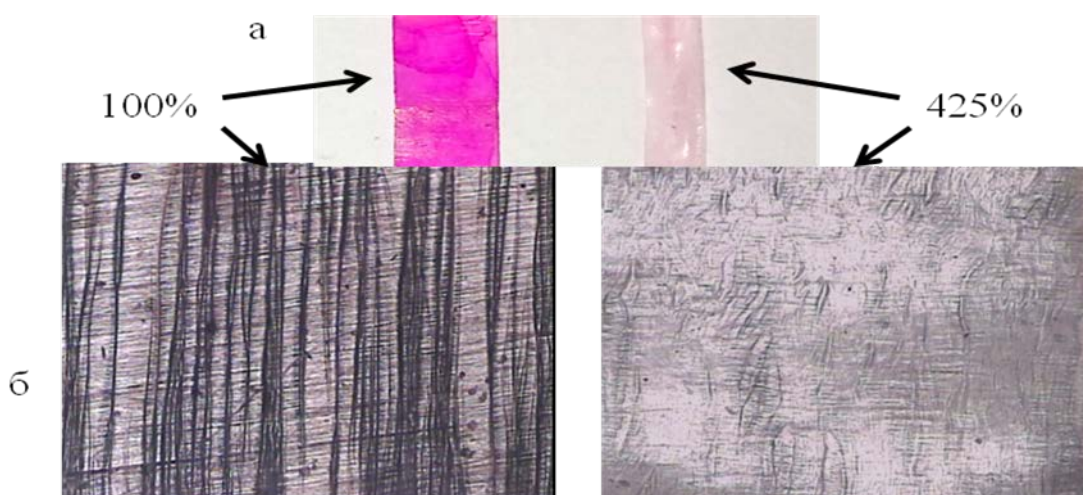


Рис. 1 (а) Фотографии и (б) оптические микрофотографии (размер кадра 780×630 мкм²), образцов ПЭТФ после деформирования по механизму крейзинга на 100% и 425% и окрашивания раствором Родамина 6G.

На рис.1а видно, что в отличие от ПЭТФ, деформированного на 100%, при степени вытяжки 425% пористая структура "схлопывается" и почти не прокрашивается красителем, остаточная пористость, вероятно, локализована в "незалеченных" крейзах полимера. На оптических фотографиях рис. 1б видно, что при 100 % степени вытяжки ПЭТФ крейзы покрывают всю поверхность ПЭТФ, в то время как на стадии коллапса структура ПЭТФ

"монолитизируется", и за единичным исключением крейзы практически отсутствуют.

Испытания полученных НК в воде в течение 3 дней показали, что предлагаемый способ позволяет сохранить высокое содержание ПЭО до 25% при исходном содержании 30%. Однако при длительном выдерживании образцов в воде (в течение месяца) содержание ПЭО в НК, полученных непосредственной вытяжкой ПЭТФ в растворах ПЭО до 400% степени вытяжки, и в образцах НК, полученных при вытяжке ПЭТФ до 200% с последующим растяжением до стадии коллапса, оказалось практически одинаковым, около 10-12%, и не менялось при увеличении времени испытания в воде. За то же время наблюдения (месяц) ПЭО полностью "вымывался" из образцов НК, полученных растяжением ПЭТФ до 100-300% степеней вытяжки в растворах ПЭО, то есть из матрицы ПЭТФ с открытопористой структурой.

Таким образом, стадия коллапса пористой структуры полимера, деформируемого по механизму классического крейзинга, может быть эффективно использована для получения стабильных в водной среде полимер-полимерных композитов на основе гидрофильного ПЭО и гидрофобной матрицы ПЭТФ.

Работа выполнена в рамках проекта: «Современные проблемы химии и физико-химии высокомолекулярных соединений» (госбюджет, номер: АААА-А16-116031050014-6, номер ЦИТИС: АААА-А16-116031050014-6).

Библиографический список:

1. Volynskii A. L. Solvent crazing of polymers / A. L. Volynskii, N. F. Bakeev. – Amsterdam; New York : Elsevier, 1995. – 410 p.

2. Volynskii A. L. Surface Phenomena in the Structural and Mechanical Behaviour of Solid Polymers / A. L. Volynskii, N. F. Bakeev. – London, New York: Taylor & Francis, 2016. – 526 p.
3. Rukhlya E. G. Effects of tensile strain on the peculiarities of peo penetration into the nanoporous structure of pet deformed via the crazing mechanism / E. G. Rukhlya, L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18, № 14. – P. 9396–9404.
4. Rukhlya E. G. Special features of crazing of glassy poly(ethylene terephthalate) in poly(ethylene oxide) solutions / E. G. Rukhlya, E. A. Karpushkin, L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii // Macromolecules. – 2017. – Vol. 50, № 14. – P. 5459–5465.
5. Yarysheva A. Yu. Polyethylene–poly(ethylene oxide) hybrid films obtained by crazing and their structural peculiarities / A. Yu. Yarysheva, D. V. Bagrov, A. V. Bakirov et al. // Macromolecules. – 2017. – Vol. 50, № 7. – P. 2881–2888.
6. Ярышева А. Ю. Особенности делокализованного крейзинга полиэтилена высокой плотности в растворах полиэтиленоксида / А. Ю. Ярышева, Д. В. Багров, Е. Г. Рухля и др. // Высокомолекулярные соединения. — 2012. — Т. 54, № 10. — С. 1507–1515.
7. Choi C. Fabrication and Characterization of Plasma-Polymerized Poly(ethylene glycol) Film with Superior Biocompatibility / C. Choi, I. Hwang, Y.-L. Cho, S. Y. Han, D. H. Jo, D. Jung, D. W. Moon, E. J. Kim, C. S. Jeon, J. H. Kim, T. D. Chung, T. G. Lee // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – № 5. – С. 697–702.
8. Alcantar N. A. Polyethylene Glycol-coated Biocompatible Surfaces / N. A. Alcantar, E. S. Aydil, J. N. Israelachvili // Biomed. Mater. Research. – 2000. – Vol. 51. – P. 343–351.
9. Martinez-Gomez A. Poly(Ethylene Oxide) Functionalized Polyimide-Based

- Microporous Films to Prevent Bacterial Adhesion / A. Martinez-Gomez, C. Alvarez, J. Abajo, A. Campo, A.L. Cortajarena, J. Rodriguez-Hernandez // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – № 7. – С. 9716–9724.
10. Z. Xue, D. He and X. Xie, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 19218.
11. K. Pielichowska and K. Pielichowski, Prog. Mater. Sci., 2014, 65, 67.
12. Yarysheva A. Yu. Biaxial tensile drawing of poly(ethylene terephthalate) via environmental crazing as a method for creating a porous structure / A. Yu. Yarysheva, O. V. Arzhakova, L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii // Polymer. – 2018. – Vol. 158. – P. 243–253.
13. Arzhakova O. V. The effect of preliminary orientation on environmental crazing of high density polyethylene films / O. V. Arzhakova, D. V. Prishchepa, A. A. Dolgova, A. L. Volynskii // Polymer. – 2019. – Vol. 170. – P. 179–189.
14. Аржакова О. В. Крейзинг пленок политетрафторэтилена в присутствии экологически безопасных жидких сред на основе двухфазных эмульсий типа масло-в-воде с высоким содержанием воды / О. В. Аржакова, А. Ю. Копнов, А. А. Долгова, А. Л. Волынский // Дневник науки. – 2019. – № 11. – С. 1–20.

Оригинальность 77%