

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕЙ В ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Волынский А.Л., Шитов Н.А., Чеголля А.С.,
Бакеев Н.Ф.

Недавно было установлено [1], что низкомолекулярные органические и неорганические вещества, введенные в полимеры при их растяжении в контакте с жидкими средами, содержащими вводимые добавки, образуют упорядоченные текстуры, ориентированные относительно оси растяжения полимера. Это явление обусловлено особенностями кристаллизации низкомолекулярных веществ в чрезвычайно узких (~10 нм) ориентированных относительно друг друга порах полимера в процессе испарения растворителя или охлаждения расплава, заполнившего пористую структуру полимера при его деформировании.

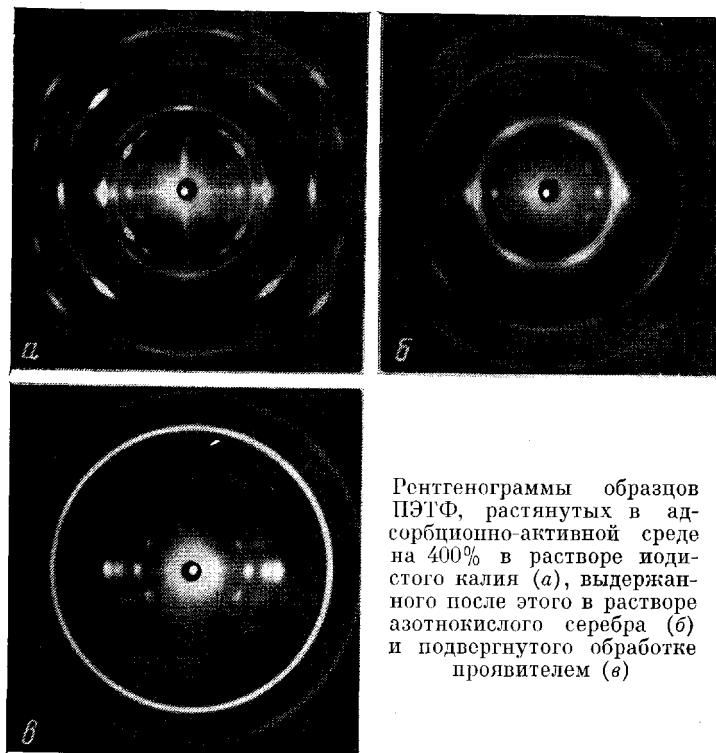
Данная работа посвящена изучению возможностей проведения химических реакций с участием введенных в полимер низкомолекулярных соединений непосредственно в полимерной матрице и исследованию особенностей таких процессов.

В работе использовали промышленную неориентированную пленку аморфного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Из пленки вырубали образцы в виде двухсторонних лопаток с рабочей частью 5×15 мм, которые растягивали до необходимой степени удлинения с помощью ручных подвижных зажимов в контакте с водным раствором KI, содержащим добавку поверхностно-активного вещества (*n*-пропанола). Полученные образцы высушивали или отжигали в изометрическом состоянии. Рентгенограммы получали на установке УРС-55. В работе использовали химические реактивы х. ч. или ч. д. а. без дополнительной очистки. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Для выяснения влияния пористой структуры полимера на протекание химических реакций использовали хорошо изученный процесс, лежащий в основе фотографии — реакцию образования галогенидов серебра с последующим их разложением и выделением металлического серебра. На рисунке, *a*, представлена рентгенограмма образца ПЭТФ, растянутого на 400% в 45%-ном растворе KI в смеси пропанол — H₂O (соотношение 1 : 2 по весу). Хорошо видно, что KI кристаллизуется в полимерной матрице с образованием высокоупорядоченной текстуры. Рефлексы KI практически вырождаются в точки, что характерно для моноокристаллов. Рентгенограммы, полученные от высушенных и отожженных образцов, отличаются лишь наличием на последних рефлексов от кристаллической структуры самого ПЭТФ.

Образец, рентгенограмма которого представлена на рисунке, *a*, помещали в 25%-ный раствор AgNO₃ в системе пропанол — H₂O (соотношение 1 : 2) на 30 мин, после чего его высушивали в темноте и исследовали структуру рентгенографическим методом (рисунок, *b*). Выдерживание образца в растворе AgNO₃ сопровождается, очевидно, его проникновением в структуру полимера и его последующим взаимодействием с KI. В результате прошедшей химической реакции выделяется фаза AgI, рефлексы которой отчетливо видны на рентгенограмме рисунка, *b*. Необходимо отметить, что в процессе химической реакции происходит значительная разориентация низкомолекулярного компонента в структуре полимера. В то время как при фазовом разделении, происходящем в процессе кристаллизации KI, из его раствора образуется высокоупорядоченная структура, выделение новой кристаллической фазы в процессе химической реакции идет с ее значительной разориентацией (рисунок, *b*).

В дальнейшем образец, рентгенограмма которого приведена на рисунке, *b*, выдерживали в течение недели в стандартном проявителе для фото-



Рентгенограммы образцов ПЭТФ, растянутых в адсорбционно-активной среде на 400% в растворе иодистого калия (а), выдержанного после этого в растворе азотокислого серебра (б) и подвергнутого обработке проявителем (в)

пленки А-125, после чего промывали водой, высушивали и снимали рентгенограммы. Результаты такого исследования приведены на рисунке, в. Хорошо видно, что и в этом случае удается провести химическую реакцию разложения иода серебра в пористой структуре ПЭТФ. Согласно данным рисунка, в, AgI практически полностью разлагается с выделением коллоидного металлического серебра. Такое разложение сопровождается полной разориентацией кристаллитов серебра в пористой структуре ПЭТФ. Следовательно, разориентация кристаллической структуры низкомолекулярного вещества, введенного в полимер в процессе его деформации в жидкой среде, в результате химической реакции является общим явлением, а не присуща только реакции взаимодействия KI с AgNO_3 . Отметим, что путем таких реакций, протекающих непосредственно в полимерной матрице, можно вводить в полимеры нерастворимые добавки (нерастворимые неорганические соли и даже металлы) в высокодисперсном коллоидном состоянии.

Таким образом, представленные экспериментальные факты позволяют заключить, что существует возможность проведения химических реакций непосредственно в пористой полимерной матрице, возникающей при растяжении полимеров в активной жидкости. Специфической особенностью таких реакций является разориентация кристаллов, заложенная на стадии кристаллизации веществ в пористой полимерной матрице, происходящей при испарении активной жидкости, в которой растворена вводимая низкомолекулярная добавка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 483.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.II.1982