

5. Лаптий С. В., Яковенко А. Г., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев.: Наукова думка, 1982, № 14, с. 40.
6. Seymour R. W., Estes G. M., Cooper S. L. *Macromolecules*, 1970, v. 3, № 5, p. 579.
7. Estes G. M., Seymour R. W., Cooper S. L. *Macromolecules*, 1971, v. 4, № 4, p. 452.
8. Козлова Т. В., Жарков В. В. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев.: Наукова думка, 1976, с. 51.
9. Мансон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 137.
10. Sung C. S. Paik, Schneider N. S. *Macromolecules*, 1977, v. 10, № 2, p. 452.
11. Наймарк Н. И., Васильев Б. В., Палюткин Г. И., Жарков В. В., Козлова Т. В., Самизуллин Ф. Р., Непьешковский В. М. В кн.: V Всес. конф. по физико-химической механике. Уфа, 1971, с. 214.
12. Федоров А. А., Соколов Л. Б., Златогорский М. Л., Грецишкин В. С. *Высокомолек. соед. Б*, 1970, т. 12, № 3, с. 205.
13. Valenti V., Bianchi E., Greppi G., Tealdi A., Ciferri A. *J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, № 3, p. 389.
14. La Mantia F. P., Acierno D. *Colloid and Polymer Sci.*, 1981, v. 259, № 7, p. 693.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
15.II.1983

УДК 541.64:536.7:546(15+815)

ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИКАПРОАМИД — СВИНЕЦ ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСТВОРОМ $I_2 \cdot KI$

Мацибора Н. П., Гойсман А. Ш.

В работах [1—4] было показано, что в системе поликапроамид (ПКА) — свинец, полученной методом термического разложения формиата свинца в расплаве ПКА, происходит образование сложного кристаллического комплекса. Система является многофазной и содержит наряду с фазами чистого ПКА и чистого свинца также различные металлополимерные фазы, одна из которых способна давать текстуру при одноосной ориентации. Эта металлополимерная фаза («с текстурой») была детально изучена и интерпретирована как канальное соединение включения, в котором каркасная решеткой являются кристаллиты ПКА, а гостевым компонентом служат столбцы из атомов свинца, внедренные между спирализованными цепями полимера [5]. Свободный ПКА присутствует в ориентированном металлополимерном комплексе в структуре моноклинной α -формы.

Подобные соединения включения ПКА образует и при обработке его иодным комплексом $MeI \cdot I_2$ (Me — щелочной металл или водород). При такой обработке изменяется характер взаимного расположения макромолекул в кристаллитах и после удаления иода раствором тиосульфата натрия возникает новая кристаллическая модификация поликапроамида (γ -форма) [6—9].

В работе [4] было показано, что присутствие металлосодержащих фаз не изменяет качественной картины полиморфного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода, идущего обычно при ориентационном вытягивании. Представляло интерес выяснение вопроса, к каким результатам может привести воздействие иодного комплекса (водного раствора $I_2 \cdot KI$) на ориентированные полимеры в системе ПКА — свинец. Постановка этого вопроса помимо изучения протекания обычного $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода интересна еще и в ином аспекте: какой из канальных комплексов окажется предпочтительным (со свинцом или с иодом в качестве гостевого компонента) при такой обработке? Изучение этой системы с позиции «конкуренции» гостевых компонентов имеет, на наш взгляд, значение для понимания природы этих аддуктов.

Препараты ориентированных (деформация на 350%) и неориентированных металлополимеров, содержащие ~20 вес. % свинца, подвергали обработке 1 н. раствором I_2-KI в течение 44 ч при 20°, модуль ванны ~30. Получение ориентированных металлополимеров описано в работах [3, 4]. Затем препараты промывали водой для освобождения от избытка иодного раствора и заливали концентрированным (~20%) водным раствором тиосульфата натрия, длительность выдержки в растворе тиосульфата 24 ч. После разложения комплекса препарат снова промывали водой в течение 1 ч и высушивали на воздухе. Сухие образцы имели серо-зеленую окраску. Рентгенодифрактометрические исследования проводились фотометодом (камера с плоской кассетой, расстояние образец — пленка составляло 5 мм) и на дифрактометре ДРОН-2.0. Во всех случаях использовали излучение $Cu K\alpha$ с Ni-фильтром и амплитудной дискриминацией.

Фоторентгенограммы некоторых препаратов показаны на рис. 1. Из рассмотрения рентгенограмм очевидно, что как в неориентированном (рис. 1, а, б), так и в ориентированном металлополимерах (рис. 1, в—д) иодная обработка, а также последующее разложение иодного комплекса тиосульфатом натрия приводят к глубоким качественным изменениям. В неориентированном препарате изменяется набор дебаевских колец (в частности, исчезают линии чистого свинца), а в ориентированном полностью исчезают интерференции α -формы ПКА и рефлексы от ориентированного соединения включения (рефлексы от металлополимерной фазы «с текстурой» [3]). Рентгенограмма на рис. 1, г демонстрирует типичную картину рассеяния ориентированным соединением включения иода в ПКА, дифракционная картина содержит интерференции только на экваторе и меридиане, расположение которых имеет форму «креста», наблюдается также интенсивное диффузное рассеяние иодом, инклюдированным аморфными областями. Интерференции от других кристаллических фаз на этой рентгенограмме не разрешаются. На экваторе и меридиане рентгенограммы ориентированного препарата после иодной обработки и удаления иода видны четкие интерференции (100) и (002) от γ -формы ПКА.

Уже качественное рассмотрение фоторентгенограмм позволяет сделать заключение о том, что при иодной обработке происходит химическое связывание свободного металла. α -Форма ПКА, как и в чистом полимере, переходит в γ -форму через иодный комплекс, причем $\alpha \rightarrow \gamma$ -переход происходит без потери ориентации. В процессе иодной обработки происходит также полное разложение металлополимерного соединения включения и образование новых металлосодержащих фаз, некоторые из них обладают слабой текстурой (рис. 1, д).

Наиболее сложный момент — идентификация новых фаз, для чего необходимо провести сопоставление диффрактограмм для препаратов до и после иодной обработки. На рис. 2 приведены диффрактограммы, записанные вдоль экваториальной линии рентгенограмм рис. 1, в, д. Диффрактограммы практически не имеют совпадающих линий. Детальный анализ диффрактограмм металлополимеров, не подвергавшихся иодной обработке, дан в работах [3—5]. Диффрактограмма препарата после иодной обработки имеет наиболее сильную интерференцию, принадлежащую γ -форме ПКА при $2\theta = 21^\circ 36'$ ($d = 4,11 \text{ \AA}$). Кривая рассеяния в области этого рефлекса имеет мультиплетную структуру с довольно сильными плечевыми реф-

Отнесение линий диффрактограммы, записанной вдоль экваториальной линии

Межплоскостные расстояния, \AA	Отнесение	Линии PbS_2O_3 [10]	Межплоскостные расстояния, \AA	Отнесение	Линии PbS_2O_3 [10]
5,24	—	—	3,45	—	—
4,29	PbS_2O_3	4,25	3,00	PbS_2O_3	2,91
4,11	(100)	—	2,75	—	—
3,91	PbS_2O_3	4,02	2,67	PbS_2O_3	2,68
3,61	PbS_2O_3	3,61	2,60	—	—
3,48	PbS_2O_3	3,48	2,51	PbS_2O_3	2,48

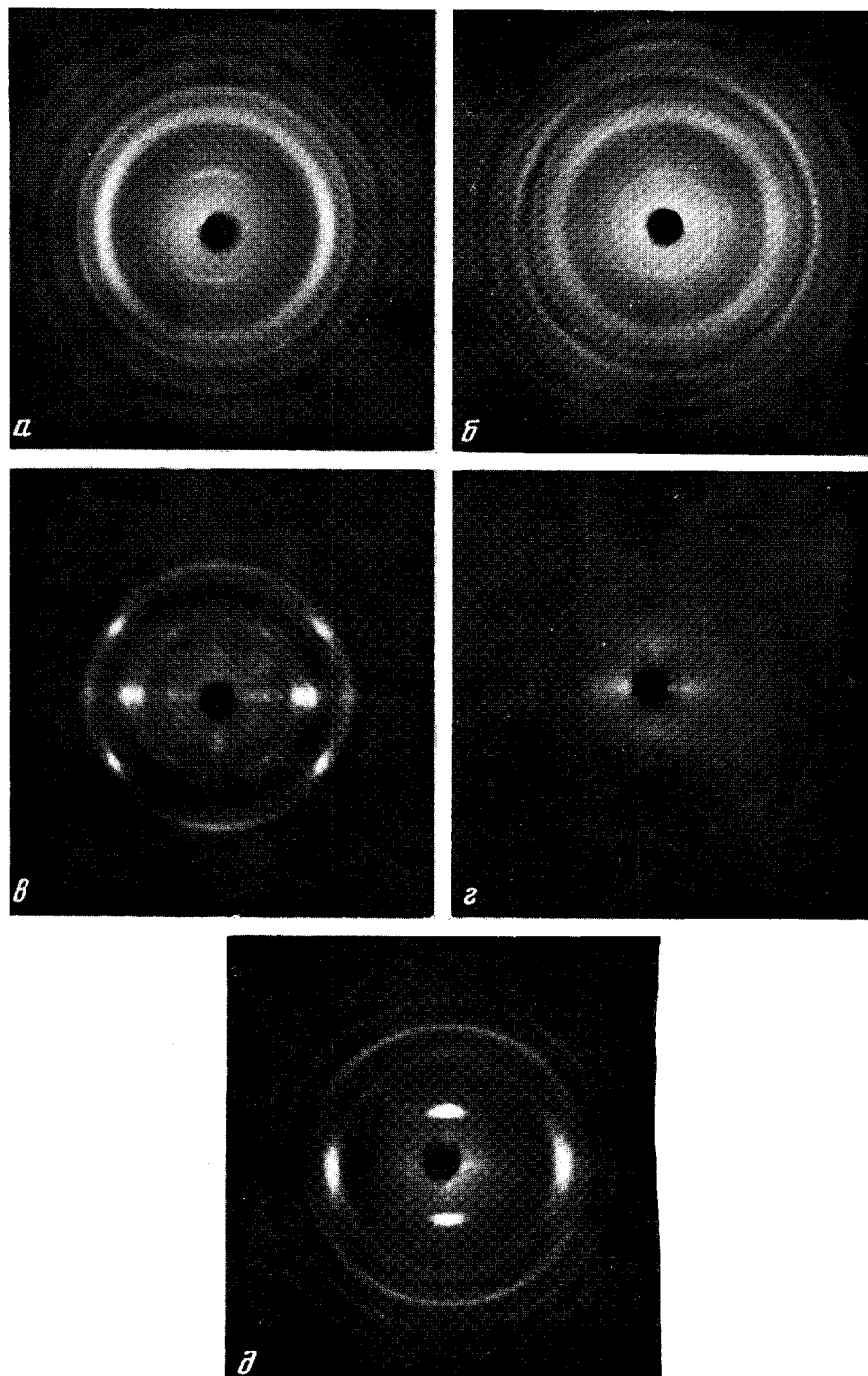


Рис. 1. Рентгенограммы металлополимеров ПКА — свинец до и после подной обработки для неориентированного препарата до (*a*) и после подной обработки и отмывки подом (*б*); ориентированного препарата до (*в*) и после подной обработки с неотмытым (*г*) и отмытым подом (*д*)

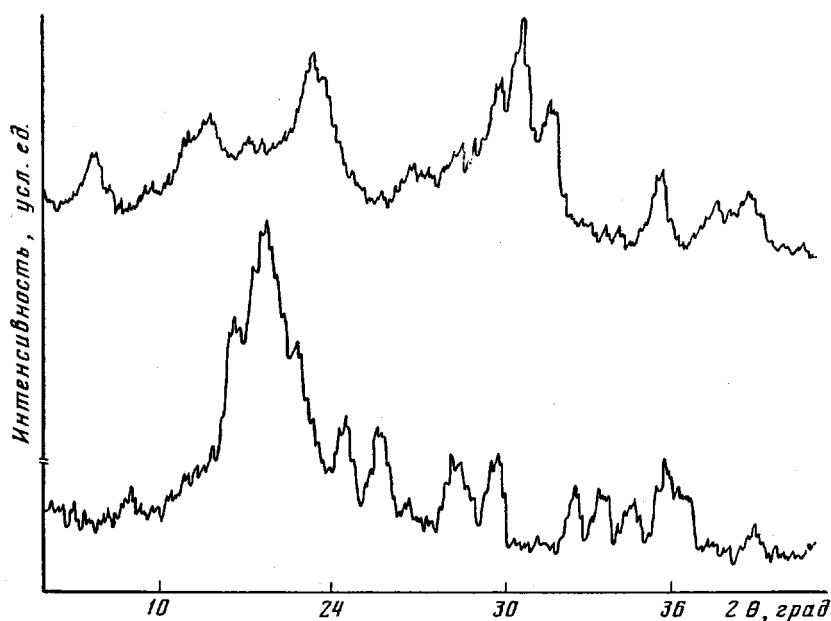


Рис. 2. Дифрактограммы ориентированных металлополимеров, записанные вдоль экваториальной линии до (вверху) и после подной обработки и удаления вода (внизу)

лексами при $2\theta=20^{\circ}40'$ и $2\theta=22^{\circ}44'$. Учитывая остроту этих рефлексов и отсутствие текстур, эти препараты можно отнести к низкомолекулярным соединениям свинца, не способным к сохранению ориентации в среде полимерной матрицы. Сопоставление межплоскостных расстояний с табличными величинами для ряда возможных в данном случае соединений свинца позволяет прийти к заключению, что основное количество металлосодержащей фазы предоставлено тиосульфатом свинца PbS_2O_3 [10]. В таблице приведены межплоскостные расстояния, определенные из дифрактограммы рис. 2 для нижней кривой, и дано отнесение тех линий, принадлежность которых к определенным фазам удалось надежно установить. Ряд интерференций с межплоскостными расстояниями 5,24; 3,15; 2,75 и 2,60 Å следует отнести, по-видимому, к другому (или другим) соединению свинца, идентифицировать которое пока не представляется возможным. (Рис. 2 вклейка, см. стр. 193).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гойцман А. Ш., Нарбут А. В., Онда О. Ф., Мацибора Н. П., Харитимыч Н. Е., Даниленко Е. Е. В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1973, с. 89.
2. Гойцман А. Ш., Онда О. Ф., Очкивский А. П., Кугына Л. В. В кн.: Тез. докл. XVIII Всес. конф. по высокомолекулярным соединениям. М.: Наука, 1973, с. 210.
3. Гойцман А. Ш., Мацибора Н. П., Онда О. Ф., Соломко В. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 338.
4. Мацибора Н. П., Гойцман А. Ш., Бычковский Н. И., Егоров Б. А., Соломко В. П. Композиционные полимерные материалы: Респ. межвед. сб. Киев: Наукова думка, 1980, № 5, с. 35.
5. Гойцман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наукова думка, 1982, с. 192.
6. Tsuruta M., Atimoto H., Ishibashi M. Chem. High Polymer, 1958, v. 15, № 162, p. 619.
7. Matsubara I., Maggil G. H. Polymer, 1966, v. 7, № 5, p. 199.
8. Baldrian J. Colloid Czechosl. Chem. Commun, 1966, v. 31, № 3, p. 1017.
9. Осокин Г. А., Олейник В. Г., Гойцман А. Ш., Конкин А. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 11, с. 821.
10. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961, с. 532.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института искусственного волокна

Поступила в редакцию
21.II.1983