

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХЛОРИДА СЕРЕБРА В ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА¹

© 2003 г. Е. С. Трофимчук*, Н. И. Никонорова*, Н. Ф. Бакеев*,
С. Б. Зезин*, О. В. Лебедева**, А. Л. Волынский*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 23.05.2002 г.

Принята в печать 02.12.2002 г.

Исследованы образование и структура кристаллической фазы хлорида серебра, получаемой в результате реакции обмена, в пористых полимерных матрицах ПЭТФ и ПП, сформированных по механизму крейзинга и различающихся по физическому состоянию исходных матриц. Рассмотрено влияние природы и структуры пористой матрицы на скорость образования новой фазы, ее дисперсность и способ агрегации частиц хлорида серебра. Предложен механизм кристаллизации хлорида серебра в пористых средах.

ВВЕДЕНИЕ

Получение и стабилизация полимер-неорганических гибридных материалов с нанометрическим уровнем дисперсности компонентов остается актуальной проблемой, несмотря на имеющееся большое многообразие подходов к созданию таких материалов [1, 2].

Одним из интереснейших и перспективных методов создания указанных композитов является синтез частиц новой фазы в пористых полимерных матрицах, полученных по механизму крейзинга в жидких средах [3]. Крейзованные полимеры характеризуются специфической взаимопроникающей фибриллярно-пористой структурой, состоящей из системы фибрилл и пор нанометрического уровня дисперсности, способной к эволюции, что может вносить свои особенности в процессы кристаллизации и выделения в них новой фазы. Ранее [4–8] были изучены некоторые особенности кристаллизации частиц никеля в подобных пористых полимерных матрицах и предложены некоторые эмпирические подходы для прогнозирования струк-

турного дизайна металлополимерных композиций. Однако восстановление никеля является экзотермическим и автокаталитическим процессом. Поэтому интересно исследовать особенности протекания в крейзованных полимерных матрицах химических реакций иных типов, приводящих к образованию фазы низкомолекулярного вещества. С этой целью изучали формирование и структуру фазы AgCl, выделяющейся при протекании реакции осаждения без выделения побочных продуктов. Ранее уже исследовали образование наночастиц AgCl в малых замкнутых объемах: микроэмульсиях [9, 10], аморфной матрице оксида кремния [11], пористых полимерах [12, 13].

В данной работе кинетику химической реакции, структуру и процессы формирования агрегатов новой фазы AgCl изучали в двух пористых полимерных матрицах ПЭТФ и ПП, различающихся по физическому состоянию исходных матриц. Проведенное исследование также позволило бы расширить представления о пористой структуре полимеров, сформированной по механизму крейзинга.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные пористые полимерные матрицы получали на основе промышленных пленок крис-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32596а).

E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru (Трофимчук Елена Сергеевна), nni@genebee.msu.ru (Никонорова Нина Ивановна).

таллического изотактического ПП ($M_w = 3 \times 10^5$, толщина 130 мкм, $T_c = -8^\circ\text{C}$) и аморфного ПЭТФ ($M_w = 3 \times 10^5$, толщина 110 мкм, $T_c = 70^\circ\text{C}$) методом одноосного растяжения в изопропанол до 50, 250 и 400% со скоростью 5 мм/мин. Зарождение крейзов и развитие пористой структуры проходило по механизму классического крейзинга [3]. Эффективную объемную пористость определяли по стандартной методике [14], измеряя приращение объема образца в процессе его деформирования в ААС.

Частицы AgCl получали по реакции обмена между нитратом серебра (AgNO_3) и хлоридом натрия (NaCl). Использовали водно-спиртовые (4 : 1) растворы реагентов с концентрацией солей 0.15 моль/л. Реагенты вводили в полимерную матрицу по методу противоточной диффузии. До этого предварительно полученные полимерные мембраны выдерживали в растворе вода : изопропанол (4 : 1) в течение 1 суток для замещения изопропанола на среду, аналогичную по составу реакционной. Продолжительность реакции составляла от 5 мин до 1 ч. Для удаления растворимых примесей пленки, содержащие AgCl, промывали дистиллированной водой и высушивали в напряженном состоянии при 60°C до постоянной массы. Чтобы избежать реакции восстановления серебра до металлического при действии дневного света, все операции (получение, промывание и сушку) проводили в темноте.

Массу образовавшегося AgCl в пористых полимерных пленках оценивали весовым методом ($q = \frac{m_{\text{AgCl}}}{m_{\text{п}}}$, где $m_{\text{п}}$ – масса исходной пористой полимерной матрицы). Относительная погрешность определения содержания AgCl составила 10–15%.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на приборе ДРОН-3М с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Отнесение рефлексов осуществляли, используя структурную базу JCPDS-ICDD [15]. Средний размер кристаллитов B определяли графическим методом [16], который позволяет одновременно оценивать дефектность кристаллической решетки. Для кубических кристаллов AgCl находили значения полуширин на полувысоте β всех линий дифрактограммы и строили зависимость $\frac{1}{B^2} = \left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2$ от $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2$. Здесь $\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_0^2}$, где

β_{exp} и β_0 – экспериментальная и инструментальная полуширина дифракционных максимумов соответственно, θ – брэгговский угол отражения в максимуме интенсивности. Величина $1/B^2$, соответствующая $\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 = 0$, давала истинное значение $1/B^2$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс – значение отклонения параметров решетки от средних значений $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta}{2 \text{tg} \theta}$, где a – параметр кубической решетки.

Морфологию полученных композитов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа “Hitachi S-520”. Образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напылением платиново-палладиевым сплавом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика и структура исходных матриц

Пористая структура полимера, полученная в результате крейзинга в присутствии жидкой среды, представляет собой лабильную высокодисперсную систему, которая характеризуется определенными величинами среднего эффективного размера пор, фибрилл и объемной пористости. Эти параметры зависят от ряда факторов: природы ААС, степени деформации полимера, температуры и других. Величина объемной эффективной пористости W является одной из основных характеристик пористых полимерных матриц, полученных через крейзинг. В настоящей работе W изменяли только варьированием степени деформации полимера ϵ , остальные параметры деформирования и ААС оставались постоянными. На рис. 1 представлены зависимости $W(\epsilon)$ для ПЭТФ и ПП при их одноосном растяжении в среде изопропанола. Наблюдается экстремальная зависимость W от ϵ , что характерно для полимеров, развитие пористой структуры которых протекает по механизму классического крейзинга [3]. Матрицы различной природы, но одинаковых степеней деформации характеризуются близкими значениями W . Средний диаметр пор для ПЭТФ, определенный по стандартной методике [14], составляет 2–15 нм [17], для ПП эти величины находятся в пределах 7–10 нм [18].

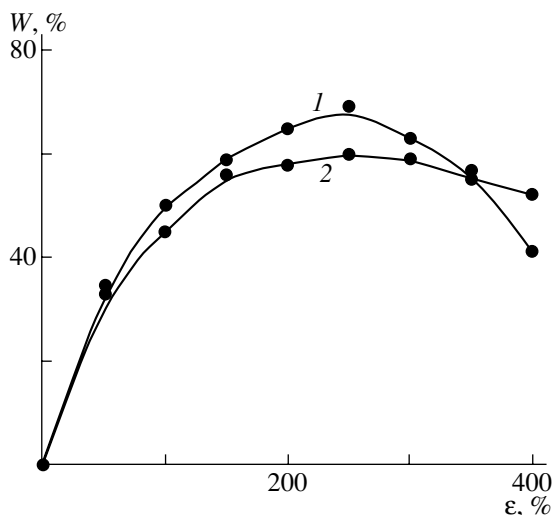


Рис. 1. Зависимость величины объемной эффективной пористости от степени деформации ПЭТФ (1) и ПП (2) в изопропанол.

Типичная морфология пористых полимерных матриц, полученных по механизму классического крейзинга, приведена на рис. 2. Структура полимера, деформированного до 50%, представляет собой систему взаимопроникающих пор, разделенных участками блочного неориентированного полимера (рис. 2). С повышением деформации до 250% происходит постепенное увеличение доли крейзованного материала путем роста и уширения уже образовавшихся крейзов. Такой полимер характеризуется максимальной пористостью 60–65%, размеры крейзованных и блочных областей сопоставимы. При высоких степенях деформации (400%) начинается процесс коллапса пористой структуры, который сопровождается значитель-

ными структурными перестройками [3]. Таким образом, для каждого типа полимера использовали пористые матрицы трех степеней деформации 50, 250 и 400%, характеризующиеся разными параметрами пористой структуры и различной морфологией.

Кинетика образования AgCl в пористых полимерных матрицах

На рис. 3 представлены зависимости накопления AgCl q от времени протекания реакции обмена t в различных полимерных матрицах. Графики зависимости $q(t)$ для ПЭТФ и ПП с $\varepsilon = 50\%$ (кривые 1, 2) являются линейными. Для пористых матриц, деформированных на 250 и 400%, на начальных стадиях образования AgCl накопление продукта реакции протекает с наибольшей скоростью. Далее скорость накопления постепенно уменьшается. Анализ кинетических кривых для полимерных матриц одной природы показывает, что количество введенного вещества изменяется симбатно пористости. Это значит, что величина объемной пористости является определяющим фактором в процессе накопления продукта реакции. Отметим, что по сравнению с матрицами ПП для матриц ПЭТФ характерно быстрое снижение скорости накопления AgCl со временем реакции, и для некоторых кривых $q(t)$ (кривые 3, 5) можно отметить тенденцию к выходу на плато. При этом количество AgCl, образовавшегося в ПП за 60 мин, больше, чем в матрицах ПЭТФ с той же объемной пористостью.

Таким образом, наблюдаются существенные различия в кинетике образования AgCl в крейзо-

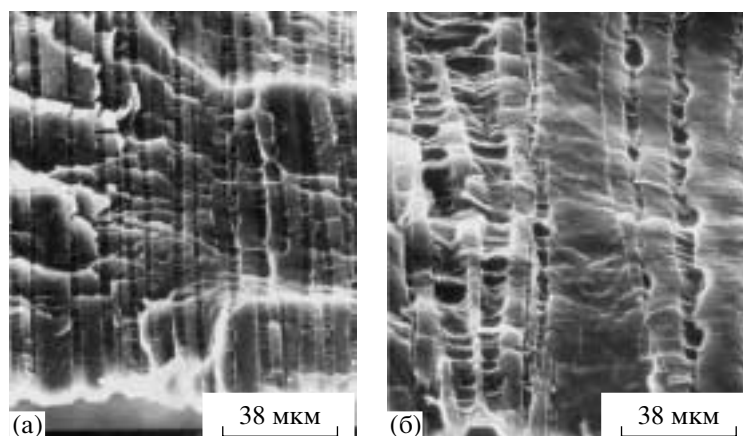


Рис. 2. Микрофотографии исходных пористых матриц ПЭТФ (а) и ПП (б). $\varepsilon = 50\%$.

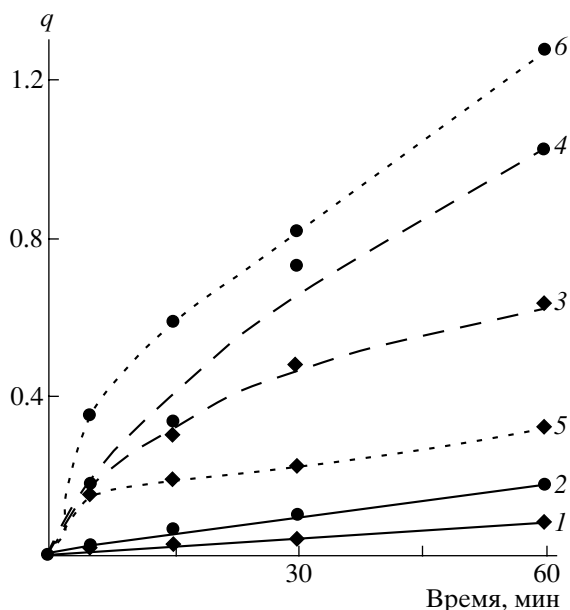


Рис. 3. Кривые накопления частиц AgCl от продолжительности реакции в различных пористых матрицах ПЭТФ (1, 3, 5) и ПП (2, 4, 6), деформированных в изопропанол до 50 (1, 2), 250 (3, 4) и 400 % (5, 6).

ванных пористых матрицах ПЭТФ и ПП, несмотря на близкие значения эффективной объемной пористости и одинаковые скорости диффузии низкомолекулярных реагентов. Это может быть связано с различием морфологии крейзов и разной лабильностью пористой структуры матриц ПЭТФ и ПП.

Расчет теоретической зависимости $q(t)$ для пористых ПЭТФ и ПП ($\epsilon = 250\%$) был проведен на основе теории диффузионно-контролируемых процессов. Весь процесс в данном случае представляется двустадийным [6–8]. На первой стадии происходит диффузия реагентов внутрь полимерной матрицы к фронту реакции (медленная, лимитирующая весь процесс стадия), на второй – химическая реакция с образованием продукта и выделение новой фазы (быстрая стадия). При расчете исходили из следующих положений: пористая полимерная мембрана представляет собой систему сквозных цилиндрических пор, расположенных перпендикулярно поверхности полимерной пленки и разделенных блочным полимером; существует коэффициент распределения K реагентов между исходным раствором и полимерной мембраной, т.е. c'_0 (в поре) = Kc_0 (в растворе); диффузия ионов по поре к фронту реакции одно-

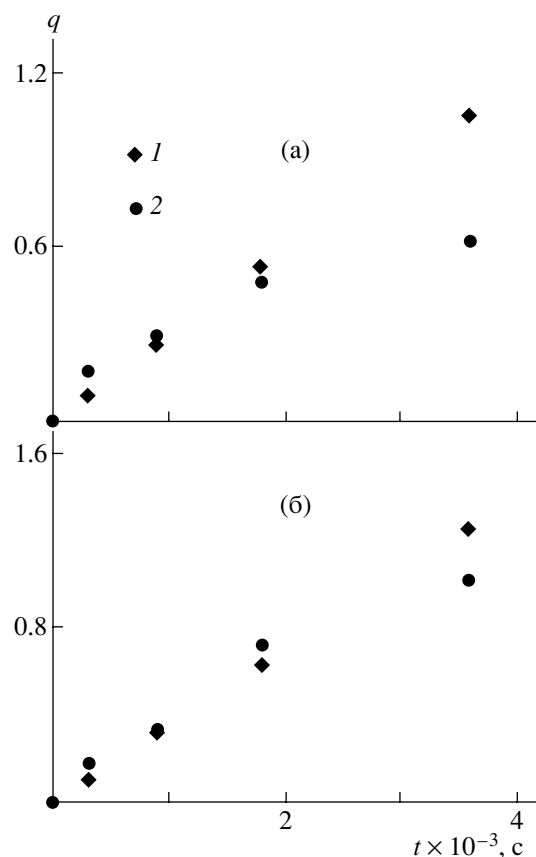


Рис. 4. Теоретически (1) и экспериментально (2) полученные зависимости содержания AgCl от продолжительности реакции в пористых матрицах ПЭТФ (а) и ПП (б). $\epsilon = 250\%$.

мерная и описывается первым уравнением Фика; реагенты, дошедшие до фронта реакции, мгновенно и количественно вступают в реакцию обмена.

Количество образовавшегося AgCl m_{AgCl} (г) за время t можно определить [7, 8], используя выражение

$$m_{\text{AgCl}} = \frac{DS_{\text{пор}}Kc_0}{l}M_{\text{AgCl}}t \quad (1)$$

Здесь D – коэффициент диффузии AgNO_3 , K – константа распределения AgNO_3 между раствором реагента и полимерной мембраной, $S_{\text{пор}}$ – площадь пор на поверхности полимерной пленки ($S_{\text{пор}} = \frac{W}{1-W} \frac{V_n}{h_n} = \frac{W}{1-W} \frac{m_n}{\rho_n h_n}$, где W – величина эффективной объемной пористости полимерной матрицы, V_n , m_n , ρ_n , h_n – объем, масса, плотность и толщина полимера соответственно), c_0 – исходная концентрация раствора AgNO_3 , l – расстояние от

Сравнительные структурно-морфологические характеристики пористых матриц ПЭТФ и ПП, содержащих частицы AgCl

ε , %	t , мин	Степень заполнения, об. %	B , нм	$\Delta a/a$, %	Характеристика мест локализации AgCl	H , мкм	$D_{\text{агр}}$, мкм
ПЭТФ							
50	5	–	–	–	–	–	–
	15	0.6	55	0.4	Отдельные агрегаты	–	до 1
	30	1.8	43	0.6	Отдельные стержнеобразные агрегаты	10	1–5
250	5	0.7	80	0.4	Отдельные агрегаты	2.5	4
	15	3.2	24	0.6	То же	8	5–8
	30	5.7	36	0.6	»	7	5–10
400	5	4.3	28	0.6	–	–	–
	15	6.3	19	0.6	Прерывистый слой	15	0.1–0.2
	30	7.6	18	0.6	Практически непрерывный слой	15	0.1–0.2
ПП							
50	5	1.4	90	0.3	Рыхлый прерывистый слой	30	0.3–0.5
	15	2.7	75	0.3	Прерывистый слой	35	0.3–0.5
	30	3.9	50	0.4	То же	40	0.3–0.5
250	5	2.2	80	0.3	Рыхлый прерывистый слой	25	до 0.2
	15	6.5	75	0.5	Прерывистый слой	25	0.2–0.3
	30	6.9	90	0.3	Непрерывный слой	25	0.2–0.3
400	5	5.0	65	0.4	Прерывистый слой	8	0.1
	15	10.8	80	0.3	То же	10	0.1–0.2
	30	12.2	60	0.4	Непрерывный слой	15	0.1–0.3

поверхности полимерной мембраны до фронта реакции, M_{AgCl} – мольная масса AgCl. После соответствующих подстановок получаем следующую расчетную формулу:

$$q = \frac{DKc_0M_{\text{AgCl}}W}{l\rho_n(1-W)h_n}t$$

Величины K и D в пористых крейзованных полимерных матрицах были определены экспериментально по методике [19]. Оказалось, что константа распределения в матрице ПЭТФ ($\varepsilon = 250\%$) равна 0.204, в матрице ПП ($\varepsilon = 250\%$) – 0.352; коэффициент диффузии составил для ПЭТФ ($\varepsilon =$

$= 250\%$) – $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ м²/с, для ПП ($\varepsilon = 250\%$) – $(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ м²/с. Отметим, что по сравнению со значением D для AgNO₃ в бесконечно разбавленном водном растворе (1.76×10^{-9} м²/с) в пористых полимерах коэффициент диффузии в 10 раз меньше. Это можно связать с тем, что действительный диффузионный путь вещества в пористой полимерной матрице значительно больше ее толщины из-за наличия фибрилл, которые соединяют стенки крейзов и разветвлений пор.

Расстояние до реакционного фронта реакции l определяли по данным сканирующей электронной микроскопии, так как оно совпадает с рассто-

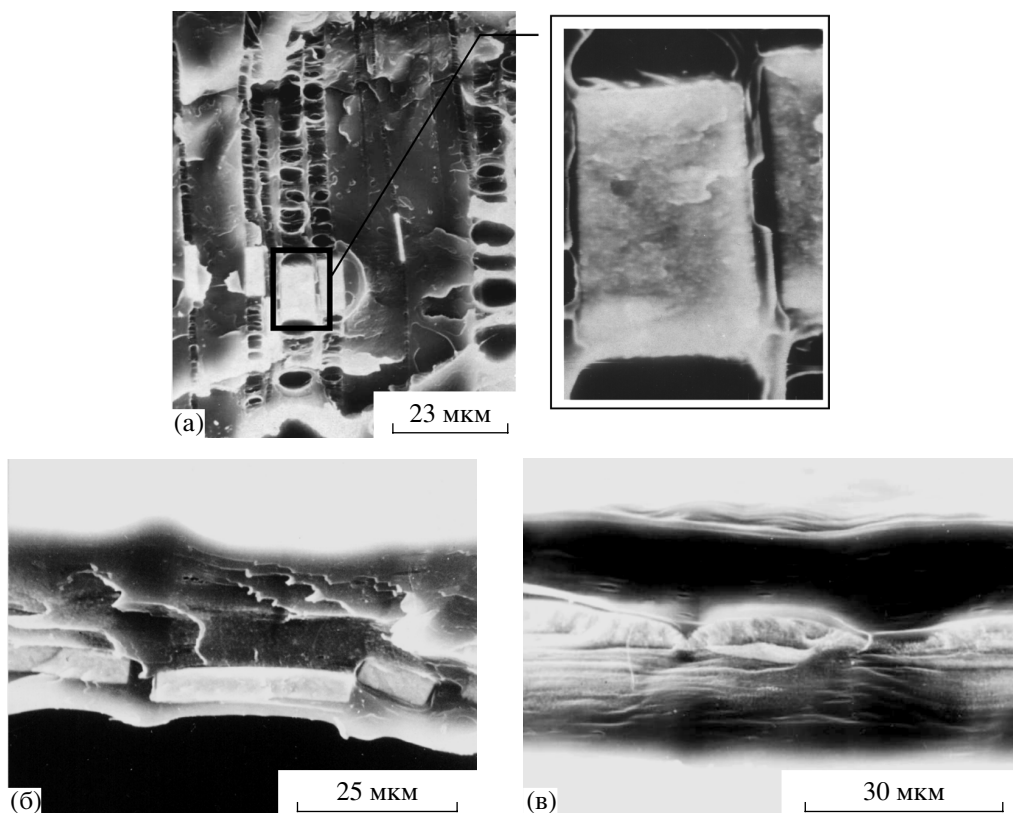


Рис. 5. Микрофотографии образцов ПЭТФ, содержащих AgCl. $\varepsilon = 50$ (а), 250 (б) и 400 % (в). Время реакции осаждения 30 (а) и 15 мин (б, в).

янием от поверхности пленки до плотной части слоя AgCl. Было найдено, что $l = 60$ мкм.

Расчетные и экспериментально полученные зависимости $q(t)$ для различных пористых полимерных матриц представлены на рис. 4. Видно, что они хорошо совпадают на начальных стадиях образования AgCl. На более поздних стадиях наблюдаются значительные отклонения теории от экспериментальных результатов, что связано с постепенным замедлением скорости образования новой фазы. Отметим, что для жесткой матрицы ПЭТФ (в условиях эксперимента полимер находится в стеклообразном состоянии) расхождение теории и эксперимента более значительно, чем для ПП. По-видимому, этот факт является результатом снижения проницаемости реагентов через матрицу за счет уменьшения объемной пористости полимера вследствие выделения AgCl в его порах. Действительно, как показано для пористых матриц ПП [18], введение 50 мас. % никеля приводило к снижению их проницаемости практически в 2 раза.

Таким образом, расчетные и экспериментальные данные показали, что кинетика накопления AgCl в полимерных пористых матрицах, где скорость диффузии реагентов к фронту реакции является определяющим, носит сложный характер. На начальной стадии скорость процесса определяется только величиной объемной пористости. Поэтому реакция осаждения протекает с одинаковыми скоростями в матрицах разной природы, но характеризующихся близкими значениями объемной пористости. Резкие различия для исследуемых матриц в процессе накопления (замедление скорости и даже выход на плато) наблюдаются на более поздних стадиях реакции, что определяется физическим состоянием матрицы и лабильностью пористой структуры полимеров. Если это предположение верно, то, возможно, природа полимера будет влиять на размер кристаллитов в процессе их образования и на способ их распределения в пористой матрице.

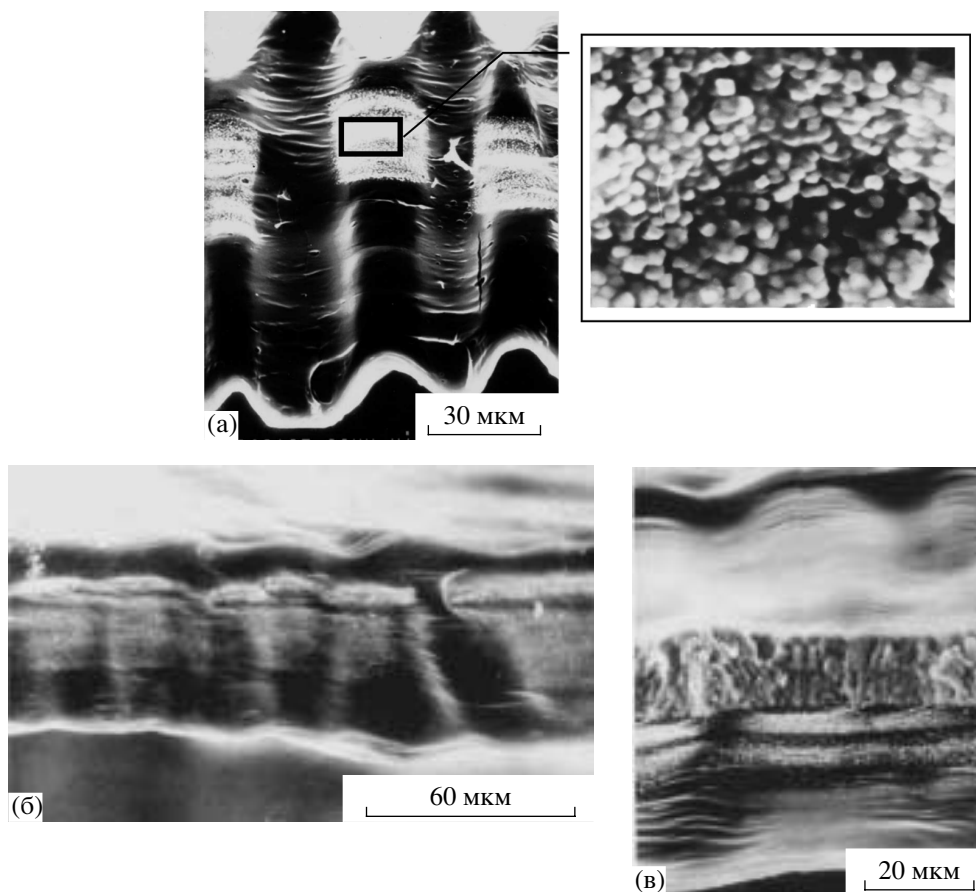


Рис. 6. Микрофотографии образцов ПП, содержащих AgCl. $\epsilon = 250\%$. Время реакции осаждения 5 (а), 15 (б) и 60 мин (в).

Структурно-морфологические исследования кристаллизации AgCl в пористых матрицах

Методом РСА было найдено, что при реакции обмена во всех изучаемых полимерных матрицах образуется кристаллическая фаза AgCl. Межплоскостные расстояния, относящиеся к наиболее интенсивным рефлексам, были рассчитаны из дифрактограмм и составили 2.77 Å для плоскости {200} ($d_{\text{теор}} = 2.774$), 3.20 для плоскости {111} ($d_{\text{теор}} = 3.203$) и 1.96 для плоскости {220} ($d_{\text{теор}} = 1.962$).

В таблице представлены величины B и $\Delta a/a$ для кристаллитов AgCl, полученных в пористых полимерных матрицах. Диаметр кристаллитов AgCl, образующихся в макрообъеме при тех же условиях, составляет более 120 нм. По данным таблицы, в начальной стадии реакции ($t = 5$ мин) во всех пористых матрицах ПП и ПЭТФ ($\epsilon = 250\%$) образуются кристаллиты диаметром 70–90 нм. В ПЭТФ с $\epsilon = 400\%$ диаметр кристаллитов

в 3 раза меньше и составляет 28 нм. В ПЭТФ с $\epsilon = 50\%$ для этого времени не удастся обнаружить фазу AgCl из-за ее малого содержания (<2 мас. %). Средний размер кристаллитов на более поздних стадиях образования новой фазы зависит как от природы пористой матрицы, так и от параметров пористой структуры. Средний диаметр кристаллитов AgCl, полученных в ПЭТФ в течение 30 мин, уменьшается до 20–40 нм. В ПП его величина остается практически постоянной во времени (60–80 нм). Степень дефектности кристаллитов оказалась незначительной; она несколько зависит от природы пористой матрицы и практически не изменяется с увеличением содержания AgCl. Так, в матрицах ПЭТФ отклонение параметра решетки $\Delta a/a$ AgCl от среднего значения составляет $(0.5–0.6) \pm 0.1\%$, в матрицах ПП – $(0.3–0.4) \pm 0.1\%$.

Следует отметить, что диаметр образующихся кристаллитов AgCl существенно больше среднего диаметра пор полимерной матрицы. Можно

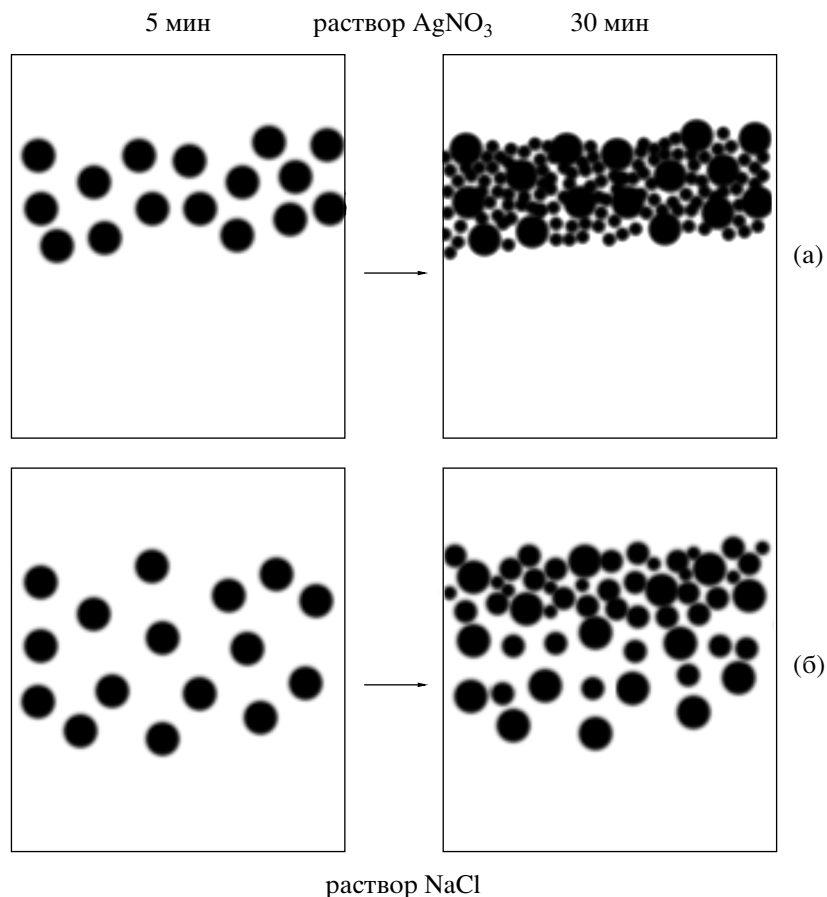


Рис. 7. Схемы образования новой фазы AgCl в пористых матрицах ПЭТФ (а) и ПП (б). Темными точками обозначены частицы AgCl .

предположить, что в крейзованном полимере возникает распределение пор по размерам и существуют крупные поры. Однако более вероятный механизм образования больших кристаллов заключается в том, что в процессе фазового разделения в крейзованных полимерах фибриллярно-пористая структура эволюционирует, и образующиеся кристаллы AgCl раздвигают гибкие полимерные фибриллы, соединяющие стенки крейзов [12]. Рост кристалла, по-видимому, происходит до того, пока возможен процесс раздвижения фибрилл без их разрушения. Постепенно фибриллы становятся менее податливыми вследствие образования на них частиц AgCl , поэтому происходит уменьшение среднего диаметра кристаллита. Пористая структура ПЭТФ более жесткая, и подвижность фибрилл существенно меньше, чем в ПП. Этим, по-видимому, объясняется меньший средний диаметр кристаллитов AgCl , образующихся в ПЭТФ.

В работе было проведено электронно-микроскопическое исследование морфологии полученных образцов. На рис. 5 и 6 представлены микрофотографии различных пористых полимерных матриц, содержащих фазу AgCl . Сравнение структуры исходных пористых полимерных матриц (рис. 2а) и содержащих фазу AgCl (рис. 5а) показывает, что при введении реагентов методом противоточной диффузии структура композита определяется структурой пористой матрицы.

В матрицах ПЭТФ фаза AgCl образует достаточно плотный слой (время реакции 30 мин), состоящий из стержнеобразных блоков, разделенных в пространстве участками неориентированного полимера (рис. 5а, 5б). Высота блоков совпадает с толщиной слоя H и составляет 7–10 мкм. Протяженность блоков AgCl возрастает с увеличением ширины крейзов от ~1–5 мкм в ПЭТФ с $\epsilon = 50\%$ до 10–15 мкм в ПЭТФ с $\epsilon = 250\%$. На основании результатов ранних исследований [12] и сравне-

ния рентгенографических и микроскопических результатов, полученных в данной работе, можно утверждать, что плотный стержнеобразный агрегат представляет собой систему нанокристаллитов и полимерных фибрилл. Так, средний размер кристаллитов AgCl в ПЭТФ ($\epsilon = 50\%$) равен 43 нм, а линейные размеры стержня-агрегата значительно больше 1 мкм.

В ПЭТФ ($\epsilon = 400\%$) (рис. 5в) AgCl формирует практически непрерывный широкий слой, неоднородный по плотности. Слой состоит из отдельных сферических и кубических агрегатов $D_{\text{агр}}$ размером 100–300 нм, причем более рыхлая часть – из более мелких агрегатов. Образование подобной морфологии, по-видимому, связано с особенностями пористой структуры полимерной матрицы высоких степеней деформации [3]. Такой полимер состоит из ориентированных агрегатов фибрилл, между которыми располагаются микропустоты.

Стадии формирования слоя в пористой матрице ПП показаны на рис. 6. Сначала в полимере образуется рыхлый прерывистый слой из довольно протяженных областей, содержащих сферические и кубические частицы AgCl диаметром 200–300 нм, по-видимому, являющихся агрегатами кристаллитов (рис. 6а). При дальнейшем накоплении AgCl в порах полимера эти области постепенно расширяются (рис. 6б), образуя непрерывный слой (рис. 6в). В этом слое можно выделить плотную и рыхлую (состоит из более мелких агрегатов) части. Толщина слоя (таблица) зависит от структуры исходной пористой матрицы ПП и составляет 15–40 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ кинетических, структурных и морфологических данных позволяет представить образование фазы AgCl в пористых полимерных средах следующим образом (рис. 7). На начальных стадиях выделения новой фазы образуются относительно крупные кристаллиты AgCl. Дальнейшее накопление продукта реакции протекает путем выделения новых кристаллитов, причем их средний размер постепенно уменьшается. Особенно четко это проявляется в пористых матрицах на основе ПЭТФ. Рост кристаллитов происходит благодаря раздвижению гибких фибрилл, соединяющих стенки крейзов. Образующиеся

кристаллы агрегируют в более крупные частицы, причем в процесс агрегации вовлекаются полимерные фибриллы.

Агрегаты AgCl постепенно формируют слой в полимерных матрицах, который наблюдается электронно-микроскопическим методом. Плотность слоя и наличие в нем полимерных прослоек зависит от природы полимерной матрицы, параметров пористой структуры и дисперсности кристаллитов AgCl. В случае ПЭТФ (рис. 7а) в процессе кристаллизации средний диаметр кристаллитов заметно уменьшается, более мелкие кристаллиты заполняют пространство между первоначально образовавшимися крупными кристаллитами, формируя очень плотные стержнеобразные агрегаты. Отметим, что подобный слой практически непроницаем для реагентов, и скорость реакции осаждения AgCl со временем быстро уменьшается (рис. 3, кривая 3). Заполнение новой фазой в ПЭТФ происходит до 6.0–7.5% от объемной пористости исходной матрицы. В матрице ПП (рис. 7б) размеры кристаллитов и их агрегатов мало изменяются со временем, частицы образуют относительно рыхлый неоднородный слой. Такой слой более длительное время остается проницаемым для исходных реагентов, поэтому процесс накопления AgCl в матрице ПП протекает дольше (рис. 3, кривые 4, 6), и объемное содержание наполнителя может достигать 12% от объемной пористости исходной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ellsworth M.W., Gin D.L.* // Polym. News. 1999. V. 24. P. 331.
2. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
3. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
4. *Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Занегин В.Д., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 133.
5. *Стаханова С.В., Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Ребров А.В., Озерин А.Н., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 318.

6. Стаханова С.В., Никонорова Н.И., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* А. 1997. Т. 39. № 2. С. 312.
7. Никонорова Н.И., Стаханова С.В., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1311.
8. Никонорова Н.И., Трофимчук Е.С., Елкин П.Г., Белова Н.Е., Фанченко С.С., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* А. 2002. Т. 44. № 7. С. 1185.
9. Bagwe R.P., Khilar K.C. // *Langmuir*. 1997. V. 13. № 24. P. 6432.
10. Bagwe R.P., Khilar K.C. // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 3. P. 905.
11. Zayat M., Einot D., Reisfeld R. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997. V. 10. P. 67.
12. Волинский А.Л., Ярышева Л.М., Аржакова О.В., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* А. 1991. Т. 33. № 2. С. 418.
13. Волинский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 483.
14. Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Гальперина И.Б., Волинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* Б. 1989. Т. 31. № 12. С. 887.
15. JCPDS-ICDD Database, File 31-1238. 1995.
16. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ М.: МГУ, 1969. С. 132.
17. Волинский А.Л., Козлова О.В., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед.* А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2169.
18. Стаханова С.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1996.
19. Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Бакеев Н.Ф., Зезин С.Б., Лебедева О.В., Волинский А.Л. // *Журн. общ. химии* (в печати).

The Crystallization Behavior of Silver Chloride in Different Porous Polymers Prepared Using the Solvent Crazing Technique

E. S. Trofimchuk*, N. I. Nikonorova*, N. F. Bakeev*, S. B. Zezin*,
O. V. Lebedeva**, and A. L. Volynskii*

*Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—The formation and structure of the silver chloride crystal phase produced in an exchange reaction in solvent crazing-formed porous polymer matrices with initially different physical states were studied. The effects of the nature and structure of a porous matrix on the formation rate of the new phase, its dispersion, and aggregation type of silver chloride particles were considered. A mechanism was proposed for the crystallization of silver chloride in porous media.