

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1965

Том VII

№ 2

УДК 678.01 : 53

МЕТОД ЧАСТИЧНОЙ РЕПЛИКАЦИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ  
ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПИЧЕСКОМ  
ИССЛЕДОВАНИИ СОСТОЯНИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ

*И. Н. Вишневская, В. С. Ионкин, Ю. В. Овчинников*

Одним из наиболее эффективных методов исследования поверхности является метод снятия реплик с последующим фотографированием или визуальным изучением их под микроскопом. Но этот метод разработан только для относительно больших объектов (блоков) и почти нет литературных данных о его применении к порошкам [1].

В то же время значительный интерес представляет изучение поверхности порошкообразных полимеров. Объясняется это в основном двумя причинами: во-первых, существенным влиянием состояния поверхности частиц порошка на его физико-химические свойства и, во-вторых, зависимостью состояния поверхности частиц от условий получения полимера.

Авторами разработан метод частичной репликации полимерных частиц диаметром 1—50 мкм и показана возможность применения этого метода при изучении состояния поверхности порошка в зависимости от условий его получения.

Метод частичной репликации заключается в получении реплики не со всей частицы, а лишь с части ее поверхности. С этой целью частицы погружаются в какую-либо среду до половины своего диаметра. Погружение частиц предохраняет изображение от затемнения, вызванного противоположной стороной частицы. Это способствует также упрочнению реплики, что позволяет обходиться без применения укрепляющего слоя. Наиболее пригодной средой для погружения в нее полимерных частиц является сахароза.

Репликация полимерных частиц осуществляется в следующем порядке. Из расплава сахарозы на чистом зеркальном стекле получают капли диаметром 5 мкм. Застывшие капли сахарозы отделяют от стекла и на их гладкие поверхности напыляют полимерный порошок. Затем капли нагревают до температуры размягчения, чтобы частицы погрузились на достаточную глубину. Охлажденные до комнатной температуры капли укрепляют при помощи пластилина на стекле и помещают в вакуумно-распылительную установку. В распылительной установке осуществляют оттенение частиц напылением марганца под углом 15° к образцу и напыление на полимерные частицы углерода под углом 90° к образцу. Давление в камере  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  мм.

После репликации частицы помещают в подогретую дистиллированную воду для растворения сахарозы, а затем в растворитель, в котором хорошо растворяется полимер. Полученную таким образом реплику переносят в чистый растворитель для промывки, высушивают и просматривают в электронном микроскопе.

Описанным выше методом были получены реплики с микрочастиц порошков поливинилхлорида, полиметилметакрилата и сополимеров метилакрилата с нитрилом акриловой кислоты, полученных методом эмульсионной полимеризации с последующей сушкой латекса.

Установлено, что каждая частица указанных полимеров представляет собой агломерат из латексных частиц, связанных между собой силами аутогезии (рис. 1). Величина сил аутогезии и, следовательно, плотность

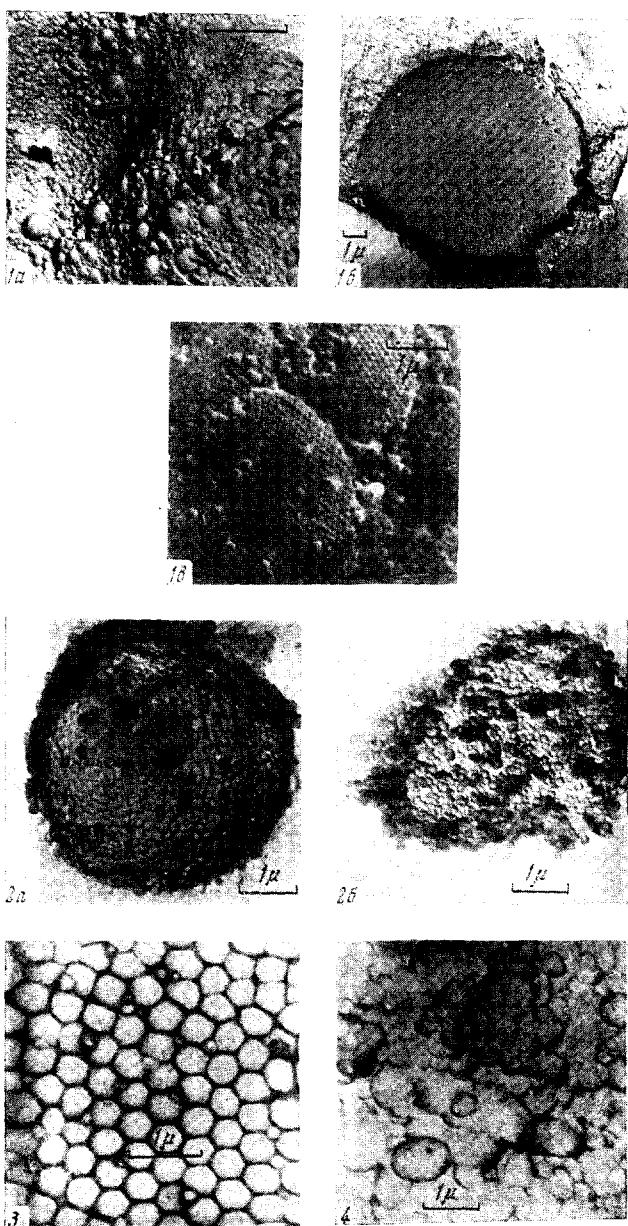


Рис. 1. Реплики с поверхности порошков полимеров, полученных эмульсионной полимеризацией с последующей сушкой латекса.

Реплики с поверхности частиц: а — поливинилхлорида; б — полиметилметакрилата; в — сополимера метилметакрилата с нитрилом акриловой кислоты

Рис. 2. Реплики с поверхности частиц полиметилметакрилата.  
а — порошок полиметилметакрилата получен сушкой латекса на распылительной сушилке; температура на входе сушилки 220°, температура на выходе — 120°; б — латекс сконденсирован; полимер термообработан в сушильном шкафу при 50° в течение 1 часа

Рис. 3. Реплика с поверхности частицы полиметилметакрилата, полученного без эмульгатора

Рис. 4. Реплика с поверхности частицы одной из марок поливинилхлорида

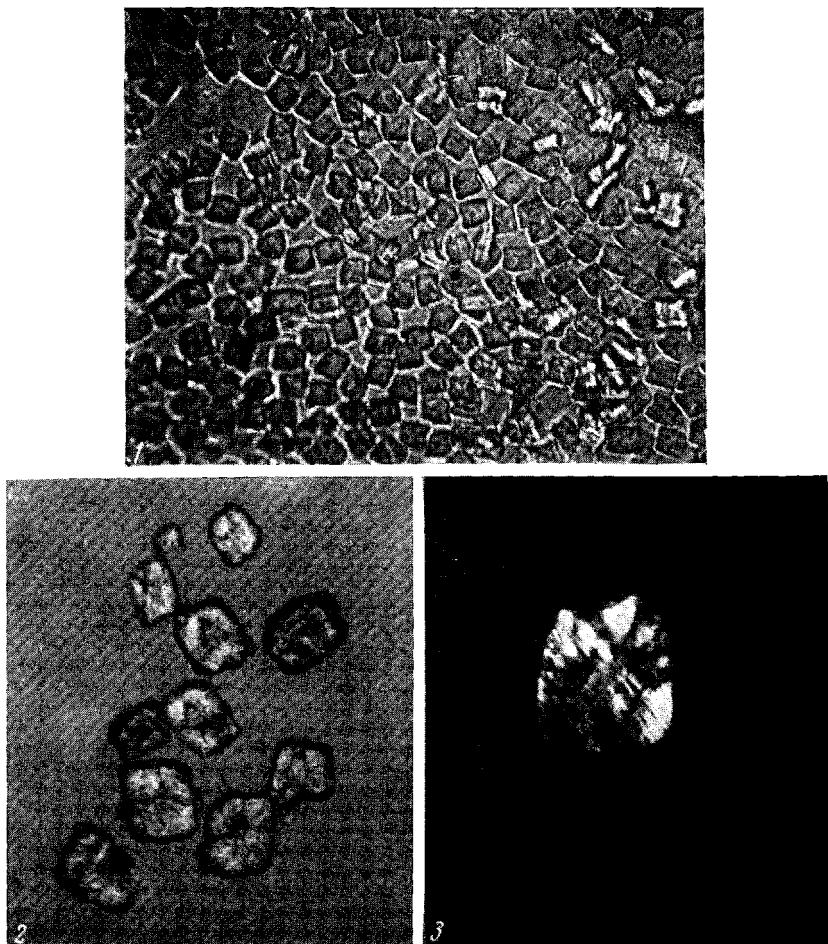


Рис. 1. Кристаллы полипропилена. Скрешенные николи и пластиинка с разностью хода  $\lambda$  ( $\times 350$ )

Рис. 2. Крупные кристаллы полипропилена. Скрешенные николи и пластиинка с разностью хода  $\lambda$  ( $\times 300$ )

Рис. 3. Кристалл полипропилена в иммерсионной жидкости. Скрешенные николи ( $\times 450$ )

упаковки латексных частиц внутри агломерата зависят от условий получения порошка полимера.

Выяснено, в частности, что увеличение температуры сушки повышает плотность упаковки (рис. 2). При некоторых условиях силы аутогезии настолько велики, что приводят к деформированию латексных частиц (рис. 3) и даже к их полному слиянию (рис. 4).

Таким образом, процесс образования полимерных частиц аналогичен образованию пленок из полимерных латексов, детально изученному Воюцким с сотр. [2]. Это позволяет при дальнейших исследованиях использовать некоторые результаты работ указанных авторов.

### Выводы

1. Разработан метод частичной репликации полимерного порошка.
2. Показано, что частицы полимеров, полученных эмульсионной полимеризацией с последующей сушкой латекса, представляют собой агломераты из латексных частиц, связанных между собой силами аутогезии.
3. Установлено, что плотность упаковки латексных частиц зависит от условий получения полимера.

Институт хлорорганических  
продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
14 III 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Лукьянович. Электронная микроскопия в физико-химическом исследовании. Изд. АН СССР, М., 1960 г.
2. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх. Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров. Гос. научн.-тех. изд-во Мин. пром. товаров широкого потребления СССР, М., 1954 г.

### PARTIAL REPLICATION OF POWDERED POLYMER PARTICLES IN THE ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE STATE OF THEIR SURFACE

*I. N. Vishnevskaya, V. S. Tonkin, Yu. V. Ovchinnikov*

#### Summary

Investigation of the surface of powdered polymers is of considerable importance, owing to the considerable influence of the state of the surface on the physico-mechanical properties of the powder. The authors have developed and described a method of partial replication of polymeric particles for the electron microscopic investigation of their surface. It has been shown with the aid of this method that the polymer particles produced in emulsion polymerization with subsequent drying of the latex are an agglomerate of latex particles linked together by autoadhesive forces. The magnitude of these forces depends on the conditions of drying of the latex and in some cases may cause complete coalescence of the particles.