

УДК 678.01:53

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ПЕМОСОРОВ**

*B. B. Коршак, K. K. Мозгова, Ю. В. Егорова,
K. З. Гумаргалиева, Е. М. Белавцева*

Многократно привитые сополимеры, названные нами пемосорами, представляют собой новый тип сополимеров, у которых к исходному изделию (пленке или волокну) привито несколько различных винильных полимеров.

Ранее нами была показана возможность получения пемосоров прививкой винильных мономеров к гетероцепочным полимерам [1].

Предварительно образцы исходных полимеров выдерживают в течение 3 мин. в атмосфере нагретого воздуха при 110°, а затем нагревают с винильными мономерами. Операцию прививки повторяют несколько раз, применяя поочередно различные мономеры. Таким образом мы синтезировали пемосоры с различным сочетанием исходных и прививаемых полимеров. Некоторые из них содержали до 5 различных винильных полимеров, например, полистирола, полиметилметакрилата и полиметакриловой кислоты и др.

Применение метода повторных прививок позволило получить пемосоры с высоким выходом привитого полимера (до 1000% и более).

Пемосоры обладают рядом интересных свойств. Несмотря на высокий молекулярный вес, они растворимы в трикрезоле. Подробное изучение этих свойств изложено в [2].

В данной работе представлены результаты электронномикроскопического и рентгеновского исследований пемосоров.

Электронномикроскопическое исследование привитых пленок на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поли- ϵ -капронамида проводили методом угольно-платиновых реплик, полученных по методу, описанному Бредли [3]. Эти реплики дают возможность отобразить структуру поверхности объекта с высоким разрешением. Пемосоры исследовали в электронном микроскопе УЭМВ-100.

Были изучены поверхности следующих объектов: 1) исходного ПЭТФ, 2) ПЭТФ с 1-кратно привитым полистиролом в количестве 17 и 166%, 2-кратно — 30 и 155% и 4-кратно (общий привес 200% от веса исходной пленки), 3) ПЭТФ с 1-кратно привитым полиметилметакрилатом (1,5%) и 2-кратно (235%), 4) ПЭТФ с привитой полиметакриловой кислотой (2%), 5) ПЭТФ с чередующимися 4-кратно привитыми полимерами — полистиролом и полиметилметакрилатом (195%), 6) поли- ϵ -капронамида с 1-кратно привитым полистиролом (19%) и 4-кратно (175%), 7) поли- ϵ -капронамида с чередованием 4-кратно привитых полимеров — полистиролом и полиметилметакрилатом (540), 8) поли- ϵ -капронамида с привитым полиметилметакрилатом (4% — 1-кратно, 215% — 2-кратно).

На рис. 1 представлена электронная микрофотография поверхности исходного ПЭТФ.

Из рисунка видно, что пленка до прививки имеет почти однородную поверхность со слабо развитым рельефом. Лишь в отдельных случаях видны ямочки и выступы на поверхности, по-видимому, вызванные технологией приготовления.

Мелкие глобулы, имеющие размеры $\sim 500 \text{ \AA}$, присутствуют всегда, отображая морфологическую структуру пленки.

Электронномикроскопическое исследование привитого ПЭТФ показало, что прививка сильно меняет морфологическую структуру поверхности, причем эти изменения растут с увеличением количества прививаемого мономера.

Следует отметить, что на изменение поверхности привитых пленок влияет также природа прививаемого мономера. Наибольшие изменения поверхности наблюдаются в случае прививки стирола. Прививка метилметакрилата и метакриловой кислоты приводит главным образом к глобулярным образованиям на поверхности исходной пленки.

На рис. 2, а — г представлены микрофотографии поверхности ПЭТФ с различным количеством привитого полистирола. На рис. 2, а видно, что после прививки стирола в количестве 17% характерно появление глыбобразных выступов различных размеров (примерно от 500 \AA до 1 μ). Высота выступов и их диаметр увеличиваются с ростом количества прививаемого мономера. В отдельных случаях нам удалось наблюдать структуры в виде отдельных дисков на гладкой поверхности (рис. 2, г). Эти картины появились после 4-кратной прививки стирола к ПЭТФ в количестве 200%.

Подобные картины были замечены для образцов ПЭТФ с чередованием привитых полимеров полистирола и полиметилметакрилата (в количестве 195%) (рис. 3). Однако в этом случае высота дисков была неодинакова: она увеличивалась от середины к краю. Поверхность таких образований напоминает кратер вулкана. Прививка одного метилметакрилата приводит к появлению глобулярных образований размером $\sim 1000 \text{ \AA}$.

С увеличением процента прививки наблюдаются и более крупные глобулы (рис. 4, а, б). Что касается прививки метакриловой кислоты, то в этом случае на снимках хорошо различаются глобулы даже при небольшом количестве привитого шолимера (рис. 5).

Поверхность исходного поли- ϵ -капронамида в отличие от поверхности ПЭТФ характеризуется большим количеством глобул размером от 500 до 1000 \AA (рис. 6).

Прививка мономеров резко меняет морфологическую структуру поверхности. Электронные снимки показывают, что для всех прививаемых нами мономеров наблюдаются выступы с четкими границами. Подобные картины не были обнаружены для пленок ПЭТФ. Привитый полимер преимущественно располагается террасами, независимо от природы и количества прививаемого мономера.

На рис. 7, а представлена электронная микрофотография поли- ϵ -капронамида с привитым полистиролом в количестве 19%, а на рис. 7, б — с тем же мономером, но в количестве 175% (4-кратная прививка). При малых процентах прививки наряду с террасами встречаются глобулы. При большом проценте прививки стирола с чередованием метилметакрилата, достигающем 540%, наблюдается сильно развитый рельеф поверхности в виде наложения нескольких слоев привитого полимера (рис. 8).

Таким образом, электронномикроскопические исследования реплик, полученных с поверхности привитых сополимеров, показали, что существует различие в картине прививки винильных мономеров на ПЭТФ и поли- ϵ -капронамид. Это различие зависит также от природы прививаемого мономера и его количества.

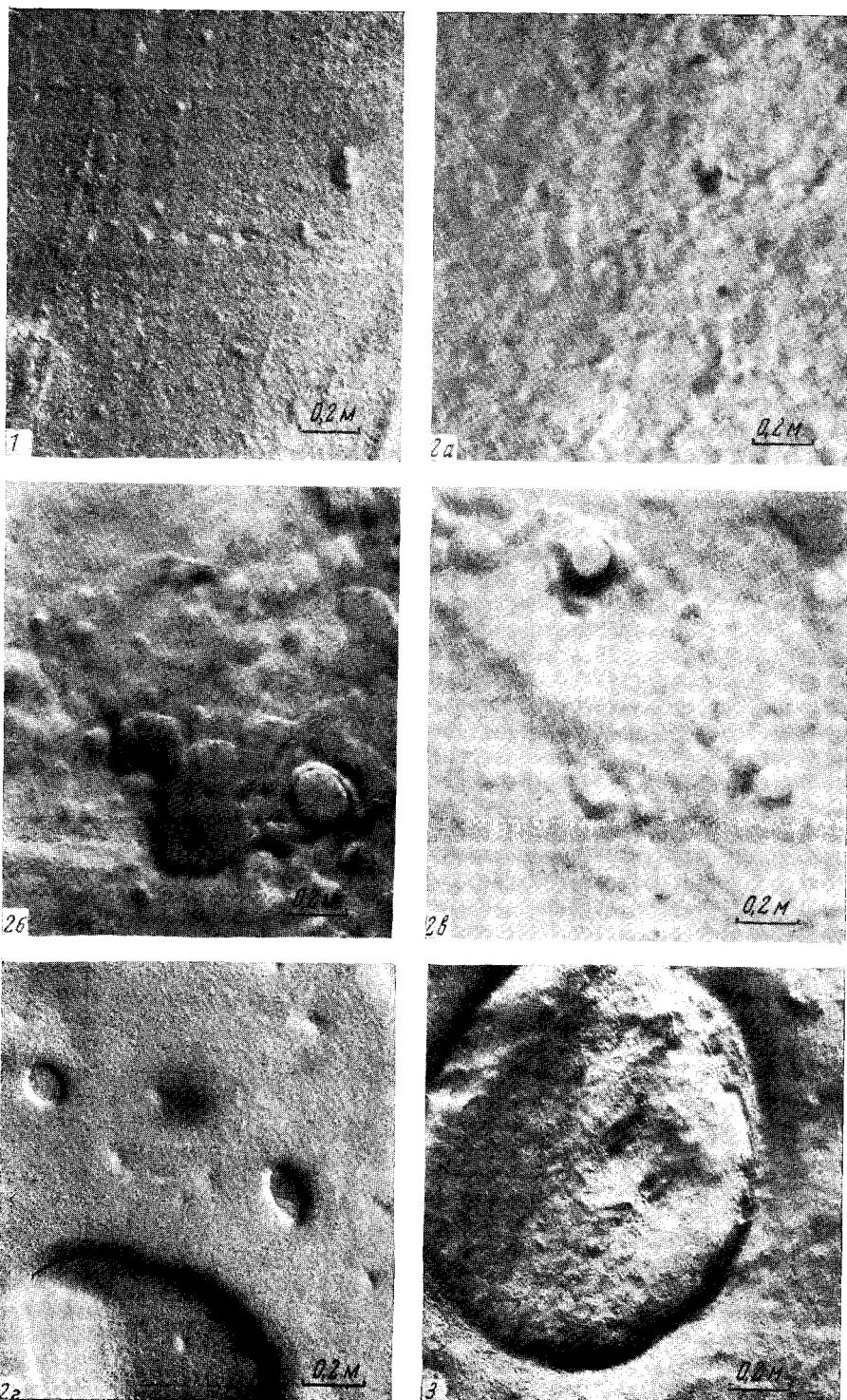


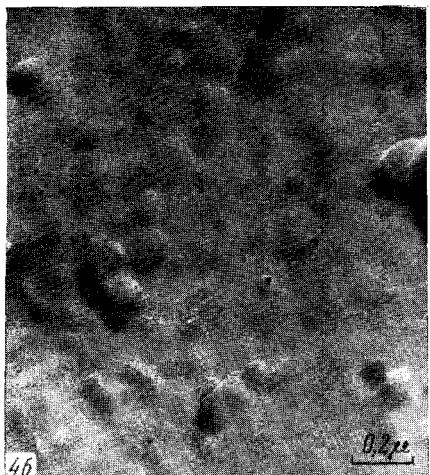
Рис. 1. Исходный полиэтилентерефталат (ПЭТФ)

Рис. 2. ПЭТФ с различным количеством полистирола: *а* — 17%, *б* — 166%,
в — 30 и 155% (2-кратно), *г* — 200% (4-кратно)

Рис. 3. ПЭТФ с чередованием привитых полистирола и полиметилметакрилата
(195%), 4-кратно



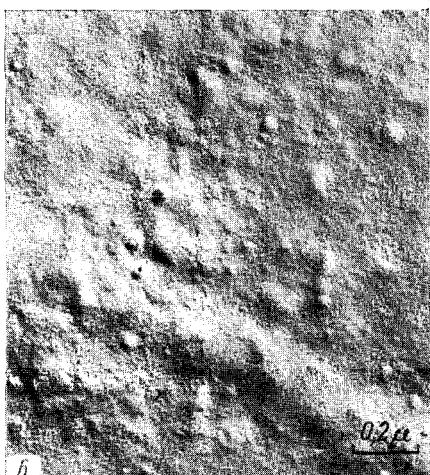
4a



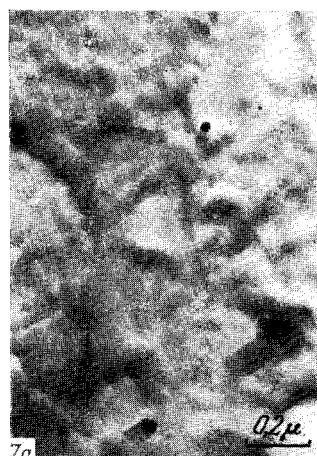
4b



5



б



7a



7b



8

Рис. 4. а — ПЭТФ с полиметилметакрилатом (1,5%), б — то же, с привитым полиметилметакрилатом (235%), 2-кратно

Рис. 5. ПЭТФ с полиметакриловой кислотой (2%)

Рис. 6. Исходный поли- ϵ -капронамид

Рис. 7. а — поли- ϵ -капронамид с полистиролом (19%), б — то же, с привитым полистиролом (175%), 4-кратно

Рис. 8. Поли- ϵ -капронамид с чередованием привитых полистирола и полиметилметакрилата (540%), 4-кратно

Рентгеновское исследование привитых пленок ПЭТФ и поли- ϵ -капронамида показало, что прививка идет по поверхности исходного полимерного материала, не затрагивая кристаллические области. Увеличение процента прививаемого полимера на рентгенограмме приводит к полной аморфной картине, т. е. четко проявляется характер только прививаемого мономера, что наблюдалось нами также на электронномикроскопических снимках.

Авторы выражают благодарность Д. Я. Цванкину за снятие рентгенограмм образцов пемосоров.

Выводы

1. Электронномикроскопическое исследование пемосоров показало, что прививка сильно меняет морфологическую структуру поверхности, причем эти изменения растут с увеличением количества прививаемого мономера.

2. Найдено, что существует различие в картине прививки винильных мономеров на полиэтилентерефталат и поли- ϵ -капронамид. Это различие зависит также и от природы прививаемого мономера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Пласт. массы, 1966, № 2, 1.
2. В. В. Локшин, В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Докл. АН СССР, 166, 118, 1966.
3. D. E. Bredly, Brit. J. Appl. Phys., 10, 198, 1959.

ELECTRONOMICROSKOPIC STUDY OF PEMOSORES

*V. V. Korshak, K. K. Mozgova, Yu. V. Egorova, K. Z. Gumargalieva,
E. M. Belavtseva*

Summary

It was studied the structure of multigraftcopolymers-pemosores. The study of grafted films based on polyethyleneterephthalate and poly- ϵ -caproamide with different vinyl monomers was carried out by means of carbon-platinum replicas in electron microskop UEMV-100. The grafting considerably changes the morphology of the surface the changes increasing with the amount of grafted monomer. There was also difference in the character of grafting in case of polyethyleneterephthalate and poly- ϵ -caproamide and with different grafted monomers.