

7. J. Seidl, J. Malinsky, E. Kreicar, Chem. průmysl, 1965, № 7, 414.
 8. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1951, т. 1, стр. 642; Краткий справочник химика, Изд-во «Химия», 1962, стр. 288.
 9. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами, Изд-во АН СССР, 1956.
 10. Ли Ли-шен, Н. С. Андреева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 1238, 1961.
 11. V. K. Ueberreiter, G. Kanig, Z. Naturforsch., 6a, 551, 1951.
 12. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
-

УДК 678.01 : 53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

*С. С. Михайлова, С. Н. Толстая, В. М. Лукьянович,
Э. И. Евко*

В основе получения наполненных полимеров лежит взаимодействие с ними твердой дисперсной фазы, величина которого может быть повышена для неактивных минеральных наполнителей путем адсорбционного модифицирования их поверхностно-активными веществами (ПАВ). Характер и прочность возникающих при этом структур обусловливают свойства наполненных полимерных материалов (растворов и пленок) и зависят от ряда факторов: природы ПАВ, полимеров и растворителей, степени покрытия поверхности частиц наполнителя адсорбционным слоем модификатора, степени объемного наполнения систем твердой дисперсной фазой [1—4].

В частности, было установлено, что повышение прочности наполненных полимерных систем происходит не монотонно с увеличением степени покрытия поверхности частиц наполнителя адсорбционным слоем хемосорбирующихся ПАВ, а проходит через максимум, соответствующий неполному покрытию поверхности модификатором.

От природы растворителя зависит наличие или отсутствие эффекта структурообразования вследствие модифицирования в наполненных полимерных системах, что согласуется с различными свойствами полимера в этих растворителях. В случае перхлорвнила (ПерХВ) при использовании модификатора, гидрофобизирующего частицы твердой фазы (длинноцепочечные амины и кислоты) (рис. 1) упрочнение системы имеет место в растворах полимера в толуоле, отличающихся наибольшей вязкостью (рис. 2) и наличием адсорбции из них ПерХВ на поверхности частиц [5], в противоположность ацетону, бутилацетату и другим полярным растворителям.

Цель настоящей работы — установление различий в структуре наполненных полимеров с помощью методов электронной микроскопии в сопоставлении с их физико-химическими и физико-механическими свойствами. В качестве объекта исследования использовали перхлорвинил (в виде растворов и пленок), наполнитель — двуокись титана (рутин), модифицированная октадециламином (ОДА).

Методика приготовления и определение прочности суспензий в растворах ПерХВ (P_m , дин/см²) и наполненных полимерных пленок (P_t , кГ/см²) описаны в [1, 2]. Для электронно-микроскопических исследований структуры, образованной частицами TiO_2 в наполненных пленках ПерХВ применяли метод кислородного травления [6] сколов этих пленок и углеродных реплик с последующим оттенением их платиной. Условия травления для всех образцов были идентичны; время травления 25 мин. При исследовании структуры ненаполненных пленок использовали ту же методику, но травление (в течение 15 мин.) подвергали только поверхность пленки, а не ее сколы.

При исследовании структуры полимера в разбавленных растворах (концентрация $10^{-3}\%$) применяли метод теплового прикрепления частиц полимера к подложке [7]. В качестве подложки использовали слюду, время оседания частиц составляло 1 мин. Исследование подвергали углеродные реплики с полученных препаратов.

Исследование характера структур, образованных частицами твердой фазы в полимере, проводили в зависимости от степени модификации их поверхности ПАВ. Для этого использовали пленки ПерХВ: а — с первоначальной прочностью, возникающей при наполнении их исходной немодифицированной TiO_2 ; б — при неполном насыщении адсорбционного слоя в максимуме прочности и в — при полной лиофилизации частиц с вновь снизившейся прочностью (в соответствии с кривой 1, рис. 1). Электронно-микроскопические снимки образцов этих пленок представле-

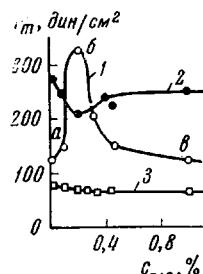
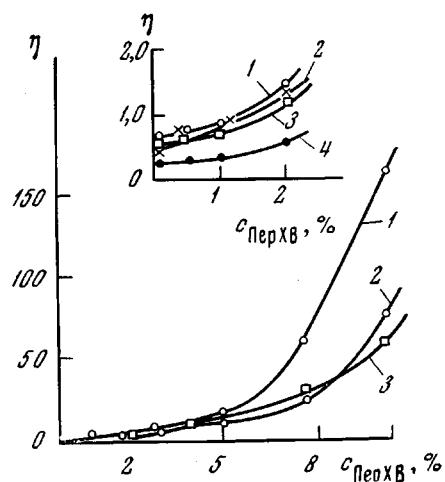


Рис. 1.
Рис. 1. Зависимость прочности супспензий TiO_2 от концентрации октадециламина в растворах ПерХВ ($\phi = 10,8\%$):
1 — в толуоле; 2 — дихлорэтане; 3 — бутилацетате
Рис. 2. Зависимость вязкости ПерХВ от концентрации растворов:
1 — в толуоле; 2 — дихлорэтане; 3 — бутилацетате; 4 — ацетоне



ны на рис. 3. При рассмотрении снимка скола наполненной пленки, не подвергавшейся кислородному травлению (рис. 3, а'), видно, что без применения этой методики не удается выявить характер распределения частиц наполнителя в полимере в противоположность образцам, на которых после кислородного травления удалось установить различия в структурах, образованных частицами TiO_2 при разных степенях модификации ОДА. Так, на рис. 3, а видно, что немодифицированный наполнитель распределен в полимере в виде крупных агрегатов. По мере модификации дисперсность его увеличивается в соответствии с данными исследования дисперсного состава супспензий TiO_2 в растворах ПерХВ [8]. При этом в области неполного насыщения поверхности адсорбционным слоем ПАВ, соответствующей максимальной прочности пленок, частицы образуют цепочечные структуры (рис. 3, б). При предельном насыщении поверхности частицы располагаются в полимере изолированно друг от друга (рис. 3, в). Эти снимки согласуются с установленной ранее зависимостью [1, 2, 9] прочности наполненных полимерных систем (растворов и пленок) от степени модификации твердой дисперской фазы адсорбционным слоем ПАВ. Характерным для этой зависимости является наличие максимума на кривых, возникающего вследствие образования в наполненных полимерах, как следует из снимков, цепочечных, коагуляционных структур, свойственных активным, упрочняющим полимер наполнителям [10]. В условиях модификации возникновение таких структур возможно лишь при неполном насыщении адсорбционного слоя ПАВ вследствие взаимодействия частиц друг с другом по исходным, оставши-

мся немодифицированными (лиофобным) участкам поверхности, в отличие от исходных (рис. 3, а) и предельно стабилизованных частиц наполнителя (рис. 3, в). Таким образом, с помощью электронной микроскопии подтверждено, что повышение активности наполнителей, вызванное адсорбционным модифицированием, связано со способностью их частиц образовывать коагуляционные структуры в полимерных системах.

Структуру ПерХВ в зависимости от природы растворителя исследовали в разбавленных растворах и в пленках, полученных из его 10%-ных растворов. Исследование разбавленных растворов ПерХВ в толуоле и ацетоне позволило выявить резкое различие в структуре полимера в этих растворителях.

Из рис. 4, а видно, что в толуоле ПерХВ образует сплошную, ориентированную структуру в виде сетки. При этом частицы полимера имеют более развернутую, вытянутую форму, приближающуюся к фибрillярной. В растворах полимера в ацетоне частицы ПерХВ свернуты в отдельные глобулы (рис. 4, б), размеры которых различны. Эти данные согласуются с работой [11], в которой установлено наличие глобулярной формы частиц для ПерХВ в полярных растворителях методом двойного лучепреломления, а также с меньшей вязкостью растворов полимера (рис. 2) и отсутствием адсорбции его на TiO_2 и других пигmentах [5] из полярных растворителей (ацетона, бутилацетата, дихлорэтана и др.) в отличие от толуола.

Различие в структуре полимера, обусловленное природой растворителя, наблюдается и при рассмотрении электронно-микроскопических снимков пленок ПерХВ (рис. 4, в, г), которое, однако, не обнаруживается без кислородного травления (рис. 4, в'). В пленках, полученных из растворов в толуоле (рис. 4, в), имеет место известная глобулизация, но глобулы менее резко выражены и образуют цепочечные структуры, в то время как в ацетоне (рис. 4, г) они резко очерчены и образуют крупные агрегаты. Электронно-микроскопические снимки пленок не воспроизводят полностью картину, наблюдавшуюся в разбавленных растворах ПерХВ, что следует связать с влиянием на структуру постепенно увеличивающейся концентрации полимера при испарении растворителя и ослаблением его действия в процессе формирования пленки. Однако различия в структуре полимера в растворах в разных растворителях отражаются и на структуре и свойствах пленок, обусловливая ее физико-механические свойства [12, 13], в данном случае более низкую прочность пленок (см. ниже), полученных из полярных растворителей по сравнению с толуолом, что видно из сравнения их механических свойств

Растворитель	толуол	ацетон	бутилацетат
$P_T, \text{ кГ/см}^2$	380	330	230

Таким образом, данные электронно-микроскопических исследований структуры ПерХВ позволяют объяснить различия в физико-химических и физико-механических свойствах растворов и пленок полимера, обусловленные природой растворителя.

Выводы

1. Применение методов кислородного травления поверхности сколов наполненных пленок перхлорвинаила позволяет при электронно-микроскопических исследованиях выявить структуру, образованную частицами наполнителя.

2. В пленках перхлорвинаила, наполненных TiO_2 , установлено наличие цепочечных структур частиц пигмента при оптимальном (неполном) насыщении их поверхности модификатором, соответствующем максимальной прочности пленок.

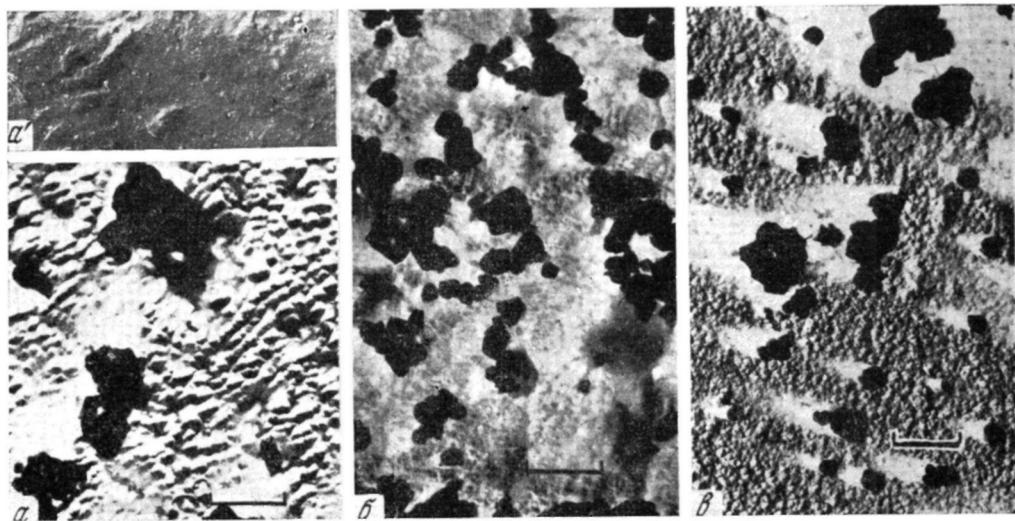


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии пленок ПерХВ, наполненных:
а — исходной TiO_2 ; а' — то же, без кислородного гравления; б — модифицированной ОДА при неполном насыщении поверхности пигмента, соответствующем максимальной прочности пленок; в — то же, при полной лиофилизации поверхности частиц с вновь снизившейся прочностью пленок

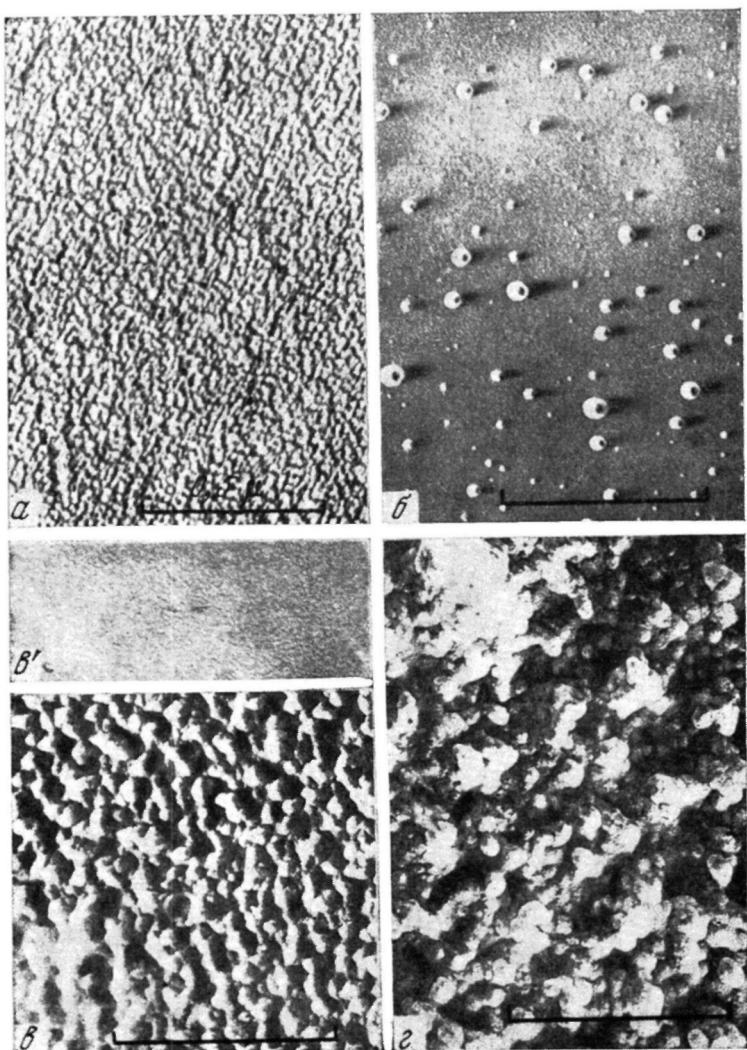


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии структуры ПерXB:
 α , β — в разбавленных растворах в толуоле и ацетоне, соответственно;
 β' и γ — в пленках, полученных из 10%-ных растворов в толуоле и ацетоне,
соответственно (β' — без кислородного травления)

3. Электронно-микроскопические исследования перхлорвинила в разбавленных растворах (методом теплового прикрепления) и в пленках (методом кислородного травления) показали наличие более глобулизованной структуры в полярных растворителях по сравнению с толуолом.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
23 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Таубман, С. Н. Толстая, В. Н. Бородина, С. С. Михайлов, Докл. АН СССР, 142, 407, 1962.
2. А. Б. Таубман, С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, Коллоидн. ж., 26, 356, 1964.
3. С. Н. Толстая, В. Н. Бородина, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, изд-во «Наука», 1966, стр. 45.
4. С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, А. Б. Таубман, А. В. Уваров, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 6, 8.
5. С. Н. Толстая, С. А. Шабанова, А. Б. Таубман, Лакокрасочные материалы и их применение 1966, № 6, 6.
6. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 22, 201, 1966.
7. С. Б. Степанов, Биофизика, 7, 725, 1962.
8. С. Н. Толстая, С. С. Михайлова, А. Б. Таубман, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 2, 10.
9. В. Н. Бородина, А. Ю. Левина, С. Н. Толстая, А. Б. Таубман, Каучук и резина, 1965, № 1, 15.
10. Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская, Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии, 1956, стр. 363.
11. А. Н. Быков, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 15, 321, 1953.
12. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
13. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.

УДК 678.01 : 53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ИЗ ДАННЫХ ПО ВРЕМЕНАМ ОБЪЕМНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Ю. С. Липатов

В предыдущем сообщении [1] метод приведения переменных Вильямса — Ланделла — Ферри [2] был использован нами для описания процесса стеклования полимеров, находящихся в тонком слое на твердой поверхности. Применимость к полученным данным теории Симха и Бойера [3], связывающей процессы стеклования с величиной свободного объема, дала нам основание для расчетов величины свободного объема из данных по объемной релаксации, используя теорию [2]. При этом оказалось, что если принять основное положение теории о постоянстве вида зависимости коэффициента приведения a_T (отношения времен релаксации при температуре опыта T и стеклования T_c) от $T - T_c$, то из экспериментальных данных по разности коэффициентов расширения $\Delta\alpha$ выше и ниже температуры стеклования и теоретического значения a_T можно вычислить долю свободного объема f_g при температуре стеклования. Найденное таким образом значение f_g соответствовало универсальному значению для всех полимеров, которое дает теория. Однако теория Вильямса — Ланделла — Ферри была развита применительно к динамическим механическим свойствам. Рассматриваемый нами случай изотермического сжатия характеризуется значительно большими временами релаксации. С этой точки зрения представляло интерес рассмотрение применимости метода именно