

Выводы

1. Показана возможность применения низковольтной электронной микроскопии для изучения структуры химических волокон.
2. Получены сведения о структурных особенностях ориентированного гидратцеллюлозного волокна с помощью электронов низких энергий.
3. На основании электронно-микроскопических данных о структуре ультратонких срезов ориентированного гидратцеллюлозного волокна делается вывод о перспективности применения этого метода повышения контраста изображения для изучения структуры химических волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
26 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ruska, B. Borries, Z. Phys., 116, 249, 1940.
2. W. C. Nixon, Proc. 4 th. International Conf. Electron Microscopy, Berlin, 1958.
3. В. Н. Верцнер, Ю. Ф. Щетнев, Ж. оптико-механическая пром-сть, 1967, № 7, 20.
4. В. Н. Верцнер, Ю. Ф. Щетнев, Авт. свид. 183846, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 1, 51.
5. В. Н. Верцнер, Ю. Ф. Щетнев, Изв. АН СССР, серия физич., 32, 923, 1968.

УДК 678.01:53

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АДСОРБИОННОЙ ГИДРОФОБИЗАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ИХ ЗАРОДЫШЕВУЮ АКТИВНОСТЬ В РАСТВОРЕ ПОЛИМЕРА

Е. Д. Яхнин, Э. И. Евко, Ю. В. Егорова

Адсорбционное модифицирование наполнителей и пигментов широко применяется для улучшения эксплуатационных свойств различных полимерных материалов и облегчения технологических процессов их производства и переработки [1]. На большом числе объектов было показано, что на поверхности частиц наполнителя существенно облегчается возникновение зародышей образования новой полимерной фазы [2]. Это справедливо как по отношению к расплавам, так и по отношению к растворам полимеров. Возникающие на поверхности частиц наполнителя кристаллы или другие упорядоченные образования полимера оказывают определяющее влияние на структуру данного материала. Поскольку от характера надмолекулярной структуры полимерной системы зависят ее механические и многие другие свойства, задача управления процессами структурообразования путем изменения свойств наполнителя — структурообразователя представляется важной и перспективной.

В данной работе излагаются результаты электронно-микроскопического исследования влияния адсорбционной гидрофобизации различных наполнителей и пигментов на зародышевую активность их поверхности в растворах полиамида — 666 в спирте и растворах полиэтилена в ксиоле.

Экспериментальная часть

Использовали полиамид 666 производства Свердловского завода с молекулярным весом 15 000, определенным по концевым группам, полиэтилен (Алкатен 2) со среднечисловым молекулярным весом 32 000.

Растворители: дважды перегнанный спирт ректификат и *n*-ксиол — реактив марки ч.д.а. Наполнители: специально очищенный высокодисперсный кварц, сернокислый барий и окись железа — реактивы марки ч.д.а.

Гидрофобизация наполнителей достигалась путем образования на них адсорбционного монослоя поверхностно-активных веществ. Кварц модифицировали в водном

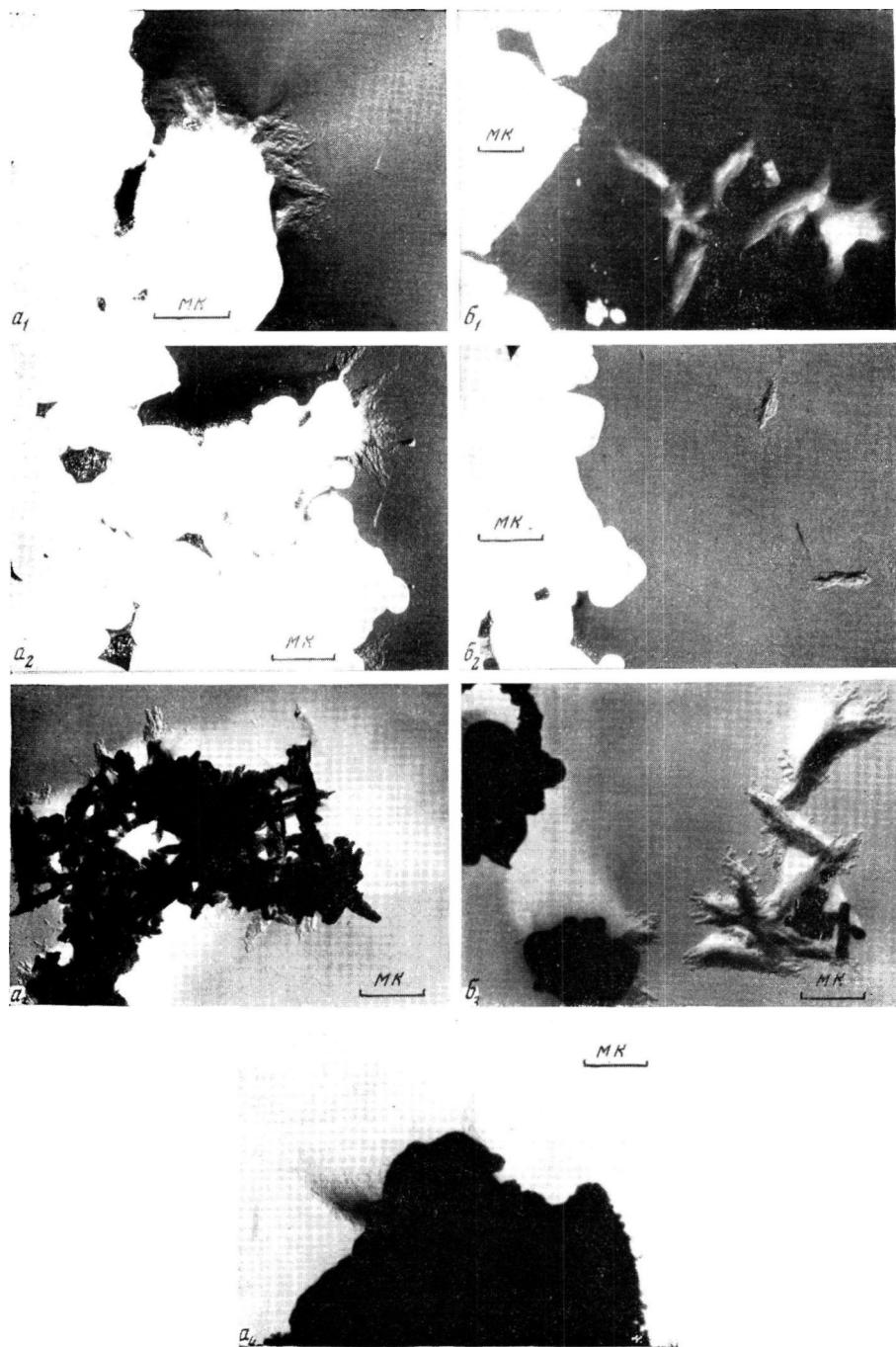


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки кристаллов полимера, выросших в суспензиях исходных гидрофильных (a) и гидрофобизованных (б) наполнителей, в спиртовых растворах полиамида (a_1 , a_2 , a_3 и b_1 , b_2 , b_3) и ксилольных растворах полиэтилена (a_4)

растворе цетилдиметилбензиламмонийхлорида [3], сернокислый барий и окись железа — в растворе стеариновой кислоты в *n*-ксилоле [4]. После модификации наполнители высушивали в вакууме при температуре не выше 60°.

Кристаллизацию в суспензиях в растворах полиамида проводили при 25°, в растворах полиэтилена — при 50°. Препарирование объектов для электронно-микроскопического исследования осуществляли методом теплового прикрепления [5] в специально изготовленном для этой цели приборе (рис. 1). Сущность этого метода заключается в том, что в капле исследуемой жидкости, помещенной между двумя металлическими пластинками разной температуры, возникают микротоки,

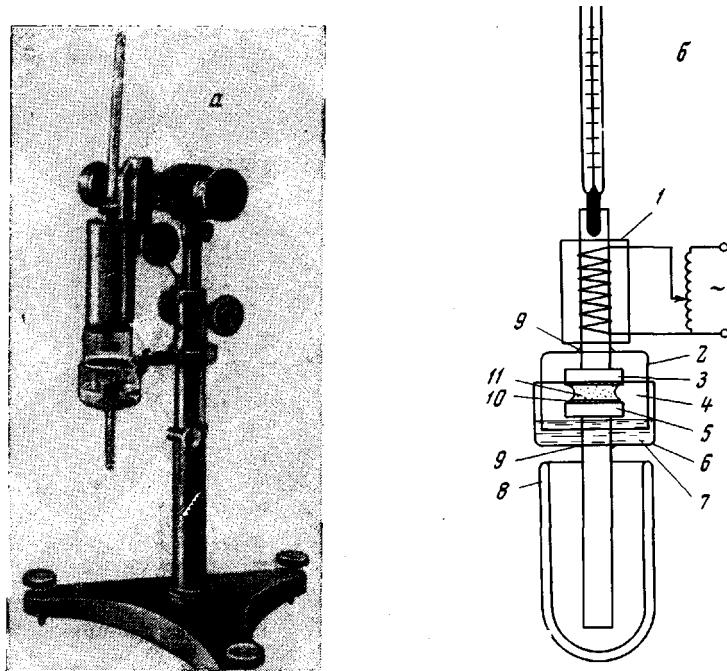


Рис. 1. Общий вид (а) и схема (б) прибора для теплового прикрепления (обозначения приведены в тексте)

обуславливающие столкновение находящихся в капле субмикроскопических частиц с подложкой. Поскольку удовлетворительные результаты были получены только при достаточной длительности процесса прикрепления, необходимо было исключить возможность концентрирования системы из-за испарения растворителя. Это обеспечивалось заключением капли исследуемой суспензии в замкнутое пространство 4, заполненное парами растворителя. Верхняя металлическая пластина 3 с нагревателем 1 и стеклянной крышкой 2 свободно перемещались с помощью кремальеры штатива. При сближении металлических пластинок 3 и 5 края крышки погружались в растворитель 7, налитый в стеклянную чашку 6 под нижней пластинкой 5, что и обеспечивало изоляцию капли и предотвращение испарения. Крышка 2 и чашка 6 спаяны с коваровыми стержнями 9. Применение для охлаждения и нагрева соответственно сосуда Дьюара 8 и электропечи 1 обеспечивало возможность широкого изменения градиента температур между металлическими пластинками. Это позволяло также проводить процесс прикрепления при разных температурах с учетом свойств исследуемой системы. Сетку с подложкой 10 можно закреплять на нижней 5 и верхней 3 металлических пластинах. Время процесса прикрепления составляло 1—2 мин. при разности температур между верхней и нижней пластинками 30—50°; расстояние между пластинками определялось размером капли (11) и равнялось примерно 0,5—0,7 мм.

Электронно-микроскопическую сетку с углеродной подложкой 10 после извлечения из прибора помещали на фильтровальную бумагу и многократно промывали из кипятки каплями растворителя. Такая процедура обеспечивала выделение на подложке лишь тех объектов, которые возникали в объеме системы ранее, при кристаллизации полимера, и исключала появление структур, образующихся в капле при последующем испарении растворителя. Скорость исследуемого процесса кристаллизации была невелика (опыт длился сутками), поэтому никаких существенных изменений системы в течение нескольких минут препарирования не происходило.

Минеральные частицы и кристаллы полимера, выделившиеся на углеродной подложке, оттеняли платиной. Просмотр препаратов производили на микроскопе УМВ-100.

При кристаллизации в суспензиях кристаллы полиамида преимущественно выделяются на поверхности минеральных частиц [6]. При не слишком высокой концентрации полимера (менее 2%) и достаточно большом количестве (более 15% по объему) наполнителя гидрофильной природы выделение полимера в объеме раствора практически не наблюдается; все кристаллы оказываются выделившимися на поверхности твердых частиц. Адсорбционная гидрофобизация приводит к блокированию наиболее активных мест на поверхности частиц наполнителя и снижению ее зародышевого действия. Это ранее было показано [7] на кварце путем прямого подсчета в электронном микроскопе числа образовавшихся кристаллов полиамида. Число кристаллов полиамида, выделяющихся на поверхности частиц кварца после ее гидрофобизации, снижается в 2,5 раза. Кристаллы полиамида в суспензиях гидрофобизованного кварца начинают выделяться не только на твердой поверхности частиц, но и в объеме жидкости.

На рис. 2 (см. вклейку к стр. 720) приведены электронно-микроскопические снимки кристаллов полиамида, выделившихся в суспензиях исходных, немодифицированных наполнителей кристаллы полимера выделяются и растут на поверхности твердых частиц (a_1 , a_2 , a_3). В объеме раствора во всех трех случаях ни одного кристалла полиамида не было обнаружено. В суспензиях гидрофобизованных наполнителей (b_1 , b_2 , b_3) почти повсюду наблюдаются кристаллы в объеме жидкости.

Эти результаты делают понятным установленный ранее [4] факт непрерывного падения прочности минерально-полимерных структур на основе SiO_2 , BaSO_4 , Fe_2O_3 по мере их гидрофобизации. В результате гидрофобизации уменьшается число полимерных кристаллов — связок, выделяющихся в контактных зонах между частицами, и, следовательно, уменьшается общее число прочных связей в минерально-полимерной структуре.

Можно было предполагать, что подобные же явления происходят при кристаллизации других полимеров, в частности при кристаллизации полиэтилена в кислородных суспензиях гидрофобизованной окиси железа, так как прочность минерально-полимерной структуры полиэтилена — окись железа по мере гидрофобизации последней monotонно снижается. Первые же опыты показали, что преимущественный рост кристаллов полиэтилена на поверхности частиц исходной окиси железа легко обнаруживается на электронно-микроскопических снимках (рис. 2, а). Однако пока электронно-микроскопическим методом нам не удалось зафиксировать снижение зародышевой активности поверхности окиси железа (при ее гидрофобизации) по отношению к полиэтилену, т. е. не наблюдалось выделение кристаллов полиэтилена в объеме жидкой среды отдельно от минеральных частиц. Поэтому не исключено, что снижение прочности минерально-полимерной структуры в этом случае связано с пониженнной адгезией полиэтилена к гидрофобизованной поверхности наполнителя.

Выходы

1. Сконструирован специальный прибор для препарирования электронно-микроскопических объектов методом теплового прикрепления, используя который можно выделять образцы, содержащиеся в высококипящих жидкостях.

2. С помощью электронно-микроскопического метода показано, что гидрофобизация поверхности частиц наполнителей снижает их зародышевую активность по отношению к полиамиду 666 при его кристаллизации из спирта.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, изд-во «Наука», 1966, стр. 3.
2. Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 949, 1966.
3. Е. Д. Яхнин, Докл. АН СССР, 164, 1107, 1965.
4. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, А. Б. Таубман, Э. И. Школьникова, Коллоидн. ж., 30, 904, 1968.
5. С. Б. Степанов, Биофизика, 7, 725, 1962.
6. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Докл. АН СССР, 176, 385, 1967.
7. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Коллоидн. ж., 29, 606, 1967.

УДК 678.01:54

ГИБЕЛЬ АЗОТОКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИНИЦИATORЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

О. Н. Карпухин, Т. В. Поколок

Процессы, проходящие в твердой фазе, изучены с кинетической точки зрения недостаточно хорошо. Если в жидкой и газовой фазах кинетическая схема процесса (совокупность элементарных реакций) однозначно количественно характеризуется системой дифференциальных уравнений, то в твердой фазе такого соответствия не установлено [1]. Одной из наиболее подробно исследованных реакций в твердой фазе является гибель свободных радикалов, накопленных в системе различным образом [2]. Гибель радикалов в твердой фазе происходит путем так называемой ступенчатой рекомбинации, суть которой состоит в том, что некоторая доля свободных радикалов, характерная для данной температуры и данной системы, практически не расходуется. Причина и механизм этого явления в настоящее время до конца не выяснены.

Нами была исследована гибель азотокисных радикалов в полистироле, поливинилклогексане и полиметилметакрилате, содержащих инициаторы

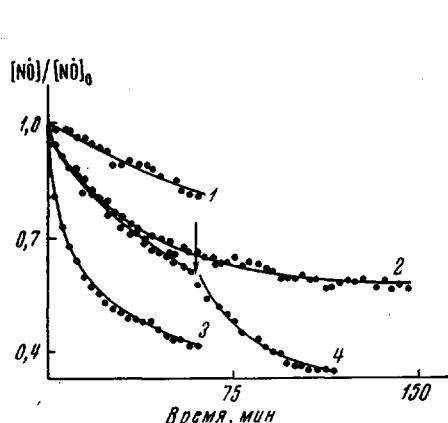


Рис. 1. Изменение концентрации азотокисных радикалов $[NO]$ в полистироле, содержащем $[ДАК]_0 = 6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Концентрация $[NO]$ (моль/л): 1 — 10^{-3} , 60°; 2 — 10^{-3} , 70°; 3 — $5 \cdot 10^{-4}$, 80°; 4 — 10^{-3} , 70°; в момент, отмеченный стрелкой, температура по-

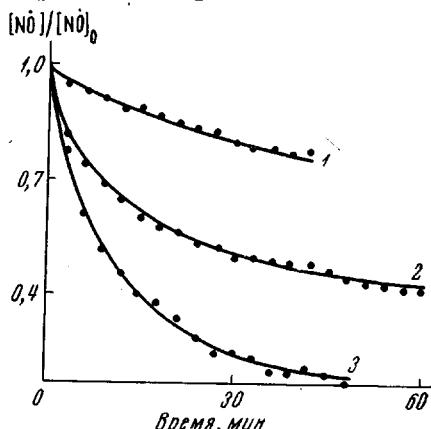


Рис. 2. Изменение концентрации азотокисных радикалов $[NO]$ при 80°:

1 — в поливинилклогексане, $[ДАК]_0 = 6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NO]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 — в полистироле, $[ДАК]_0 = 6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NO]_0 = 10^{-3}$ моль/л; 3 — в полистироле, $[ПБ]_0 = 4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NO]_0 = 10^{-3}$ моль/л

ры свободных радикалов (динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ)). Азотокисные стабильные радикалы используют в качестве счетчиков свободных радикалов, образующихся в системе [3]. Процесс вели при 60—80°, т. е. ниже температуры стеклования полимера,