

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДВУХСЛОЙНЫХ ВОЛОКОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДЛЯ КОНТРАСТИРОВАНИЯ СРЕЗОВ МЕТОДА
ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ**

Г. А. Михелева, А. В. Власов

Результаты исследования кинетических закономерностей, характеризующих процесс привитой сополимеризации виниловых мономеров из газовой фазы на синтетических волокнах, позволили высказать предположение, что в таких условиях полимеризация происходит на поверхности твердой подложки в адсорбционном слое, и образующиеся привитые материалы должны иметь двухслойную структуру [1]. Позднее это предположение было экспериментально подтверждено путем исследования привитых волокон методом электронной микроскопии [2]. Как было показано в этой работе, электронно-микроскопическое исследование привитых материалов связано с определенными трудностями, так как привитый слой и исходное волокно-подложка состоят, как правило, из одних лишь легких атомов, обладающих одинаковой рассеивающей способностью, поэтому без использования специальных методов контрастирования практически невозможно отличить привитый слой комбинированного волокна от исходной подложки, на которой был синтезирован привитый полимер. Поэтому в работе [2] были исследованы лишь привитые волокна, полученные полимеризацией акриловой кислоты (в качестве подложек были взяты полиэтиленовые и полипропиленовые волокна), и контрастирование осуществляли замещением ионов водорода карбоксильных групп на катионы тяжелых металлов, сильно рассеивающие электроны. Такая обработка приводит к резкому повышению контраста привитого слоя и позволяет выявить распределение привитых молекул по срезу волокна. Однако использование такого метода повышения контраста привитого слоя ограничено полимерами, содержащими активные группы, способные химически связывать катионы тяжелых металлов, сильно рассеивающие электроны. Кроме того, этот метод не позволяет однозначно судить о распределении привитого полимера по сечению волокна, так как неравномерность распределения ионов металла может быть в принципе связана не только с двухслойной структурой привитого материала, а с диффузионными задержками при проведении реакции замещения.

В данной работе выполнено электронно-микроскопическое исследование структуры привитых волокон, полученных методом полимеризации из газовой фазы с использованием для контрастирования привитого слоя метода ионного травления ультратонких срезов в вакууме [3]. Как известно [4], такой метод позволяет выявлять тонкие особенности морфологической структуры полимерных объектов, и мы рассчитывали, что он позволит четко оттенить структуру исходного волокна-подложки и привитого полимера в различных системах.

В качестве объектов исследования были использованы привитые волокна, полученные в результате полимеризации из газовой фазы на полипропиленовом волокне акриловой кислоты, винилиденхlorида и акрилонитрила. Методика получения привитых волокон описана ранее [5]. Ультратонкие срезы привитых волокон были получены по ранее описанной методике [6] и затем протравлены на установке ВУП-1 в атмосфере аргона при устойчивом газовом разряде. Условия травления были следующими: напряжение 500 в, сила тока 2 ма, остаточное давление 10^{-2} мм, время 10 мин. Протравленные срезы оттеняли хромом путем вакуумного напыления и после этого просматривали в электронном микроскопе ЭМ-5 при напряжении 50 кв и увеличении 10 000—20 000.

На рис. 1, *a*—*e* приведены микрофотографии срезов полипропиленового волокна, содержащего различные количества привитой полиакриловой кислоты. При ионном травлении срезов таких двухслойных волокон привитый слой полиакриловой кислоты (наружная оболочка) за счет более сильного вытравливания резко отличается от исходного волокна-подложки (внутренняя темная часть). Как видно из этого рисунка, привитая

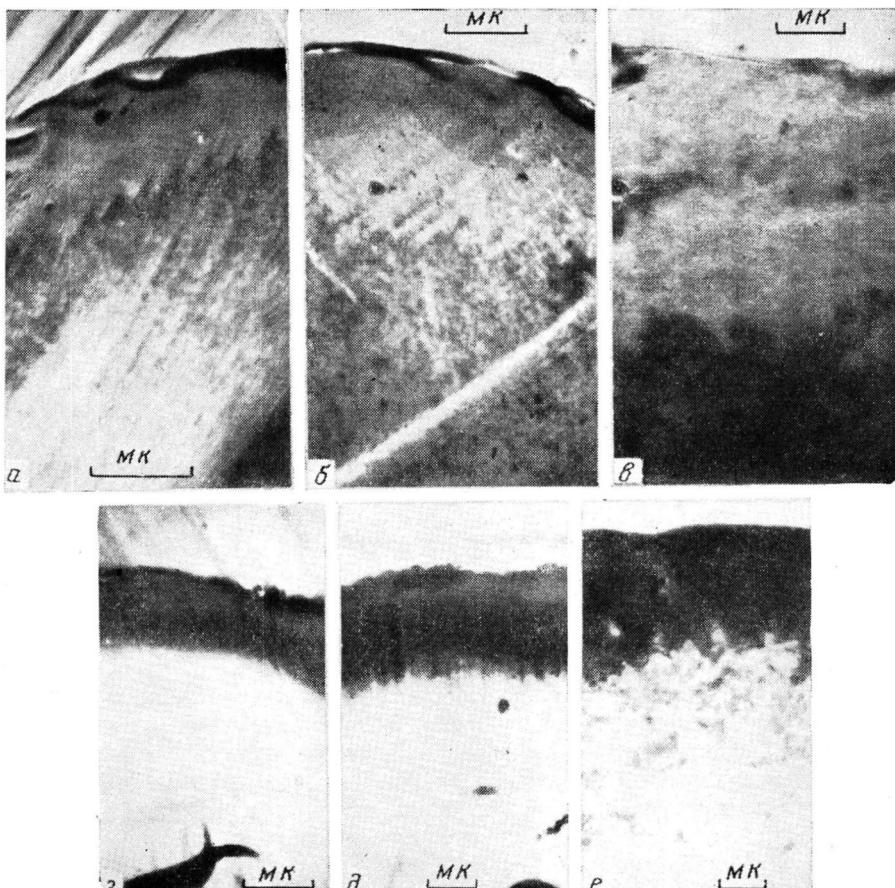


Рис. 1. Микрофотографии ультратонких поперечных срезов полипропиленового волокна, содержащего различные количества привитой полиакриловой кислоты:

a—*e* — срезы контрастированы методом ионного травления; *g*, *h* — методом замещения ионов водорода полиакриловой кислоты на ионы свинца: *a*, *g* — 20, *b*, *h* — 60, *c* — 100 вес.%.

полиакриловая кислота располагается на поверхности полипропиленового волокна, образуя своеобразную наружную оболочку, величина которой пропорционально возрастает с увеличением количества привитой полиакриловой кислоты. При этом следует отметить, что между волокном-подложкой и привитым слоем наблюдается довольно резкая граница, которая сохраняется до высоких процентов привитой полиакриловой кислоты, и только лишь при значительных привесах, а следовательно, при длительном проведении процесса полимеризации привитый полимер начинает постепенно проникать внутрь волокна. В этом случае на электронно-микроскопических снимках наблюдается некоторая область, соответствующая промежуточному слою волокна, в котором одновременно находится как полиакриловая кислота, так и полипропилен. Это особенно наглядно

видно из рис. 2, на котором приведен электронно-микроскопический снимок участка продольного среза полипропиленового волокна, содержащего 100 вес. % привитой полиакриловой кислоты. Здесь отчетливо видно разрыхление структуры полипропиленового волокна за счет диффузного проникновения полиакриловой кислоты в поверхностный слой полипропилена.

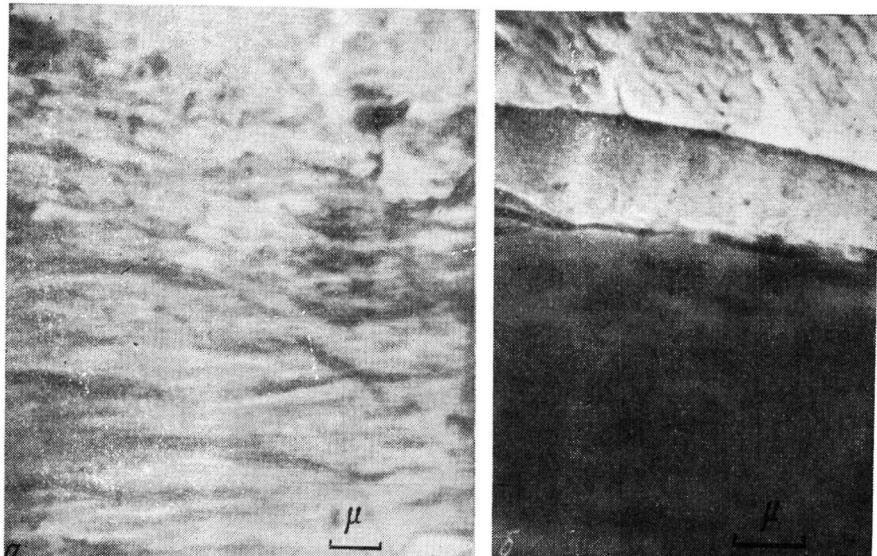


Рис. 2. Микрофотография ультратонкого продольного среза полипропиленового волокна, содержащего 100 вес. % привитой полиакриловой кислоты (а) и 116 вес. % привитого поливинилиденхлорида (б). Срез контрастирован методом ионного травления

Для сравнения на рис. 1, г—е приведены микрофотографии срезов тех же самых образцов, что и на рис. 1, а—в, только привитый слой полиакриловой кислоты контрастировали в этом случае замещением ионов водорода на ионы свинца. Можно видеть, что привитый слой благодаря введенному свинцу является более контрастным, чем исходное полипропиленовое волокно-подложка; здесь также отчетливо видна двухслойная структура привитого волокна, однако на рис. 1, г—е тонкие структурные особенности не выявляются, в то время как в случае контрастирования срезов методом ионного травления не только отчетливо выявляется привитый слой, но уже наблюдается проявление более тонких структурных особенностей как привитого слоя, так и внутреннего волокна-подложки. На рис. 2, а можно видеть отчетливую фибрillизацию полипропиленового волокна.

На электронно-микроскопических снимках двухслойных волокон, привитый слой которых нельзя контрастировать химическим связыванием катионов тяжелых металлов (например, такие как поливинилиденхлорид, полиакрилонитрил, поливинилхлорид и др.) не удается выявить наружную оболочку привитого слоя из-за малой контрастности последнего. Однако применение метода ионного травления позволяет четко контрастировать привитый слой, что особенно наглядно видно из рис. 2, б, на котором приведен срез полипропиленового волокна, содержащего 116 вес. % привитого поливинилиденхлорида. Аналогичная картина наблюдалась и для полипропиленового волокна, содержащего привитый полиакрилонитрил.

Выводы

1. Показана возможность использования метода ионного травления для выявления структуры привитых волокон.

2. Доказана двухслойная структура привитого волокна, получаемого методом полимеризации из газовой фазы. Показано соответствие между толщиной привитого слоя и количеством образовавшегося на поверхности полипропиленового волокна привитого полимера.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
14 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Власов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 139.
2. Е. М. Белавцева, К. З. Гумаргалиева, А. И. Китайгородский, А. В. Власов, Третья Европейская региональная конференция по электронной микроскопии, Прага, 1964, стр. 419.
3. B. J. Smit, Polymer, 4, 109, 1963.
4. Л. И. Безрук, Высокомолек. соед., Б10, 237, 1968.
5. А. В. Власов, Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин, П. Я. Глазунов, Химич. волокна, 1963, № 6, 24.
6. Н. В. Михайлов, Г. Л. Михелева, Ю. Р. Щетнев, В. Н. Верцнер, Высокомолек. соед., Б11, 720, 1969.

УДК 678.746:541.6:621.3.011.5

ВЛИЯНИЕ ГЛОБУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИСТИРОЛА

С. Н. Колесов, Н. П. Балабан, Л. Н. Херасков

Ранее [1, 2] было показано, что размер и форма надмолекулярных образований оказывают существенное влияние на электрическую прочность ($E_{пр}$) кристаллических полимеров. Установлено, что уменьшение размера надмолекулярных образований и переход их в более простой тип приводит к возрастанию $E_{пр}$. Однако в этих работах рассматривалась, главным образом, зависимость электрической прочности полимеров от их высших форм надмолекулярных образований — сферолитов.

Представляет интерес изучить влияние более простых надмолекулярных образований на электрическую прочность полимеров. Известно [3], что надмолекулярная организация атактического полистирола (ПС), широко используемого в производстве электрических конденсаторов, является преимущественно глобуллярной и что на ее тип, размер и степень упорядоченности значительное влияние оказывает природа растворителя, использованного для получения пленочных покрытий. Мы исследовали надмолекулярную структуру, электрическую прочность, плотность и ИК-спектры пленок ПС, приготовленных из растворов в о-ксилоле и четыреххлористом углероде.

Исследованный ПС представлял атактический полимер, полученный блочной полимеризацией, с молекулярным весом, измеренным вискозиметрическим способом, равным $230 \cdot 10^6$, и температурой стеклования 98° , определенной методом дилатометрии. Пленки получали на стеклянных подложках при комнатной температуре и сушили в вакууме в течение 25—30 час. при медленном ступенчатом подъеме температуры до 120° с последующим хранением около двух месяцев в эксикаторе над прокаленным CaCl_2 .