

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРАТЦЕЛЛЮЗНОГО ВОЛОКНА
В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА**

***I. Н. Андреева, В. Б. Рыжов, С. П. Папков,
В. А. Баргин***

В связи с большим практическим значением, которое представляет процесс пиролиза ориентированных гидратцеллюзных волокон, приводящий к получению «углеродных волокон», было интересно проследить некоторые изменения в свойствах волокон на различных стадиях. Процесс пиролиза связан на первых стадиях с дегидратацией и пиролитическим разложением целлюлозы [1]. В результате этого имеет место не только существенное изменение состава материала, но и резкое изменение его физико-механических свойств. Волокно приобретает значительную хрупкость, резко понижаются его эластические свойства, падают прочностные характеристики. Лишь на последующих стадиях полной реорганизацией материала вновь создается монолитность волокна и улучшаются его физико-механические показатели в результате отложения углерода с образованием решетки графита. В практическом отношении важной ступенью является именно промежуточная стадия, когда возможны механические воздействия на волокно могут привести к нарушению его целостности [2].

Один из методов исследования волокон — изучение характера поверхностей разрушения. В данной работе исследовали поверхности сколов ориентированных гидратцеллюзных волокон, причем для выявления более тонких особенностей этой поверхности применяли электронную микроскопию. Одновременно с этим исследованием представляло интерес проследить влияние на начальный процесс пиролиза тех неоднородностей, которые характерны для промышленных видов гидратцеллюзных волокон. Речь идет о роли оболочки, возникающей в процессе получения гидратцеллюзного волокна и обладающей более плотной структурой по сравнению с внутренними слоями (ядром). Для этой цели наиболее пригодными является метод светового микроскопического исследования срезов волокна.

Методическая часть

В качестве объектов исследования были использованы образцы промышленного кордного гидратцеллюзного волокна. Образцы подвергали нагреванию в токе азота до 900° по ступенчатому режиму. При достижении необходимой температуры процесс прекращали, и остывшие образцы препарировали в виде тонких поперечных срезов и просматривали в электронном микроскопе. Методика подготовки образцов для исследования в электронном микроскопе описана ранее [3]. Кроме того, для отдельных образцов была применена методика угольно-металлических двуступенчатых (поскольку объект нерастворим) реплик с поперечного скола волокна. Подготовку образца вели следующим образом: пиролизованное волокно вводили в блок из отверждаемой композиции на основе эпоксидного полимера. Блок помещали в жидкий азот, на поверхность, образующуюся после хрупкого скола блока, наносили слой 30%-ного водного раствора желатины. Высохший слой желатины отделяли и с него получали угольно-металлическую реплику по обычно принятой методике. Наблюдение пиролиза под оптическим микроскопом проводили следующим образом: между покровными стеклами микроскопа в нагревательном столике помещали поперечные срезы исходных волокон. Конструкция столика позволяла проводить нагревание в токе азота или другого инертного газа. Режим нагревания в столике соответствовал режиму нагревания образцов в печах для пиролиза, а микрофотонасадка МФН-12 позволяла фиксировать на кинопленку изменения окраски и размеров срезов. Съемку кадров проводили через каждые 5°. В результате были получены кинограммы процессов пиролиза срезов гидратцеллюзного волокна.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При нагревании волокна до 200° (рис. 1, а) не наблюдается каких-либо специфических изменений на поперечном срезе волокна. Поверхность среза ровная, пористость не отличается заметно от пористости исходных волокон. Срез волокна, прогретого до 300° (рис. 1, б) показывает существенные изменения. При этой температуре начинаются процессы дегидратации, приводящие, с одной стороны, к усадке волокна и частичному смыканию имевшихся в исходном волокне пор, а с другой — к повышению

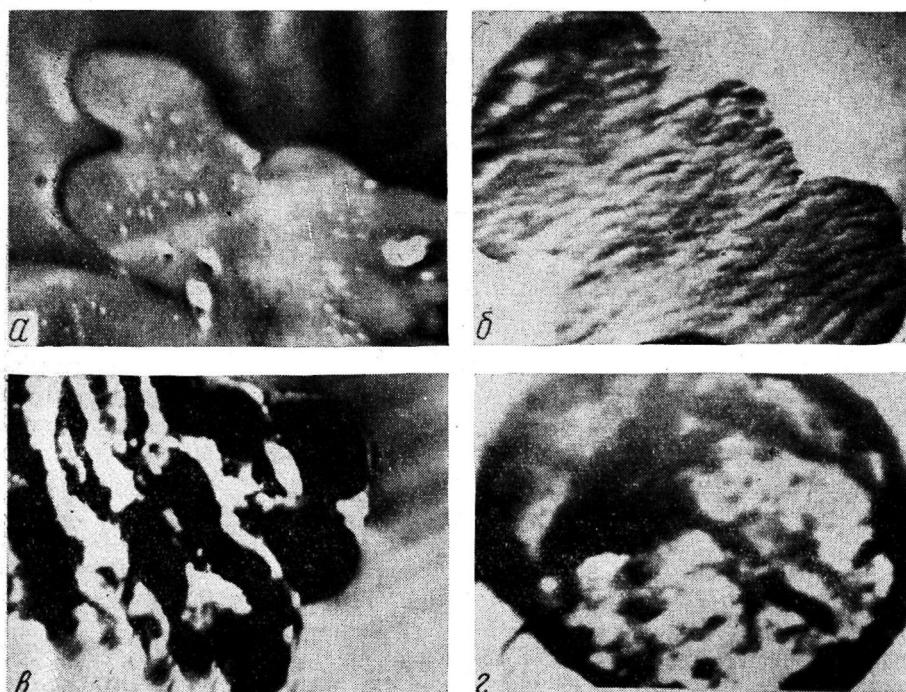


Рис. 1. Поперечные сколы ориентированного гидратцеллюозного волокна, прогретого до 200° (а), 300° (б), 900° (в, г); а — в — $\times 6000$, г — $\times 3000$ (угольно-металлическая двуступенчатая реплика)

хрупкости волокна. Поверхность поперечного среза приобретает складчатый характер, что типично для случаев хрупкого разрушения материала [4]. В частности, на рис. 1, б обнаруживаются две системы периодичностей, находящихся под углом около 30° по отношению друг к другу. Последующее увеличение температуры до 900° приводит к получению полностью пиролизованного волокна (рис. 1, в). Поверхность скола такого волокна характеризуется большой неоднородностью, вызванной выкрашиванием отдельных частиц, хотя и здесь наблюдается определенная периодичность поверхности скола. Если иметь в виду, что прочностные свойства пиролизованного волокна достаточно высоки, то такой характер разрушения волокна может свидетельствовать о низких эластических свойствах. Это, естественно, связано с глубокой перестройкой состава и структуры волокна, резким повышением модуля упругости.

Представляло интерес сопоставить свойства поверхности волокна в районе «оболочки» и «ядра». Для этой цели была снята по указанному в методической части способу двуступенчатая реплика с волокна, прогретого до 900°, и электронно-микроскопическая картина скола рассмотрена при меньшем увеличении с тем, чтобы в поле зрения оказалось все волокно.

Как видно из рис. 1, *г*, в пиролизованном волокне сохраняется различие между ядром и оболочкой. Оболочка дает более ровную и плотную поверхность скола без существенного выкрашивания. Различие в поведении ядра и оболочки можно проследить также и на начальных стадиях пиролиза методом обычной световой микроскопии, о чем свидетельствует кинограмма, приведенная на рис. 2. Изменения, наблюдающиеся на этих снимках, показывают, что процесс начинается на границе внутренних и наружных слоев (об этом можно судить по изменению окраски) и распространяется затем на внешний слой, что особенно хорошо заметно при визуальном рас-

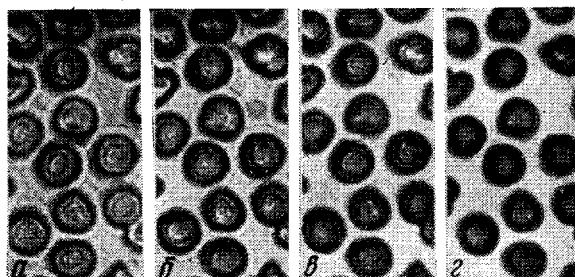


Рис. 2. Поперечный срез гидратцеллюлозного волокна, прогретого до 150 (а), 250 (б), 270 (с) и 290° (д) ($\times 380$)

смотрении. Эти наблюдения структурных изменений ориентированного гидратцеллюлозного волокна в электронном и оптическом микроскопах, по-видимому, указывают на одну и ту же причину влияния механических напряжений на развитие процесса химических превращений в целлюлозе при термическом воздействии. В реакцию пиролиза при этом вовлекаются в первую очередь области наиболее напряженные и наименее плотные в структурном отношении, как, например, на границе ядра и оболочки. Данное предположение ранее было высказано при рассмотрении химических реакций, проходящих под механическим воздействием в поливиниловом спирте [5].

По-видимому, следует считаться с различием в свойствах структуры поверхностных и внутренних слоев волокна при выборе типа исходного гидратцеллюлозного волокна, предназначенного для пиролиза.

Экспериментальные результаты свидетельствуют о зависимости процесса пиролиза от структуры исходного волокна, о возможности направленного изменения процесса и о необходимости дальнейших исследований в этой области.

Авторы выражают благодарность Н. В. Михайлову за проявленный интерес к работе и совместное обсуждение результатов.

Выводы

1. Методом электронной микроскопии исследованы поверхности сколов ориентированного гидратцеллюлозного волокна, подвергнутого тепловому воздействию до различных конечных температур.
2. На основании данных электронной и световой микроскопии рассмотрено поведение «ядра» и «оболочки» гидратцеллюлозного волокна при пиролизе, указывающее на то, что развитие процесса идет по структурным неоднородностям волокна.
3. Высказано предположение, что наблюдаемая неоднородность развития процесса пиролиза связана с влиянием напряжений, возникающих в местах структурной неоднородности волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Tang, R. Beeson, Carbon, 2, 211, 221, 1964.
2. B. A. Каргин, И. А. Литвинов, Высокомолек. соед., 7, 226, 1965.
3. B. Б. Рыжов, И. Н. Андреева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., Б10, 11, 1968.
4. H. A. Stuttgart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd 4, Berlin, 1956.
5. А. А. Вольф, Диссертация, 1967.

УДК 678(763+028)

ВЛИЯНИЕ ТИПА ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ ГРУППЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

*Г. И. Кострикина, [В. Г. Эпштейн], Н. Д. Захаров,
М. Ф. Бухина*

Еще Беккедалем и Будом было замечено, что серные вулканизаты натурального каучука кристаллизуются хуже бессерных [1]. Большие исследования в этой области были проведены Расселом и Джентом [2, 3]. Дополнительная обработка данных Рассела [4] показала, что бессерные и малосерные резины на основе натурального каучука мало изменяют скорость кристаллизации с увеличением плотности спшивания в отличие от серусодержащих вулканизатов. Вопросу кристаллизации хлоропреновых каучуков уделялось большое внимание, но влияние вулканизационных структур на кристаллизацию практически не исследовалось.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования служил каучук наирит НП и его вулканизаты: термовулканизат, металлоокисный ($ZnO + MgO$), серный (без ускорителя) и серный с тетраметилтиурамдисульфидом. Образцы приготавливали прессованием (в виде пленок толщиной 20–30 мк и пластин толщиной 1 мк). Разную плотность спшивания достигали изменением времени вулканизации. Кристаллизацию проводили при $20 \pm 2^\circ$ в недеформированном состоянии.

Методом ИК-спектроскопии исследовали кинетику кристаллизации и «пределную» степень кристалличности ($C\%$)* [5]. О скорости кристаллизации судили по времени, за которое кристаллизация проходит наполовину ($t_{1/2}$). Метод ИК-спектроскопии был применен также для изучения плавления. Температуры начала и конца плавления кристаллов определяли по кривой изменения оптической плотности «кристаллической» полосы 955 см^{-1} при скорости нагрева $2 \text{ град}/\text{мин}$. Кроме того, плавление исследовали методом ДТА [6] на приборе конструкции ИОНХ.

Морфологию вулканизатов изучали в средах с помощью светового микроскопа МБИ-6, тонкие срезы (2–10 мк) получали при замораживании с помощью ультрамикротома [7]**.

Результаты и их обсуждение

В области малой степени цепочечного спшивания все исследованные вулканизующие группы не оказывают существенного влияния ни на скорость кристаллизации, ни на ее степень. Степень и скорость кристаллизации всех вулканизатов имеют примерно ту же величину, что и у невулка-

* В качестве «пределной» степени кристалличности брали значения кристалличности, которые изменялись не более чем на 3% при увеличении времени кристаллизации на $10 t_{1/2}$.

** Авторы выражают благодарность Н. Л. Водзинской и А. П. Дербеневой за проведение измерений на приборе ДТА и за помощь в проведении оптических исследований.