

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 5

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.2:537.533.35

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*А. И. Лоскутов, М. П. Загребенникова, Л. А. Арсеньева*

Эпоксидные полимеры являются материалом, представляющим значительный практический интерес. Однако работ, посвященных изучению тонкой структуры полиэпоксидов, мало [1, 2]. Имеющиеся в литературе данные относятся, главным образом, к исследованию структуры в отверженном состоянии. В работе [2] методом электронной микроскопии проведено исследование процесса формирования надмолекулярных структур в покрытиях из полиэпоксида ЭД-5 на разных стадиях отверждения, начиная с неполного и кончая полным отверждением. Показано, что на всех стадиях отверждения в эпоксидных покрытиях преобладают надмолекулярные структуры глобуллярного типа. Данные, касающиеся тонкой структуры неотверженных полиэпоксидов, отсутствуют.

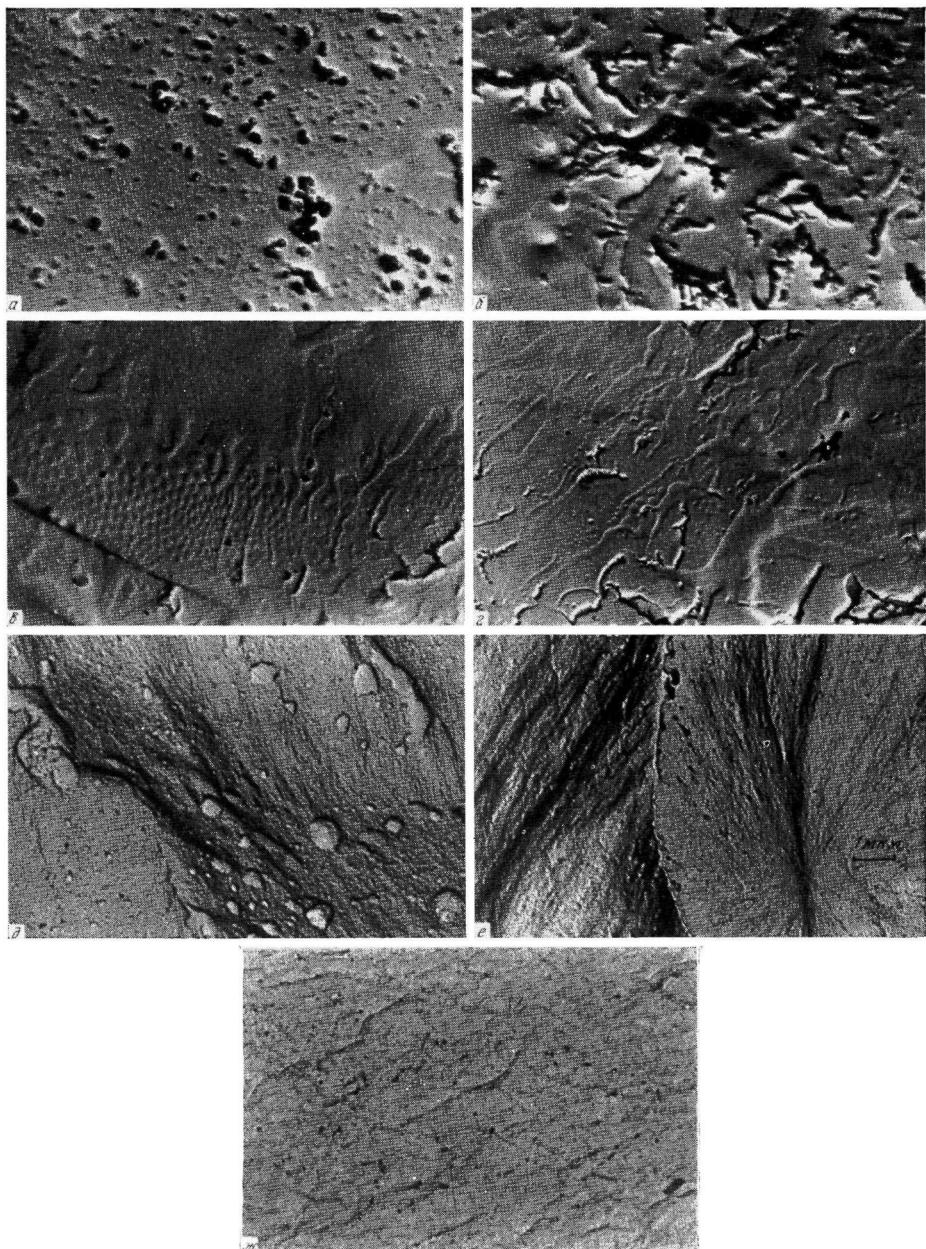
В данной работе проведено электронно-микроскопическое изучение тонкой структуры поверхности хрупкого скола неотверженного ЭД-5 (условная вязкость по шариковому вискозиметру — 39 сек., 20,15% эпоксигрупп) методом реплик.

Для проведения данного исследования была разработана методика, позволяющая все операции, начиная с получения скола (путем замораживания капсулы с ЭД-5 в жидким азоте) и кончая напылением реплики на его поверхности, проводить без промежуточного размораживания образца.

Для этого работу проводили в герметичной низкотемпературной камере, укрепленной на рабочем столе электронно-микроскопического вакуумного поста ЭВП-2. Вакуумный колпак напылительной установки находился внутри низкотемпературной камеры и был снабжен дополнительным холодильником, к охлажденному до  $-65 - -70^\circ$  дну которого крепился замороженный образец для напыления реплик.

Для предотвращения разрушения угольной реплики при нагревании образца до комнатной температуры сразу после напыления ее укрепляли расплавленной сахарозой. Отделение реплики производили растворением полиэпоксида в бензоле и последующим удалением сахарозы растворением в дистиллированной воде. После соответствующей промывки и сушки готовые реплики просматривали на электронном микроскопе Tesla BS 242-E. Осуществление препарирования электронно-микроскопических реплик с жидково-вязких объектов по описанной методике позволяло исследовать надмолекулярную структуру этих веществ в блоке.

Изучение поверхности хрупкого скола неотверженного полиэпоксида ЭД-5 показало, что основной структурной единицей надмолекулярных образований в этом материале является глобула. Однако размер глобул и характер их взаимного расположения по объему материала не одинаков. На одних участках поверхности скола наблюдаются главным образом единичные беспорядочно расположенные глобулы и небольшие ассоциаты из них (рисунок, а). На других участках преобладают цепочечные построения из глобул и почти отсутствуют единичные глобулы (рисунок, б). Наблюдаемые здесь глобуллярные цепочки расположены беспорядочно, имеют сложную конфигурацию и состоят из глобул размером 100–300 Å. Нередко встречаются места, структура которых пред-



Электронно-микроскопические снимки поверхности хрупкого слоя неотверженной (а-г) и отверженной смолы ЭД-5 (д-ж)

ставлена крупными глобулами; размер некоторых из них достигает 300–450 Å (рисунок, в). Следует отметить, что расположены эти глобулы не беспорядочно, а образуют почти параллельные ряды. По краю глобулярной зоны наблюдается слияние отдельных глобул в бесструктурные поля и ленты. Изредка обнаруживается структура, состоящая главным образом из бесструктурных лент с редкими глобулами между ними (рисунок, г).

Исследование тонкой структуры полизэпоксида ЭД-5 в отверженном состоянии (отверждение производили полиэтиленполиамином в течение 2 суток при 50°) осуществляли с поверхности хрупкого скола. Для этого из отверженного бруска готовили пластиковый (10%-ный раствор нитроцеллюлозы в ацетоне) отпечаток, на который затем наносили угольную реплику. Изучение угольной реплики, освобожденной от пластика, показало, что отверженный полизэпоксид имеет отчетливую глобулярную структуру. Из рисунка, д видно, что все поле зрения занято глобулами различного размера. Причем на некоторых глобулах видно, что они состоят из большого числа мелких глобул. Возникающие на некоторых участках фигуры скола, о влиянии которых на характер поверхности хрупкого скола аморфных полимеров указывалось в работе [3], не изменяют глобулярного строения, характерного для данного вещества (рисунок, е).

В отверженных образцах так же, как и в жидким полизэпоксиде ЭД-5, наблюдаются цепочечные образования, состоящие из глобул (рисунок, ж).

Поступила в редакцию  
28 XII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Неверов, Н. А. Биркина, Ю. В. Жердев, В. А. Козлов, Высокомолек. соед., A10, 463, 1968.
2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A11, 407, 1969.
3. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, В. К. Иващенко, Т. Э. Липатова, Ю. В. Пасечник, Высокомолек. соед., B12, 35, 1970.

---

УДК 541.64:547 (233+39)

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИЗОБУТИЛАМИНОМ В ДИОКСАНОВЫХ И БЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

*Н. А. Кузнецов, А. Л. Смолянский*

В работах [1–3] убедительно продемонстрировано влияние комплексообразования на кинетику и механизм полимеризации ионогенных мономеров. Особое внимание в этих работах удалено исследованию кинетики полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в присутствии аминов в реакционной среде, в частности, изобутиламина (ИБА).

Ранее было показано [4–7], что при взаимодействии насыщенных карбоновых кислот, в частности уксусной и изомасляной, с алифатическими первичными, вторичными и третичными аминами в избытке амина образуются комплексы состава 1:1 двух видов — молекулярный комплекс с водородной связью  $\text{COOH}\dots\text{N}$  и ионная пара, возникающая в результате перехода протона по водородной связи от кислоты к амину. Оба типа комплексов находятся между собой в равновесии, причем энергетически более выгодной является ионная форма. Уксусная и изомасляная кислоты образуют с первичными и вторичными аминами преимуществен-