

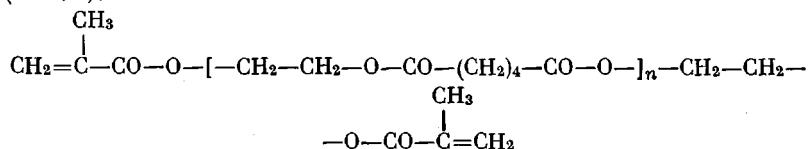
## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*А. Е. Чалых, Н. В. Майорова, И. И. Петрова,  
М. И. Каракина*

В последние годы значительное распространение в технике электронно-микроскопического исследования структуры полимеров получил метод травления материалов в плазме высокочастотного (ВЧ) кислородного разряда [1–3]. Высокая чувствительность электронно-микроскопического метода к поверхностному микрорельефу [4], с одной стороны, и универсальность метода травления, с другой — открывают широкие возможности для изучения структурно-морфологических особенностей строения полимерных материалов.

В настоящей работе рассмотрена возможность применения электронной микроскопии для изучения гетерогенности линейных и сетчатых полидисперсных полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны смеси различных «монодисперсных» фракций полистирола (ПС), соотношение которых изменялось в широких пределах, а также пленки на основе олигоякрилатов (ОЭА) [5], представляющих собой набор фракций олигомер-гомологов различной степени поликонденсации  $n$  (табл. 1).



Индивидуальные олигомер-гомологи выделяли из смеси продуктов поликонденсации диметакрилат-(бис-этиленгликоль)адипината методом жидкостной хроматографии [6]. Молекулярный вес олигомер-гомологов определяли криоскопически\*.

Образцы линейных полидисперсных полимеров готовили смешением растворов в бензole различных фракций ПС. Пленки получали на стеклянной подложке путем свободного удаления растворителя и высушивали в вакууме при  $60^\circ$  до постоянного веса. Отваждение олигоякрилатов проводили в вакууме при  $100^\circ$  в присутствии окислительно-восстановительной системы (0,55% 1,1'-бис-гидроперекисьдициклогексилперекись – 0,4% нафтенат кобальта) [6].

Таблица 1  
Характеристика объектов исследования

| Полимеры | $M$       | $M_n/M_w$ | Скорость<br>травления<br>$v \cdot 10^{-2}$ ,<br>мг/см <sup>2</sup> .<br>час | Полимеры    | $M$ | $M_n/M_w$ | Скорость<br>травления<br>$v \cdot 10^{-2}$ ,<br>мг/см <sup>2</sup> .<br>час |
|----------|-----------|-----------|---|-------------|-----|-----------|---|
| ПС       | 5000      | 1,09      | 14,2  | ОЭА $n = 0$ | 220 | —         | 21,5  |
|          | 10 000    | 1,09      | 16,8  | » $n = 1$   | 370 | —         | 29,1  |
|          | 25 000    | 1,09      | 19,1  | » $n = 2$   | 557 | —         | 47,7  |
|          | 171 000   | 1,1       | 25,0  |             |     |           |   |
|          | 2 145 000 | 1,1       | 31,0  |             |     |           |   |

Травление образцов осуществляли в плазме ВЧ кислородного разряда, источником которого служил ВЧ генератор мощностью 100 вт при рабочей частоте 6,5 Мгц. Давление кислорода и энергия электронов в зоне травления образцов составляли 0,06–0,04 тор и 5–6 эв соответственно. Время травления 10 мин. Скорость травления пленок определяли по методике [7]. Морфологию поверхности травления исследовали методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик с помощью электронных микроскопов УЭМБ-100в и EM-9 S-2.

\* Приносим благодарность М. М. Могилевичу за предоставленные образцы олигоякрилатов.

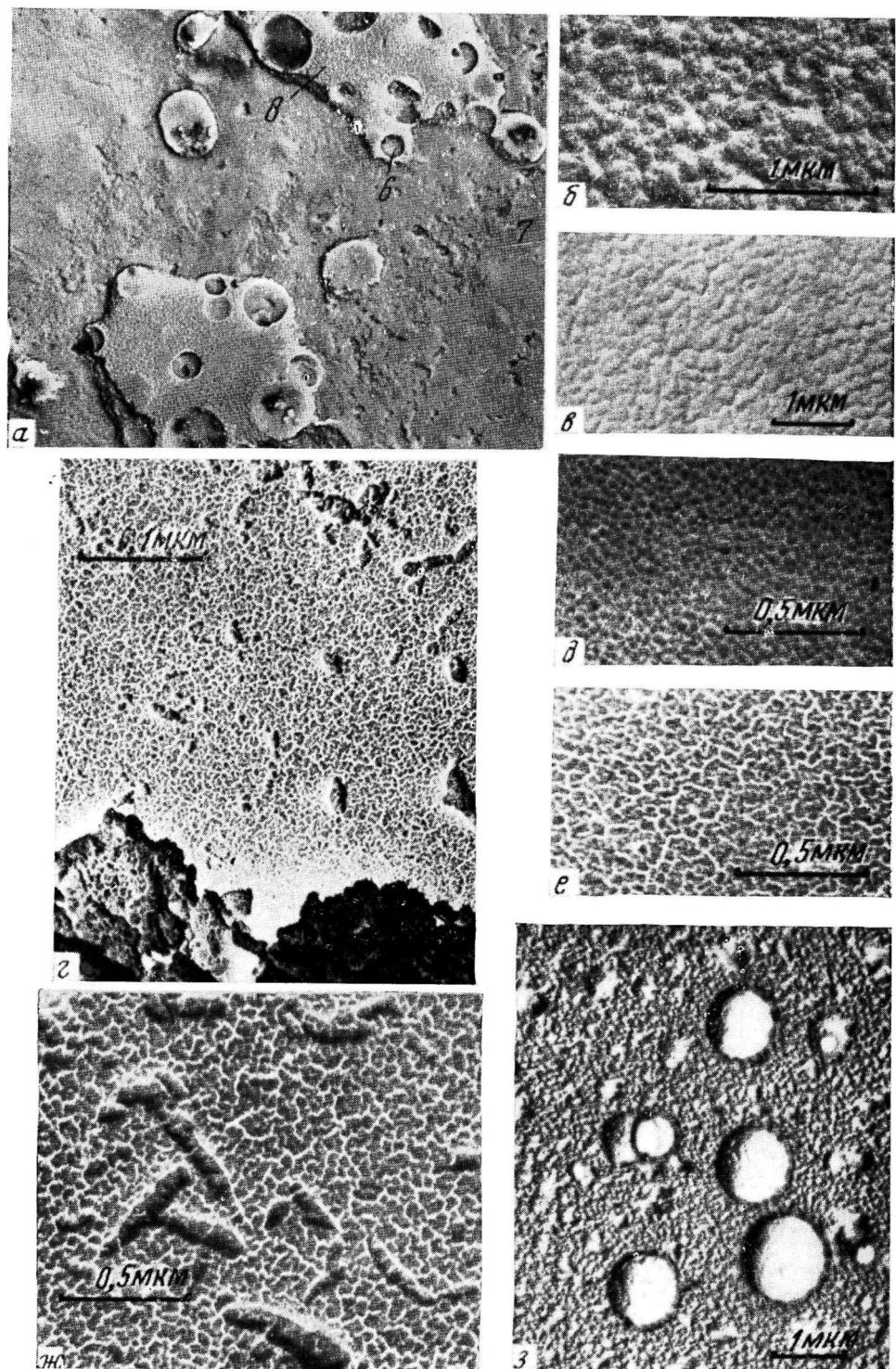


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии реплик с поверхности смеси образцов 6–8 (а) и образцов 6 (б), 7 (в), 1 (г), 2 (ж); ПС с  $M=5000$  (д) и 2 145 000 (е) и образца ПС : ПММА (3 : 1) (з)

ЖКС, краткие сообщения, № 8, к ст. А. Е. Чалых и др.

Анализ микрофотографий (рис. 1) смесей полимеров показывает, что на равномерном зернистом фоне, характер которого изменяется в зависимости от химической природы полимеров и совпадает с морфологией поверхности пленок «монодисперсных» ПС, наблюдаются крупные образования, имеющие четкую границу раздела. Размеры этих образований для линейных полимеров достигают  $600 \times 2000 \text{ \AA}$ , для пространственно сплитых —  $0,3\text{--}1 \text{ мкм}$ , что значительно превышает размеры «структурно-морфологических» элементов фона, величина которых в большинстве случаев составляет  $200\text{--}350 \text{ \AA}$ . Для линейных полидисперсных полимеров эти образования имеют анизодиаметричную форму, которая претерпевает

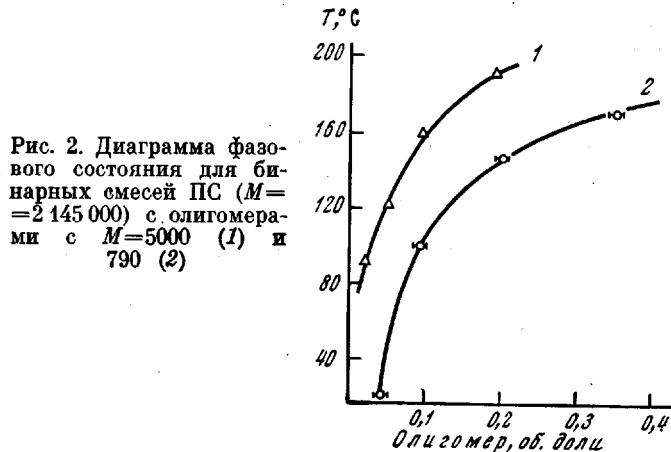


Рис. 2. Диаграмма фазового состояния для бинарных смесей ПС ( $M=2\ 145\ 000$ ) с олигомерами с  $M=5000$  (1) и 790 (2)

изменения в зависимости от условий формирования пленки (скорости испарения растворителя и исходной концентрации раствора). Для пространственно сплитых олигоэфиракрилатов эти образования имеют четкую сферическую форму. С увеличением содержания одного из компонентов «монодисперсных» смесей количество таких включений соответственно изменяется.

Сопоставление морфологии протравленных поверхностей полидисперсных и «монодисперсных» образцов, а также механических смесей полимеров различного химического состава позволяет предположить гетерогенность исследованных полидисперсных систем. Аналогичные результаты были получены в работе [8].

Непосредственным подтверждением справедливости полученных электронно-микроскопических данных может служить диаграмма фазового состояния бинарных смесей ПС различного молекулярного веса, полученная интерференционным микрометром [9] (рис. 2).

Изучение характера рельефа полидисперсных пленок показало, что в одних случаях крупные образования являются выступами, в других — впадинами. На рис. 1, а видно существование впадин и выступов.

Рассмотрим в самом общем случае закономерности формирования микрорельефа поверхности таких материалов в процессе травления. Выявление фазового состава многокомпонентных дисперсных полимерных материалов с помощью метода травления обусловлено различной устойчивостью компонентов полимерного тела к действию плазмы ВЧ кислородного разряда [3]. Если отдельные фазы дисперской системы при взаимодействии с травящим агентом ведут себя независимо друг от друга, а скорости их деструкции  $v$  различны, то при взаимодействии полимерного материала с плазмой ВЧ кислородного разряда поверхность полимерного образца будет изменяться: образуется микрорельеф, состоящий из выступов и впадин. Естественно, что выступы на вновь сформировавшейся поверхности, высота которых определяется выражением  $\Delta h = (v_1 - v_2)\tau$  [7],

будут соответствовать тому компоненту, который травится с меньшей скоростью ( $\Delta h > 0$ ), а впадины — компоненту, разрушающемуся с большей скоростью ( $\Delta h < 0$ ).

Таким образом, располагая данными по скоростям эрозии компонентов полимерной смеси и определяя методом электронной микроскопии принадлежность участков поверхности травления к выступам и впадинам, можно проводить фазовый анализ полимерного тела. Критерием справедливости такого анализа, в первом приближении, может служить зависимость характера микрорельефа поверхности от скоростей травления компонентов материала, с одной стороны, и возможность направленного изменения морфологической картины травления путем изменения состава системы — с другой.

В табл. 1 представлены экспериментально найденные значения скоростей травления полимеров в выбранном режиме. Можно видеть, что все

Таблица 2

**Сравнение микрорельефа поверхности травления и скоростей травления пленок**

| Образец, № | Полимер   | $M \cdot 10^{-3}$ | Компоненты в смеси, % |                      | Характер микрорельефа          | Знак $\Delta h$ | $\Delta v \cdot 10^2, mg/cm^2 \cdot min$ |
|------------|-----------|-------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------------|-----------------|--|
|            |           |                   | найдено               | вычислено по снимкам |                                |                 |  |
| 1          | ПС        | 5/2145            | 50/50                 | —                    | Выступы                        | +               | 16,8                                     |
| 2          |           | 5/2145            | 75/25                 | 88/12                | »                              | +               | 16,8                                     |
| 3          |           | 5/2145            | 25/75                 | 4/96                 | Впадины                        | —               | 16,8                                     |
| 4          |           | 10/2145           | 50/50                 | —                    | Выступы                        | +               | 14,2                                     |
| 5          |           | 25/2145           | 25/75                 | —                    | »                              | +               | 12,0                                     |
| 6          |           | ОЭА $n = 0$       | —                     | 17                   | Выступ по отношению к $n = 1$  | +               | 7,6                                      |
| 7          | » $n = 1$ | —                 | 65                    | 86                   | Впадина по отношению к $n = 0$ | —               | 7,6                                      |
| 8          | » $n = 2$ | —                 | 18                    | 7,5                  | Выступ по отношению к $n = 2$  | +               | 18,6                                     |
|            |           |                   |                       |                      | Впадина по отношению к $n = 1$ | —               | 18,6                                     |

исследуемые «монодисперсные» полимеры разрушаются с различными скоростями. Именно это различие и обеспечивает выявления гетерогенности в смесях таких компонентов.

Особый интерес представляет определение той минимальной разницы в скоростях разрушения компонентов  $\Delta v$ , которая обеспечивает возможность использования метода травления. В первом приближении, считая, что за время травления (10 мин.) дисперсная фаза еще полностью не разрушится, а рельеф должен превышать разрешающую способность электронного микроскопа, которая для метода реплик равна  $\sim 100 \text{ \AA}$  [10],  $\Delta v$  должно быть не менее  $10^{-3} \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ , что значительно меньше экспериментально найденных значений (табл. 2).

Следует отметить корреляцию фазового состава системы с рассчитанными по электронно-микроскопическим снимкам размерами включений. При расчете было сделано предположение, что дисперсная фаза имеет сферическую форму с радиусом, соответствующим радиусу видимого образования. Несколько заниженные значения содержания различных фракций, вероятно, связаны либо с неизбежной частичной растворимостью олигомер-гомологов друг в друге, либо с неравномерностью распределения фазовых включений в объеме пленки, либо с заниженным значением измеренного радиуса частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А13, 1905, 1971.
2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 32, 261, 1970.
3. А. Е. Чалых, И. И. Петрова, В. М. Лукьянович, Труды 8-й конференции по электронной микроскопии, т. 3, Киев, 1971, стр. 72.
4. И. Павлова, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., Б10, 557, 1968.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфираクリлаты, «Наука», 1967.
6. М. М. Могилевич, М. И. Архипов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 6, 26.
7. А. Е. Чалых, И. И. Петрова, А. Авганов, В. М. Лукьянович, Высокомолек., соед., А15, 1421, 1973.
8. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. В. Догадкин, Коллоидн. ж., 31, 853, 1969.
9. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, сб. 30, 1965.
10. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960.

УДК 541.64 : 547.466.1

## О ПРИРОДЕ АКТИВНОГО ЦЕНТРА ПРИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМА

*А. К. Бонецкая, О. Б. Саламатина, Т. В. Сопова,  
М. А. Кравченко, Н. С. Ениколопян*

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению механизма гидролитической полимеризации  $\epsilon$ -капролактама (КЛ), вопрос о природе активного центра остается неясным.

В настоящее время общепринято, что при полимеризации КЛ рост цепи полимера происходит в результате последовательного присоединения мономера к концевой группе  $-\overset{+}{\text{NH}_3}$  макромолекулы. В пользу такого представления свидетельствуют данные, полученные при исследовании полимеризации КЛ в присутствии веществ, содержащих группу  $-\overset{+}{\text{NH}_3}$ . Реакция полимеризации в этом случае протекает без индукционного периода, максимальная скорость наблюдается в начале процесса и растет с увеличением концентрации группы  $-\overset{+}{\text{NH}_3}$ . При этом было обращено внимание на то, что скорость реакции полимеризации различна в зависимости от противоиона этой группы. Однако имеющиеся данные не позволяют объяснить различие в наблюдаемых кинетических параметрах и сделать вывод о том, ион или ионная пара ведут полимеризацию.

В этой связи нами исследована кинетика полимеризации КЛ в присутствии катализаторов аммонийных солей  $\text{RNH}_3^+ \cdot \bar{X}$ , где  $X = \text{RCOO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$ . Результаты измерения кинетики полимеризации КЛ в присутствии солей с противоионами  $\text{RCOO}^-$  и  $\text{Cl}^-$  приведены в работе [1]. В настоящей работе изучали кинетику полимеризации КЛ с участием соли  $\text{RNH}_3^+ \text{I}^-$ .

Кроме того, в работе измеряли электропроводность в процессе полимеризации КЛ с участием этих солей, а также электропроводность растворов каждого катализатора при различных концентрациях. Скорость реакции полимеризации измеряли по количеству выделяемого тепла с помощью двойного калориметра с компенсационным методом измерения [2].

Из рис. 1 видно, что начальная скорость полимеризации КЛ в присутствии иодистокислого бутиламина (ИБА), найденная из полулогарифмической анаморфозы кинетических кривых, линейно зависит от исходной концентрации катализатора. Рассчитанные по наклону анаморфоз значения констант скоростей реакции для различных концентраций катализа-