

Как известно, наиболее последовательно роль эффектов циклизации учитывается в современной теории гелеобразования, основанной на модели переколонии [1, 14, 15]. Согласно этой теории вблизи гель-точки

$$E_e \propto (p/p_c - 1)^t,$$

где критический показатель $t \approx 1,7$. Применительно к исследованному процессу данное соотношение должно иметь вид [8, 16]

$$E_e \propto (\tilde{c} - 1)^t, \quad (12)$$

где приведенная концентрация

$$\tilde{c} = c/c_0 = p/p_c$$

Соотношение (12) удовлетворительно описывает концентрационную зависимость модуля упругости исследованных гелей (рис. 3). При этом важно, что экспериментальная величина показателя $t = 1,8 \pm 0,2$ весьма близка к его теоретическому значению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
2. Fresdorff H. K., Watson M. T., Kauzmann W. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 21. P. 5157.
3. Tanford C. // Advances Protein Chem. 1968. V. 23. P. 121;
4. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1965.
5. Osuga D. T., Feeney R. E. // Food Proteins/Ed. by Whitaker J. R., Tannenbaum S. R. Westport, 1977. P. 289.
6. Grinberg N., Bikbov T., Grinberg V., Chaika T., Vaintraub I., Tolstoguzov V. // Internat. J. Biol. Macromolec. 1985. V. 7. № 3. P. 152.
7. Bikbov T. M., Grinberg V. Ya., Schmandke H., Chaika T. S., Vaintraub I. A., Tolstoguzov V. B. // Colloid and Polymer Sci. 1981. V. 259. № 5. P. 536.
8. Cohen R. J., Benedek G. B. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 19. P. 3696.
9. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979.
10. Simha R., Utracki L. A. // Rheol. Acta. 1973. V. 12. № 3/4. P. 455.
11. Ahmad F., Salahuddin A. // Biochemistry. 1974. V. 13. № 2. P. 245.
12. Гринберг В. Я., Гринберг Н. В., Варфоломеева Е. П., Бикбов Т. М., Толстогузов В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9.
13. Гордон М. Материалы международной конференции по каучуку и резине. М., 1984. Секция А. Вып. 3.
14. Coniglio A. // Helv. Phys. Acta. 1983. V. 56. № 1–3. P. 721.
15. Stauffer D. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. № 8. P. 1479.
16. Hermans J., Jr. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 5. P. 1859.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
24.XI.1986

УДК 541.64:539.3

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕЙЗОВ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ, ДЕФОРМИРОВАННОМ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Волынский А. Л., Москвина М. А., Волков А. В., Бакеев Н. Ф.

Изучение структуры крейзов, возникающих при деформировании полимеров в определенных условиях [1], имеет большое научное и практическое значение. Несмотря на значительные успехи в этой области, многие детали структуры и свойств крейзов остаются неясными. Это обусловлено как ограниченными возможностями различных методов исследования, так и трудностями интерпретации получаемых данных. В данной работе представлены новые сведения о структуре крейзов, возникающих в аморфном ПЭТФ при его растяжении в адсорбционно-активной среде.

Использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 50 мкм. Образцы ПЭТФ в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 20×50 мм растягивали с помощью ручных подвижных зажимов в *n*-пропаноле до необходимой степени растяжения при комнатной температуре, после чего они высыхали на воздухе в течение 1–3 сут. Для выявления тонкой структуры крейзов образцы выдерживали в течение 10–60 мин в 50%-ном водном растворе KOH, после чего промывали водой и сушили на воздухе. Структуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа фирмы «Хиттачи» (модель S-520).

Имеющиеся в литературе данные о тонкой структуре крейзов получены разными способами. Методом просвечивающей электронной микроскопии удается изучать крейзы в очень тонких (0,1–0,5 мкм) специально приготовленных пленках [2–4] или в ультратонких срезах, получаемых с блочных образцов с применением ряда предосторожностей для сохранения структуры [5]. Такие исследования позволяют проследить за ростом крейзов, оценить параметры их структуры, однако получаемые данные трудно соотнести со структурой и свойствами макроскопических образцов полимеров, содержащих крейзы. Применение высоковольтных трансмиссионных микроскопов позволяет увеличить толщину исследуемых образцов лишь до 5 мкм [6, 7], однако при этом электронно-микроскопическое изображение усложняется, что затрудняет его интерпретацию [8]. Использование малоуглового рентгеновского рассеяния [9] или дифракции электронов [10] позволяет получить усредненные значения параметров пористой структуры крейзов, в то время как имеются указания на то, что такая структура неоднородна по объему.

Известно, что при образовании крейзов в жидких средах пористая структура характерна только для их внутренних областей, в то время как на поверхности образуется плотный слой склеивавших фибрилл [11], а также существует изменение структуры полимера в центральной части крейза, так называемый *mid-rib* [12]. В поверхностном слое фибриллы упакованы настолько плотно, что даже его исследование методом реплик в просвечивающем электронном микроскопе не позволяет обнаружить каких-либо отверстий или микропустот [13].

Наиболее перспективным представляется использование для изучения структуры крейзов сканирующего электронного микроскопа [14]. Однако в этом случае полнота и объективность получаемых данных зависит от способа, которым осуществляют низкотемпературный скол. Обычно (рис. 1) такой скол проходит параллельно оси растяжения, т. е. перпендикулярно большой оси крейза. В этом случае возникают изображения, сходные с теми, которые получают при исследовании тонких пленок и срезов в просвечивающем электронном микроскопе. Единственным существенным отличием оказывается наличие достаточно толстого (1–3 мкм) поверхностного слоя, изолирующего внутреннюю структуру крейза от окружающего пространства. Такая картина позволяет предположить, что фибриллы, соединяющие противоположные стенки крейзов, объединены в дискретные пучки или организованы в сплошные пленки, как и на поверхности. В последнем случае структура крейза будет представлять собой систему непрерывных

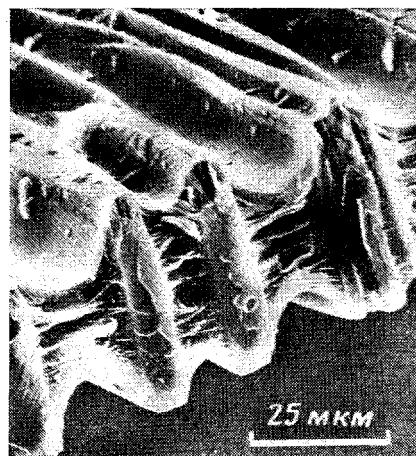


Рис. 1. Электронная микрофотография образца ПЭТФ, деформированного в среде *n*-пропанола. Скол параллелен оси растяжения

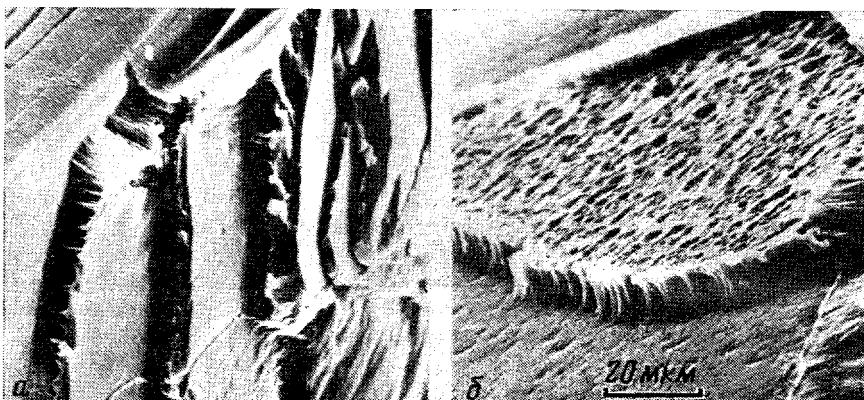


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в среде *n*-пропанола. Скол перпендикулярен оси растяжения. Пояснения в тексте

каналов очень малого диаметра (1–5 мкм), пересекающих образец через все его поперечное сечение. Установление внутренней структуры крейзов очень важно, например, для понимания проницаемости жидкостей и газов через такие материалы, однако данные, представленные на рис. 1, не позволяют ответить в полной мере на этот вопрос.

Для решения этой задачи необходимо «заглянуть» в структуру крейзов перпендикулярно их плоскости, т. е. попытаться получить скол не параллельно оси растяжения, а перпендикулярно ей. Такие эксперименты были нами проведены, и типичные результаты представлены на рис. 2. Хорошо видно, что препарированный образец действительно содержит в поверхностном слое крейза сплошную вогнутую по направлению к объему крейза пленку. Однако обнаружить внутреннюю структуру крейза в этом случае не удается. При получении скола, перпендикулярного оси растяжения, образец разрушается на пластиначатые слои по границам крейзов, но это разрушение происходит таким образом, что внутренняя поверхность крейза остается недоступной для исследования из-за наличия тонкой пленки, покрывающей ее (рис. 2, а). В отдельных случаях (рис. 2, б) такая пленка содержит отверстия, позволяющие подтвердить наличие микропустот в структуре крейза, однако не дающая возможности получить более полную картину.

Следовательно, возникает задача препарирования образца таким образом, чтобы вскрыть внутреннюю структуру крейзов. С этой целью рассмотрим подробнее процесс образования крейзов в ПЭТФ с помощью световой поляризационной микроскопии. На рис. 3 представлены микрофотографии одного и того же участка пленки ПЭТФ, деформированной в среде *n*-пропанола. Первый снимок сделан сразу же после деформации, когда образец еще находился в среде *n*-пропанола, второй — после удаления *n*-пропанола из образца, т. е. при соответствующей структуре, представленной на рис. 1 и 2.

Хорошо видно, что возникающие в процессе растяжения ПЭТФ в адсорбционно-активной среде крейзы содержат ориентированный материал, обладающий сильным ДЛП, в то время как недеформированные участки образца между крейзами заметно не напряжены, о чем свидетельствует полное отсутствие ДЛП. При удалении адсорбционно-активной жидкости из структуры происходит коагуляция высокодисперсного материала крейза, а также связанные с ней структурные перестройки, подробно рассмотренные ранее [13]. Здесь лишь отметим, что в этих условиях в полимере развиваются значительные внутренние напряжения, которые неоднократно регистрировались экспериментально [15–17]. Данные рис. 3 позволяют

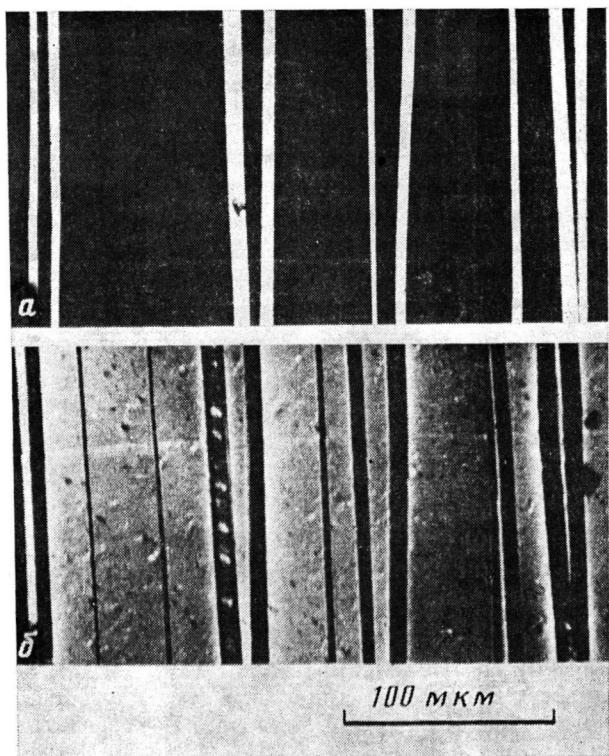


Рис. 3. Микрофотография образца ПЭТФ, деформированного в среде *n*-пропанола, полученная сразу после деформации (a) и после удаления растворителя из пленки (b)

дополнить эти представления. Действительно, появление ДЛП в неориентированных фрагментах полимера между крейзами свидетельствует о развитии в материале внутренних напряжений. Хорошо видно, что эти напряжения распределены в образце весьма неравномерно. Наиболее интенсивное свечение наблюдается в областях, примыкающих к границе между крейзом и неориентированным блочным полимером, т. е. наиболее напряженными местами являются стенки крейзов. Это обстоятельство и послужило основой для создания методики препарирования, позволяющей изучать внутреннюю структуру крейзов в ПЭТФ.

Дело в том, что приложение механических напряжений может резко увеличивать скорости химических реакций в полимерах [18]. Следовательно, подобрав подходящий агент, вызывающий химическое разложение ПЭТФ, но не вызывающий его набухания, можно надеяться, что разрушение произойдет прежде всего в напряженных местах образца, т. е. по границам крейзов, тем более что в литературе имеются данные о механически активированном гидролизе ПЭТФ [19].

Результаты такого прешарирования путем обработки образцов ПЭТФ, содержащих крейзы, водными растворами щелочей представлены на рис. 4. В этом случае разрушение образцов действительно происходит таким образом, что удается полностью удалить одну из стенок крейза и изучить его внутреннюю структуру. На рис. 4, a хорошо видно, что с поверхности крейзы закрыты плотной пленкой и идентичны тем, которые наблюдали ранее при использовании других методик препарирования (рис. 1 и 3). Этот факт свидетельствует о том, что химически агрессивная среда, использованная при препарировании, не искажает в существенной степени структуру крейза. В то же время удается подробно исследовать материал, расположенный под поверхностным слоем в объеме крейза.

Хорошо видно, что этот материал построен не из индивидуальных фибрill, а из их агрегатов, образующих непрерывные протяженные слои, хаотически ориентированные на плоскости крейза. Такая структура напоминает пчелиные соты. Толщина таких перегородок составляет доли микрона, а высота соответствует расстоянию между стенками крейзов и может изменяться от 1 до 50 мк и более.

Внимательное изучение такой структуры позволяет предположить, что пустоты в ней являются взаимопроникающими. Следовательно, для проникновения жидкости или газа через такую структуру пенетрант должен

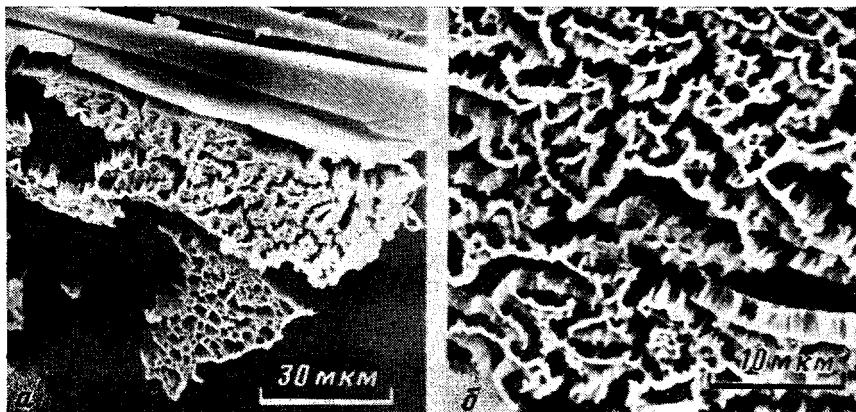


Рис. 4. Электронные микрофотографии образца ПЭТФ, обработанного водным раствором щелочи. Пояснения в тексте

преодолеть достаточно толстые сплошные пленки слипшихся фибрill на поверхности крейзов. В объеме же крейза пенетрант движется достаточно свободно через систему взаимосвязанных микропустот, поскольку здесь коагуляция фибрill происходит без образования сплошных протяженных пленок. Ранее [20] такой механизм был предложен на основании экспериментов по изучению проницаемости жидкостей через пленки ПЭТФ, деформированные в адсорбционно-активной среде. Как видно, при удалении активной жидкости из объема крейзов самопроизвольно возникает структура подобная структуре асимметричных мембран, когда на поверхности грубопористого каркаса образуется тонкий слой сплошного полимера.

Таким образом, использование методики химического травления образцов, содержащих крейзы позволяет в существенной степени уточнить их внутреннюю структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. R. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Chan C. C., Rubens L. C., Bradford E. B. // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. № 7. P. 2359.
3. Donald A. M., Kramer E. J. // Philosoph. Mag. 1981. V. 43. № 4. P. 857.
4. Jang A., Kramer E. J., Kuo C., Phonix L. L. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 2010.
5. Kambour R. P., Holik A. S. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 8. P. 1393.
6. Michler G. H. // Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 263. № 6. P. 462.
7. Michler G. H. // Colloid and Polymer Sci. 1986. V. 264. № 6. P. 522.
8. Brown H. R. // Polymer. 1985. V. 26. № 4. P. 483.
9. Dettenmaier M., Kausch H. H. // Polymer. 1980. V. 21. № 11. P. 1232.
10. Brown H. R., Sindoni J., Kramer E. J., Mills P. J. // Polymer Engng. and Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 825.
11. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1216.
12. Verheulpen-Heymans N. // Polymer Engng. and Sci. 1984. V. 24. № 10. P. 809.
13. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
14. Durtinal G. // Polymer. 1975. V. 16. № 7. P. 549.

15. Волынский А. Л., Александров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
16. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 371.
17. Brawn H. R., Kramer E. J. // Polymer. 1981. V. 22. № 5. P. 687.
18. Казале А., Портгер Р. Реакции полимеров под действием напряжений/Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. Л., 1983, 440 с.
19. Vasiliu-Oprea C., Neguleanu C., Simionescu C. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 2. P. 181.
20. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.XII.1986

УДК 541.64:547.458.82

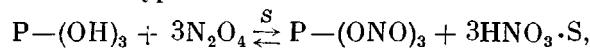
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА ВЫСОКОЗАМЕЩЕННОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Торгашов В. И., Герт Е. В., Бильдюкович А. В.,
Капуцкий Ф. Н.

Исследование химизма таких практически важных процессов: переработки целлюлозы с участием окисных соединений азота как окисление, перевод в растворенное состояние, активация, а также процесса разложения нитрата целлюлозы осложнено многообразием взаимодействующих компонентов. Одним из таких компонентов в указанных системах может быть нитрит целлюлозы, выступающий в ряде случаев в роли промежуточного продукта [1–5]. Однако его участие в этих процессах экспериментально не было показано как из-за недоступности препарата, пригодного для использования в качестве модельного соединения, так и ввиду отсутствия методов его надежной идентификации в сложной системе реагирующих веществ. По этой причине в исследованиях механизма разложения нитрата целлюлозы [2], окисления целлюлозы [3], перевода ее в раствор [4] нитрит целлюлозы моделировали доступными низкомолекулярными эфирами азотистой кислоты. При изучении механизма окисления целлюлозы авторы работы [5] были вынуждены привлечь в качестве его модели нитрат целлюлозы, что, согласно работе [6], является некорректным из-за различия природы этих двух азотсодержащих соединений.

До настоящего времени в литературе не были описаны способы, позволяющие получать чистый азотистокислый эфир целлюлозы. Ранее [7] комплексом химических и физических методов была надежно показана нитрозоэфирная природа продукта, высажденного ледяной водой из гомогенной смеси целлюлозы – ДМФА – N_2O_4 – пиридин в соответствии со способом, рекомендованным в работе [4]. Однако полученный по данной схеме нитрит целлюлозы из-за содержащихся в нем примесей, главным образом воды, весьма нестабилен и непригоден для использования в качестве модельного вещества. Попытка высушивания указанного препарата неизбежно приводила к его разложению.

Обсуждаемый в настоящей работе метод [8] позволяет получить практически свободный от примесей высокозамещенный нитрит целлюлозы в сухом кристаллическом состоянии. В основе метода лежит гетерогенное взаимодействие целлюлозы с N_2O_4 в среде аprotонного органического растворителя S по уравнению



где P – фрагмент целлюлозы.

Получаемый продукт тщательно отмывали на холода безводным диэтиловым эфиром до полного удаления избытка реагентов и высушивали в вакууме.