

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.2

© 1989 А. Ю. Шаулов, М. А. Ляпунова, Г. А. Григорян, Г. Д. Жуков,
А. В. Шишков

**РАДИОАВТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Для изучения структуры композиционного материала – размера, формы, пространственного распределения частиц одного из его компонентов использован метод радиоавтографии. С этой целью синтезирован меченный тритием дивинилстирольный блок-сополимер, который затем наносили на поверхность дисперсного наполнителя и вводили в матрицу полистилена. На основании микрофотографий сделан вывод о том, что капсулирующий наполнитель эластомер после формования материала преимущественно остается на поверхности наполнителя. Приведена гистограмма распределения расстояний между ближайшими частицами эластомера. Даны оценки вероятности равномерного распределения расстояний между ближайшими частицами эластомера (0,65) и средней толщины его слоя (25 нм).

Изучение топологии полимерных композитов (пространственного распределения, формы и размеров частиц их компонентов) необходимо при создании новых материалов. Основными методами изучения топологии таких систем в настоящее время являются оптическая и электронная микроскопия [1], которые требуют специальных способов оттенения. Но они обладают существенными недостатками: низкой чувствительностью и необходимостью использования сложной аппаратуры.

В качестве альтернативного подхода в исследовании структуры полимерных композитов может быть рассмотрен метод радиоавтографии, заключающийся в том, что в одну из фаз смеси вводится ковалентно связанная с объектом исследования радиоактивная метка, служащая источником ядерного излучения. Последнее регистрируется фотографической эмульсией, скрытое изображение в которой – «автограф», после проявления можно наблюдать с помощью микроскопа. Использование фотоэмulsionи увеличивает «изображение» отдельных атомов до размера фоточувствительного зерна, определяющую способность метода ($0,18 \text{ м}^{-1}$) [2].

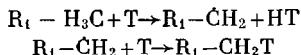
Основными преимуществами радиоавтографии являются минимальный эффект «возмущения» изучаемого объекта, вводимый меткой, и исключительная чувствительность метода, позволяющая регистрировать отдельные атомы радиоактивного элемента и, следовательно, монослоев полимера.

Испытана возможность использования радиоавтографии для изучения гетерогенной системы – дисперсно наполненного полимера, содержащего нанесенный на поверхность наполнителя эластомер, а именно: определение функции распределения расстояния между частицами, их формы и размеров.

С этой целью был синтезирован эластомер, меченный тритием (T) – радиоактивным изотопом водорода (3H). Ядерные характеристики изотопа – период полураспада 12,3 года, мягкое β -излучение ($E_\beta = 17,9 \text{ кэВ}$) с малым пробегом β -частиц в конденсированной фазе (1 мкм).

Синтез радиоактивного эластомера проводили при бомбардировке дивинилстирольного блок-сополимера (ДСТ-30, $M=1,2 \cdot 10^5$) горячими атомами трития, которые генерировали над поверхностью раскаленной вольфрамовой нити (2000 K) [3]. Такой прием позволил получить полимер со стабильной —C—T— -связью, обладающей очень низкой при обычных условиях константой скорости обмена с атомом водорода.

Прививка метки происходила в результате отрыва атома водорода с последующей рекомбинацией радикального фрагмента полимера с атомарным тритием



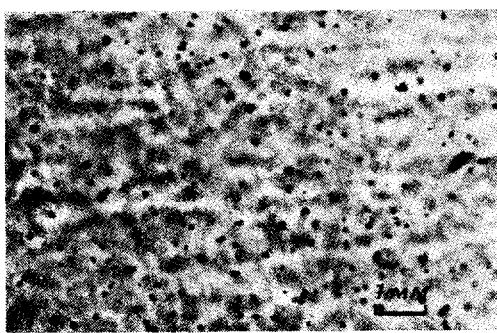
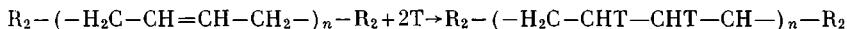


Рис. 1

Рис. 1. Радиоавтография эластомера, нанесенного на стеклосферы и распределенного в матрице ПЭ. Концентрация стеклосфер 1 об.%, концентрация эластомера Т-ДСТ-30 20 вес.% от наполнителя

Рис. 2. Гистограмма расстояний между ближайшими частицами меченого эластомера

и при гидрировании кратной связи



Полученный полимер (Т-ДСТ-30) переосаждали этиловым спиртом из раствора его в дистилловом эфире. Удельная активность полимера составляла 0,8 Кюри/г. Объектами исследования служили две композиции: смесь ПЭВП ($M=3,1 \cdot 10^5$, $T_{пл}=132^\circ$) с Т-ДСТ-30 (об.%) и смесь ПЭВП с капсулированными меченным эластомером стеклосферами (20 вес.% по отношению к наполнителю, средний диаметр стеклосфер 40 мкм, $S_{уд}=0,4 \text{ м}^2/\text{г}$) при объемном содержании наполнителя 1%. Эластомер вводили в смесь нанесением из раствора его в дистилловом эфире, в первом случае — на порошкообразный ПЭ, а во втором — на наполнитель, удалением растворителя при интенсивном перемешивании. Сухую смесь гранулировали и прессовали при 160°.

Изображение — «автограф» меченого полимера получили нанесением высокочувствительной фотоэмulsionии УК на поверхность композита. Время экспозиции 8 ч. Полученные изображения фотографировали в оптическом микроскопе.

На рис. 1 представлен радиоавтограф композита, содержащий нанесенный на наполнитель меченный эластомер, а на рис. 2 — результаты статистической обработки данных — гистограмма распределения расстояний между частицами r

$$r = [(x - x_j)^2 + (y - y_j)^2]^{1/2},$$

где x, y — координаты частиц.

Цифровые данные обрабатывали на ЭВМ «Nova-3» фирмы «General Data». Количество точек, введенных в счет с фотографии, равнялось 200. Предварительно было показано, что количество частиц, изображение которых накладывается друг на друга, незначительно и не может вводить существенных поправок в полученный результат.

Сравнение автографов эластомера, нанесенного на наполнитель, а также введенного непосредственно в объем ПЭ, показало, что размер изображений, имеющих форму, близкую к сферической, для первого случая колебается в пределах от 20 до 100 мкм, тогда как размеры частиц эластомера в ПЭ не превышают размера зерна фотоэмulsionии (1 мкм). Это указывает на то, что в процессе формования материала эластомер, нанесенный на наполнитель, остается распределенным на его поверхности. Средняя расчетная толщина эластомерного слоя равнялась 25 нм. Вероятность равномерного распределения эластомерных частиц составила 0,65.

Авторы признательны Н. В. Уваровой и М. Б. Евгеньеву за поддержку работы и предоставленные образцы фотоэмulsionии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. С. 327.
2. Епифанова О. И., Терских В. В., Захаров А. Ф. Радиоавтография. М., 1977. С. 245.
3. Шишков А. В., Филатов Э. С., Симонов Е. Ф., Унукович М. С., Гольданский В. И., Несмеянов А. Н. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 5. С. 1237.

Институт химической
физики АН СССР

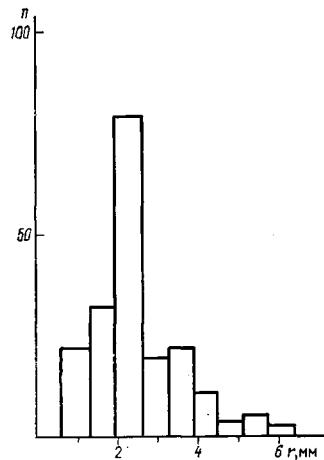


Рис. 2

Поступила в редакцию
6.02.89