

П. Н. ВЛОДАВЕЦ, Н. А. АБАТУРОВА, Г. М. СИНИЦЫНА, В. И. ЖДАНОВА,
Я. М. ЯБКО, Е. Е. ТАРАКАНОВА, Е. М. ФОДЮКОВ

К МОРФОЛОГИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНДЕНСАЦИОННЫХ СТРУКТУР

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 28 IX 1971)

При выделении новых дисперсных фаз из лабильных и метастабильных растворов высокомолекулярных соединений утрата текучести хотя бы одной из фаз до полного завершения коалесценции приводит к возникновению особых двухфазных дисперсных структур — высокомолекулярных конденсационных структур ⁽¹⁾. Механические свойства, проницаемость и, в конечном счете, возможность практического использования соответствующих материалов в значительной степени зависят от морфологических особенностей таких структур.

Жидкая фаза конденсационных структур (обычно — весьма разбавленный раствор полимера) может быть легко замещена какой-нибудь летучей низкомолекулярной жидкостью без существенных повреждений структурного каркаса. Последующее испарение жидкости (если оно не приводит к ликвидации пористости в результате капиллярной контракции) дает возможность оценить характер исходных структур при помощи электронномикроскопических методов с использованием реплик или ультратонких срезов. Получаемые изображения ⁽²⁾ дают представление о расположении структурных элементов только в двух измерениях; для получения более полной информации необходимо изучение больших серий ультратонких срезов.

При изучении морфологических особенностей высокомолекулярных конденсационных структур и пористых материалов на их основе особенно полезным оказалось использование растровых (сканирующих) электронных микроскопов, позволяющих получить отчетливое представление о структуре во всех трех измерениях.

Методы получения конденсационных структур различаются приемами перевода исходных стабильных растворов полимеров в лабильные или метастабильные состояния (изменением температуры, изменением концентрации или синтезом нерастворимых веществ из компонентов раствора). Формирование конденсационных структур затем протекает самопроизвольно в процессе выделения новых дисперсных фаз при пребывании системы в покое (при отсутствии конвекции). Если полимер практически неспособен кристаллизоваться, то выделяющиеся частицы новой фазы могут представлять собой капельки более разбавленного или более концентрированного раствора полимера, под действием межфазного натяжения принимающие форму, близкую к сферической. Срастание (частичная коалесценция, сопровождающаяся утратой текучести) глобул концентрированного раствора полимера (полимерной фазы) приводит к возникновению ретикулярных (сетчатых) конденсационных структур первого рода. Отверждение непрерывной полимерной фазы (которое может сопровождаться частичной коалесценцией капелек разбавленного раствора — прорывом разделяющих их пленок полимерной фазы) вызывает образование целлюлярных (ячеистых) конденсационных структур второго рода.

Для электронномикроскопического изучения пригодны, естественно, лишь такие структуры, которые сохраняют морфологические особенности при обработке, связанной с удалением жидкой фазы.

Промывка летучими жидкостями не должна сопровождаться растворением полимерной фазы или возникновением новых структурных образова-

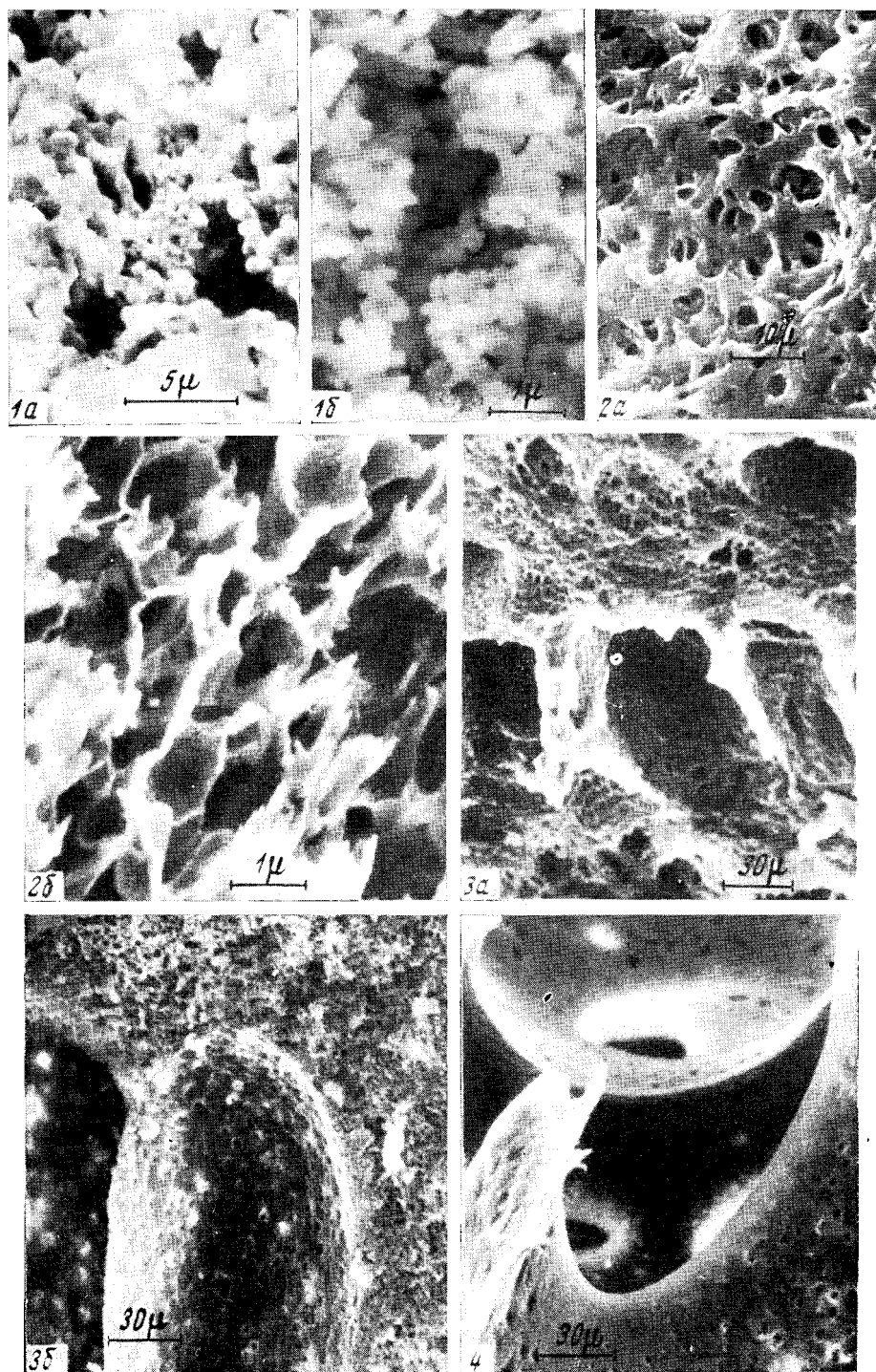


Рис. 1. 1 — ретикулярные конденсационные структуры первого рода: а — ацетилцеллюлоза, б — поливинилформаль. 2 — целлюлярные конденсационные структуры второго рода: а — полиэфируретан, б — ацетилцеллюлоза. 3 — двойная пористость, возникающая при формировании конденсационных структур в условиях диффузионного обогащения раствора полимера нерастворителем при высоких градиентах концентрации: а — полиэфируретан, б — поливинилбутираль. 4 — структура пенополивинилформалия

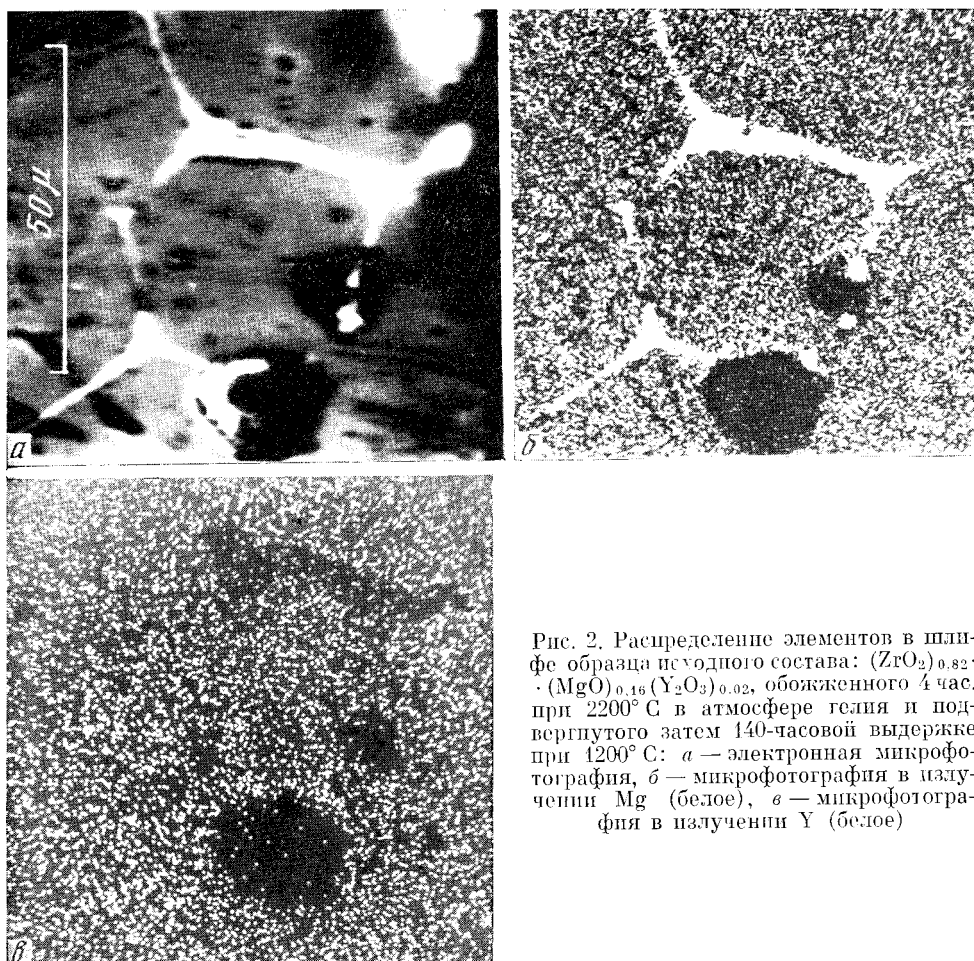


Рис. 2. Распределение элементов в шлифе образца исходного состава: $(\text{ZrO}_2)_{0.82} \cdot (\text{MgO})_{0.16} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$, обожженного 4 час. при 2200°C в атмосфере гелия и подвергнутого затем 140-часовой выдержке при 1200°C : а — электронная микрофотография, б — микрофотография в излучении Mg (белое), в — микрофотография в излучении Y (белое)

ний. Удаление жидкостей испарением также не должно приводить к утрате пористости и к возникновению криптогетерогенных контактов ⁽³⁾. Этим требованиям в большей степени удовлетворяют сравнительно грубодисперсные структуры, полученные из полимеров, при обычных условиях находящихся в стеклообразном состоянии.

Небольшие кусочки, вырезанные из образцов полученных пористых материалов, приклеивались к поверхности металлического препаратодержателя раствором полиметилметакрилата в циклогексане. На препарат под вакуумом напыляли с четырех направлений слой золота (около 400 Å). Изображения, полученные в приборе марки JSM-2, фотографировались на негативную пленку (35 мм).

Ретикулярные конденсационные структуры первого рода, полученные из лабильных и метастабильных растворов со сравнительно невысокой концентрацией полимера, как это видно из рис. 1, 1 состоят из беспорядочно сросшихся друг с другом округлых зерен. В них непрерывна не только полимерная фаза; все поры также соединены друг с другом. Целлюлярные конденсационные структуры второго рода могут сохранять значительную часть пор в изолированном состоянии. На срезах при этом оказываются вскрытыми все поры — как сквозные, так и изолированные; на неповрежденной же поверхности образца можно обнаружить лишь открытые ячейки с разрушенными стенками. Общий характер целлюлярных конденсационных структур ясен из примеров, представленных на рис. 1, 2.

Возможность использования растровой микроскопии для характеристики морфологии конденсационных структур особенно наглядно выявляются при изучении образцов, содержащих резко разнородную пористость. Получение конденсационных структур путем диффузионного обогащения нерастворителем стабильного раствора полимера при высоких градиентах концентрации сопровождается возникновением конвекции, приводящей к формированию системы весьма крупных пор диаметром до нескольких сот микрон. На рис. 1, 3 отчетливо виден характер как этих грубых пор, так и значительно более мелких ячеистых пор, пронизывающих стенки материала. Такие приемы создания разнородной пористости, очевидно, могут быть использованы для получения материалов, обладающих особыми свойствами.

Двойная пористость может возникать и при отверждении некоторых пенопластов. Примером может служить пенополивинилформаль — материал, получаемый при действии формальдегида в присутствии кислоты на вспененный водный раствор поливинилового спирта. Наиболее грубая пористость возникает в результате диспергирования пузырьков воздуха, а в стенках ячеек пены при ацеталировании поливинилового спирта возникает тонкопористая конденсационная структура поливинилформалья (рис. 1, 4). Помимо повышенной проницаемости, такая двойная система пор придает материалам на основе конденсационных структур повышенную способность к удерживанию жидкостей, а также своеобразные механические свойства, в частности — легкую деформируемость.

Приведенными примерами, по-видимому, далеко не исчерпывается многообразие дисперсных структур, возникающих в результате образования новых дисперсных фаз, как не исчерпываются и возможности сочетания процессов конденсационного структурообразования с другими физико-химическими процессами, оказывающими влияние на формирование высокомолекулярных гетерогенных систем.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
пленочных материалов и искусственной кожи
Москва

Поступило
5 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, ДАН, 145, 617 (1962). ² О. Г. Тараканов, А. И. Демина и др., ДАН, 180, 464 (1968); Г. М. Синицына, Л. В. Самарина и др., Колл. журн., 32, 903 (1970). ³ Г. М. Синицына, И. Н. Влодавец, П. А. Ребиндер, ДАН, 175, 143 (1967).