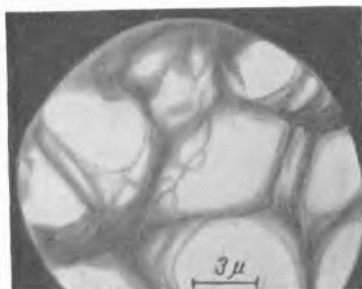
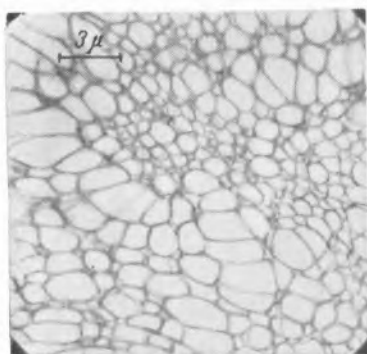


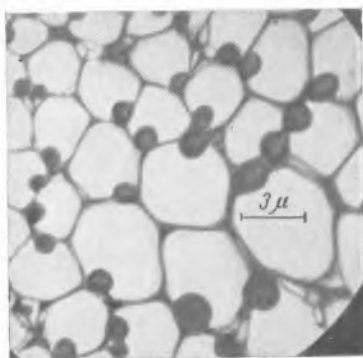
1



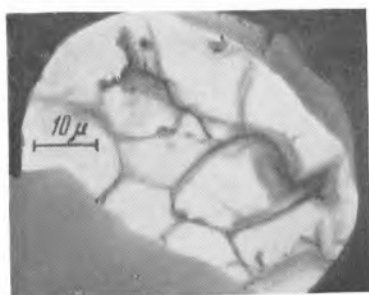
3



2a



2б



4a



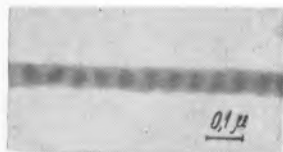
4б



1



a



b



c

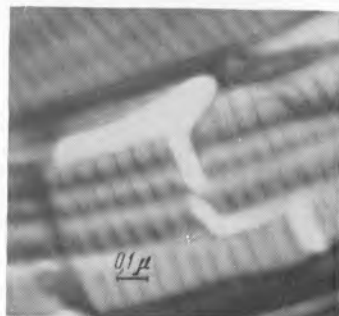


d

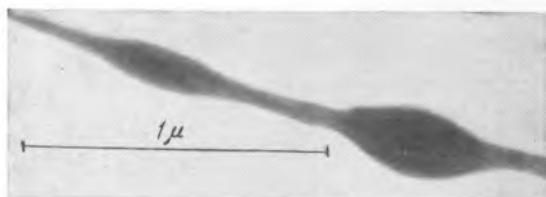
2



3a



3b



4

Рис. 1. Разволокнение коллагена

Рис. 2. Коллаген: а — нативный коллаген, б — окрашенный фосфорно-вольфрамовой кислотой, в — окрашенный уранил-ацетатом, г — выдубленный экстрактом древесины дуба

Рис. 3. а — волокна коллагена, натенные хромом, б — полистирол-кварцевая реплика с коллагена

Рис. 4. Волокно коллагена фосфорно-вольфрамовой обработки, рвазанное вследствие разрыва поддерживающей коллодиевой пленки

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. П. КРЕШКОВ и А. М. ВЛАДИМИРОВ

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 19 I 1949)

Ранее один из нас сообщил ⁽¹⁾, что высокомолекулярные кремнеорганические соединения при образовании керамических материалов образуют кристаллическую решетку, состоящую из молекул, представляющих цепь элементарных ячеек атомов кремния, окруженных четырьмя атомами кислорода, которые располагаются на равных расстояниях (1,55 Å) друг от друга в вершинах почти совершенно правильного тетраэдра.

Подобный решетчатый скелет представляет собой остов, в котором свободные промежутки между отдельными его звеньями заполняются другими молекулами, например гексагональными гемиедрическими ромбоэдрами окиси алюминия.

Данная работа представляет собой электронно-микроскопическое исследование некоторых керамических масс и изделий из них, полученных на основе кремнеорганических соединений.

Для приготовления этих масс применялись метиловый и этиловый эфиры ортокремневой кислоты или их полимеры. Наполнителями служили различные окиси и гидроокиси металлов ⁽²⁾. При исследовании в электронном микроскопе применялись: метод сквозного просвечивания и метод реплик.

В первую очередь подверглись исследованию порошки, полученные посредством размолла затвердевших полимеров метилового и этилового эфиров ортокремневой кислоты без примесей и с примесями наполнителей. При этом было обнаружено волокнистое строение полимеров. Волокна оказались собранными в отдельные тяжи большей или меньшей ширины. Тяжи переплетаются между собой, образуя сети. Примеси окисей или гидроокисей металлов появляются в виде кристаллических или аморфных включений (рис. 1).

Вторым этапом исследований было выявление структуры, которую может принимать пленка кремнеорганических соединений. Обследованию подверглись пленки, полученные из мономеров и полимеров эфиров ортокремневой кислоты. Мономеры обнаружили свойство образовывать паутинобразную сеть. При исследовании полимеров алкоксисиланов обнаружены тяжи, которые наблюдались и в порошках этих веществ. Но наряду с этими тяжами появляются сетчатые образования. При достаточном разбавлении эфира ортокремневой кислоты растворителем получались пленки сетчатой структуры (рис. 2а). Если при приготовлении сетчатой пленки взять большую каплю вещества, то получается избыток жидкой фазы в виде капель, расположенных на

стенках и в узлах ячеек сетки. Пленка не растекается в сплошную поверхность (рис. 2б). Очевидно, что силы, способствующие образованию этих кремнеорганических сеток, превышают силы поверхностного натяжения, и при образовании сетки избыток жидкой фазы вытесняется, собираясь в форме капель. Судить о структуре стенок ячеек мы можем по препаратам, где стенки расщепляются (рис. 3). Мы видим, что стенка повторяет структуру всей сетки.

Третий этап наших исследований имел целью выяснение структуры готового керамического изделия, полученного на основе кремнеорганических соединений. В этом случае мы применили метод реплик, или слепков. Реплики применялись из органического материала. Рельеф изучаемой поверхности резкий, фотографии получались достаточно контрастными. С изделий реплики снимались со свободной поверхности. При электронно-микроскопическом исследовании обнаружено (рис. 4а), что поверхность изоборуждена канавками, образующими довольно правильные шестиугольники. Промежуточная сплошная масса имеет отпечатки отдельных кристаллов.

Для сравнения структуры обычного керамического изделия того же назначения нами изучались как свободная, так и полированная поверхность среза. При этом наблюдаются углубления, канавки, но стройной решетчатой системы мы не наблюдаем.

Реплики, полученные с поверхности отработанных кремнеорганических изделий, подвергшихся продолжительному действию высокой температуры в процессе их эксплуатации, показывают вполне очевидные разрушения.

На рис. 4б мы видим решетчатую структуру; по перекладинам решетки укреплены сферические образования, точно такие же, как и на рис. 2б. Что касается стенок ячеек, то характер самих реплик, отображающих стенки на поверхности и на срезах, говорит о том, что промежуточное вещество разделено, казалось бы, пустотными перегородками. Но если бы эти перегородки были пустотными, то отдельные массы промежуточного вещества (наполнителя), заполняющие ячейки и ничем не связанные, разъединились бы и изделие рассыпалось бы в порошок при первом же серьезном испытании. На самом деле указанное керамическое изделие обладает исключительной механической прочностью. Следовательно, перегородки ячеек заполнены «зольным остатком», способным связывать отдельные частицы наполнителя. Это, по видимому, зольный микрослой, получившийся в результате пиролитических изменений при обжиге изделий⁽³⁾.

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование подтверждает ранее высказанные нами теоретические положения. Дальнейшее изучение более тонкой структуры перегородок ячеек, намеченное нами, дополнит проведенную нами работу.

В заключение авторы выражают глубокую признательность проф. В. В. Тарасову за существенную помощь, оказанную им в процессе выполнения данной работы.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
19 I 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Крешков, ДАН, 59, 723 (1948). ² А. П. Крешков и Л. В. Мышляева, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 13, 38 (1948). ³ А. П. Крешков и И. Д. Абрамсон, там же, 13, 142 (1948).