ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том IV 1962 № 6

ТЕХНИКА ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ СРЕЗОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К. Х. Разиков, Г. С. Маркова

В настоящее время большое значение приобретает использование метода ультратонких срезов для изучения структуры полимерных материалов электронномикроскопическим, электронографическим и другими методами. Тончайшие срезы (до сотых долей μ) можно получить при помощи ультрамикротомов, в которых осуществляется термическая регулировка подачи объекта [1—3]. Применение ультрамикротомов в различных областях науки дало ценные сведения о тонкой структуре многих веществ [4—10].

В настоящей статье описывается применение метода ультратонких срезов для исследования структуры полимеров с помощью ультрамикротома типа Sjostrand Ultra-microtome LKB-Producter. Вследствие эластичности полимерных материалов получение тонких срезов затруднено. Поэтому разработка методики получения ультратонких срезов полимерных материалов представляет значительный интерес. Нами была разработана такая методика для изучения структуры тонких полимерных волокон (диаметром 15—20 μ), толстых моноволокон (диаметром 0,5 *мм* и выше), а также пленок.

Техника получения ультратонких срезов состоит из следующих основных этапов: 1) закрепление объектов исследования; 2) подготовка объекта к резанию; 3) приготовление ножей и 4) подготовка прибора и резание.

1. Закрепление объектов исследования

Так как исследуемые нами объекты представляли собой тонкие волокна, моноволокна и пленки, то необходимо было их предварительно закрепить в какой-либо среде. Необходимо было подобрать оптически прозрачную (даже при больших увеличениях) среду. Такой средой служил полимер из смеси мономеров *н*-бутил- и метилметакрилатов [11]. Для очистки мономеров *н*-бутил- и метилметакрилатов от стабилизаторов (гидрохинон и др.) лучше использовать вакуумную перегонку.

Методика [11], использованная для биологических объектов, была изменена с учетом свойств полимерных материалов. С этой целью приготавливали смесь указанных мономеров в соотношении 4 : 1 для жестких объектов (волокна различного вискозного корда, рами, хлопка, энанта, анида, лавсана, тефлона и др.) или 3 : 1 для более эластичных полимеров (поликапроамид, полипропилен, полиэтилен и др.). Затем в смеси растворяли безводную перекись бензоила в количестве 1—2 вес. %.

Для закрепления образцов полимерных материалов в полимеризуемой смеси их необходимо было особо подготовить, чтобы получить тонкие срезы в различных направлениях полимерного материала.

Тонкие элементарные волокна исследуемой полимерной нити укладывали параллельно друг другу на предметном стекле. Для этого нити расчесывали. Затем образец промазывали разбавленным раствором монозамещенного ацетата целлюлозы в метиленхлориде. При высыхании образовывалась тонкая пластинка, которую снимали со стекла после подрезки ее краев. Обычно приготавливали 3—4 такие пластинки, которые далее накладывали друг на друга и склеивали раствором монозамещенного ацетата целлюлозы в метиленхлориде. При этом соблюдали параллельность между волоконцами отдельных слоев. Таким же способом приготавливали образцы тонких полимерных пленок.

Тонкие слои монозамещенного ацетата целлюлозы необходимы, во-первых, как связывающее средство, а во-вторых, для защиты образцов от усадки при нагревании во время полимеризации.

На рис. 1, *а* изображена пластина, приготовленная к закреплению. Такую пластину (а в случае полимерных моноволокон или пленок толщиной более чем 0,5 *мм* непосредственно само моноволокно или пленку) помещали в желатиновую капсулу в таком положении, в каком необходимо получить срезы от полимерных образцов: горизонтально, вертикально и под определенным углом (рис. 1, *б*). После этого

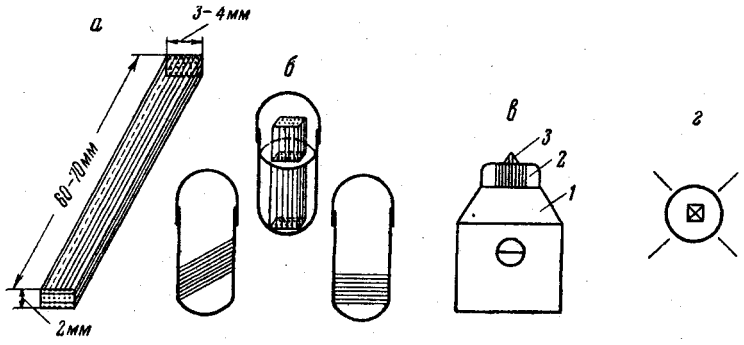

Рис. 1. Схема приготовления полимерных волокон к ультрамикротомному резанию:

а — пластина, состоящая из тонких волокон; *б* — расположение полимерных образцов в желатиновых капсюлах; *в* — держатель с образцом: *1* — держатель; *2* — блок образца с закрепляющей средой; *3* — пирамида из исследуемого образца (вид сбоку); *г* — вид пирамиды и закрепленного блока сверху

образцы заливали смесью *н*-бутил- и метилметакрилатов с растворенной в ней перекисью бензоила. Капсулы закрывали крышечками и устанавливали на специальной подставке, позволяющей их равномерно обогревать. На одну подставку можно было установить несколько десятков капсул с образцами. Образцы прогревали при температуре 48—50° в течение 35—40 час. В результате получались твердые блоки, которые можно резать с помощью ультрамикротома.

Заметим, что известны и другие виды закрепляющих средств, в том числе полиэфирные смолы [12, 13], а также способ закрепления образцов под действием ультрафиолетового излучения [14, 15]. Эти способы представляются неудовлетворительными для всех полимерных материалов, ибо с одной стороны полиэфирные смолы недостаточно прозрачны и прочны, а с другой стороны ультрафиолетовые лучи нарушают структуру некоторых исследуемых полимерных образцов.

2. Подготовка объекта к резанию

После полного затвердевания объекта исследования в полимеризуемой смеси желатиновую оболочку удаляли, предварительно смочив ее водой.

Блок, состоящий из исследуемого образца и сополимера, закрепляли в держателе образца. После этого на твердом блоке вырезали четырехгранную равностороннюю пирамиду, содержащую исследуемый объект и закрепляющую среду. В том случае, когда закреплялся большой полимерный образец в виде толстого моноволокна, пластинки или отдельного куска (толщиной больше чем 0,5 *мм*), пирамида вырезалась исключительно из исследуемого объекта.

Во всех случаях подготовки образца к резанию значительное внимание уделялось размерам пирамиды. Если полимерный материал жесткий, высота пирамиды равнялась 0,3—0,4 *мм*, а одна сторона основания 0,4—0,5 *мм*; если же он мягкий, то высота пирамиды равнялась 0,2—0,3 *мм*, а одна сторона основания 0,4—0,5 *мм*. На рис. 1, *в* и *г* показан вид пирамиды сбоку и сверху. Пирамиды вырезали при помощи острого лезвия под наблюдением в микроскопе МБС-2 при увеличении 32×. Размеры пирамиды определяли при больших увеличениях. После приготовления пирамиды держатель с образцом хранили в эксикаторе над хлористым кальцием.

3. Приготовление ножей

Для получения тонких срезов на ультрамикротоме применяли стеклянные ножи. Следует заметить, что в зависимости от свойств объекта необходимо подобрать стекла с определенной твердостью. Нами использованы стеклянные плиты (размером 200 × ×400 *мм*) толщиной 5—6 *мм* Горьковского стекольного завода.

Ножи приготавливали следующим образом. Сначала поверхность стеклянной плиты протирали марлей или перкалем, смоченным в этиловом спирте, для очистки

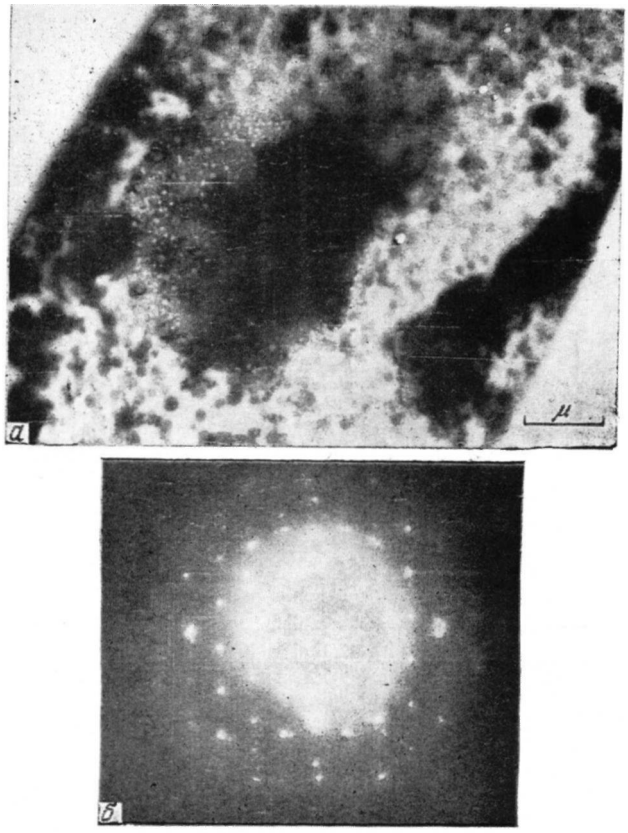

Рис. 3. *а* — Микрофотография тонкой структуры ориентированного кристаллического волокна энанта; *б* — микродифракционная картина тонкой структуры ориентированного кристаллического волокна энанта

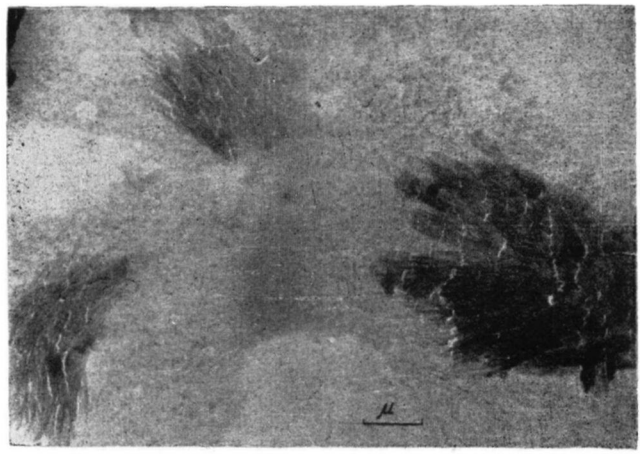

Рис. 4. Микрофотография сферолитов, наблюдаемых в капроновом волокне

от жира и других посторонних веществ. Затем на плиту стеклорезом наносили штрихи и, подложив тонкий стальной стержень (диаметром 2—3 *мм*) под штрих на плите, давили на края стекла через резиновый лист. Таким путем стеклянную плиту разламывали на более узкие полосы размером 100 × 200 *мм* (см. рис. 2, *а*). После этого по краям одной длинной стороны полосы стеклорезом наносили короткие глубокие штрихи с интервалом около 40 *мм*. Под них подкладывали один конец металлического стержня. Надавливая руками на стеклянную полосу через резиновый лист, так же как это описано выше, ее разламывали на маленькие куски размером 40 × 100 *мм* (см. рис. 2, *б*). На каждый маленький кусок стекла стеклорезом наносили параллельно распо-

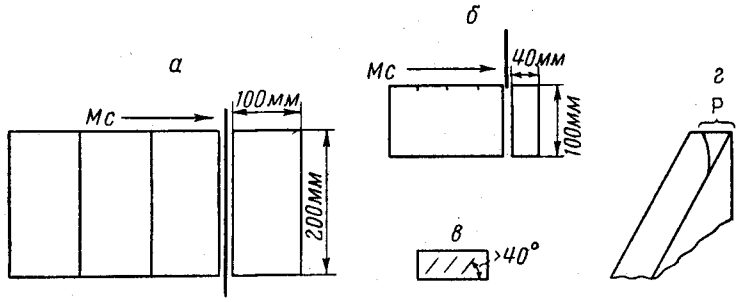

Рис. 2. Схема изготовления стеклянных ножей для ультрамикротома:

а — разламывание стеклянной плиты на мелкие стеклянные полосы (Мс — металлический стержень); *б* — разламывание стеклянной полосы на маленькие куски; *в* — вид стеклянного куска размером 40 × 100 *мм* с нанесенными на нем ризками; *г* — стеклянный нож; Р — наиболее благоприятная режущая часть острия ножа

ложенные друг к другу не очень глубокие ризки под углом 40° и выше к краю стекла. Заметим, что ризки не должны доходить до края стекла, как это показано на рис. 2,*в*. Допускается и более острый угол, если режется более мягкий образец, и, наоборот, более тупой угол, когда режется более жесткий образец полимера.

Стеклянный кусок с нанесенными на нем ризками закрепляли в двух ручных тисках так, чтобы ризки были между тисками. Осторожно растягивая тиски руками, кусок стекла разрывали на так называемые «стеклянные ножи». Внешний вид острия ножа показан на рис. 2, *г*. Место, наиболее благоприятное для резания, обозначено через *Р*.

Для оценки нож, предварительно закрепленный в держателе ультрамикротома, просматривали под микроскопом при боковом освещении (увеличение 30× и выше). Удовлетворительным считался стеклянный нож тогда, когда в темном поле высвечивается режущая часть в виде тонкой прямой линии при отсутствии зазубринок.

Стеклянные ножи хранятся до момента их использования в эксикаторе над хлористым кальцием. Долгое хранение стеклянных ножей даже в эксикаторе не рекомендуется, так как нож затупляется и становится непригодным для резания полимерных объектов. Поэтому приходится изготавливать стеклянные ножи непосредственно перед получением срезов.

4. Подготовка прибора и резание

После изготовления ножей и пирамиды на ультрамикротоме устанавливают образец и стеклянный нож, причем заранее приготавливают из лейкопластыря «лодочку» для собирания срезов на поверхности жидкости. В наших работах в качестве такой жидкости был использован 20%-ный водный раствор этилового спирта.

Описанная в инструкции прибора методика резания была несколько изменена с учетом свойств тех или иных полимерных материалов. Например, во время резания сила тока, применяемого для прогрева расширяющегося стержня, к концу которого прикреплен держатель образца, была различна как для одного и того же, так и для разных объектов. Если в начале процесса подавался ток силой 0,5—0,6 *а*, то при получении срезов из более толстой части пирамиды сила тока примерно равнялась 0,7 *а*. В случае различных по жесткости полимерных объектов подача тока осуществлялась различным образом.

Описание полимерных срезов

Нам удалось получить тонкие срезы из многих природных и синтетических полимеров. Толщину получаемых срезов определяли по известному [16] способу. Срезы, полученные нами, в основном имели толщину ~ 200 Å и выше. Однако для более эластичных полимерных материалов (волокна полипропилена, полиэтилена и др.) получали более толстые срезы. Но их толщина была удовлетворительной для структурных

исследований. Ультратонкие срезы полимерных материалов были изучены электронномикроскопическим, а также электронографическим методами.

На рис. 3, *а* показана тонкая структура ориентированного кристаллического волокна энанта. Эта фотографическая картина получена на образце, срезанном в направлении оси волокна. Микродифракционная картина этого же участка образца показана на рис. 3, *б*. на вкл. между стр. 936—937.

На рис. 4 изображен продольный тонкий срез из ориентированного капронового волокна, на котором можно заметить сферолитную структуру*.

Авторы выражают искреннюю благодарность В. А. Берестневу за плодотворное обсуждение данной работы.

Выводы

1. Разработана техника получения тонких срезов на основе полимерных материалов. Описана методика приготовления образцов и способа изготовления стеклянных ножей для получения ультратонких срезов из полимерных материалов.

2. Приведены некоторые микроструктурные фотографии кристаллических образцов энанта и капрона, полученные на основе ультратонких срезов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. K. R. Porter, J. Blum, Anat. Rec., 117, 685, 1953.
2. F. S. Sjostrand, Experientia, 9, 114, 1953.
3. F. S. Sjostrand, Z. Wiss. Mikrock., 62, 65, 1954.
4. R. D. Vold, H. F. Coffer, R. F. Baker, J. Colloid. Sci., 5, 586, 1950.
5. R. F. Baker, H. F. Coffer, O. Warren, R. D. Vold, D. Pease, Rev. Scient. Instrum., 24, 79, 1953.
6. А. М. Рубинштейн, М. И. Дашевский, Приборы и стенды, тема 3, № П-56—520, 3, 1956.
7. А. М. Рубинштейн, М. И. Дашевский, Н. А. Прибытков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 431.
8. L. Bachman, E. Gremer, Z. Elektrochem., 60, 831, 1956.
9. H. Spandau, R. Kurz, Kolloid-Z., 150, 109, 1957.
10. G. Pfefferkorn, H. Urban, Naturwissenschaften, 43, 513, 1956.
11. S. B. Newman, E. Borysko, M. Swerdlow, J. Res. Nat. Bur. Standards, 43, 183, 1949.
12. A. M. Glauert, G. E. Rogers, R. H. Glauert, Nature, 178, 803, 1956.
13. G. Turi an, E. Kellenberger, Exp. Cell Res., 11, 417, 1956.
14. A. Charles, J. Sikorski, Brit. J. Appl. Phys., 7, 152, 1956.
15. C. E. Challice and J. Sikorski, Brit. J. Appl. Phys., 8, 2, 1957.
16. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, М., 1960, стр. 120.

TECHNIQUE OF PREPARING ULTRATHIN SECTIONS OF POLYMERIC MATERIALS

K. Kh. Razikov, G. S. Markova

Summary

The technique of preparing ultrathin sections of polymeric materials for electron microscope and electron diffraction work has been described. Some photographs of enanth and capron fibers have been presented.

* Микрофотографии и микродифракционная картина срезов были получены совместно с В. А. Берестневым. Детальные результаты исследований будут опубликованы в ближайшее время.