

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
3. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 11, 151, 1948.
4. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1877, 1946.
5. R. H. Ewart, C. R. Roe, P. Debue, J. McCarty, J. Chem. Phys., 14, 687, 1946.
6. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 46, 973, 1967.
7. V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 141, 1964.
8. P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schulz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
9. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
10. S. Newman, W. Krigbaum, C. Laugier, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
11. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
12. Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, М. А. Еремина, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A9, 2709, 1967.

УДК 678.01:53

РАССЕЯНИЕ ПОЛИМЕРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул

Бассет и Келлер [1] впервые указали на возможность использования электронного микроскопа, снабженного двойным конденсором и двумя независимо контролируемыми каскадами увеличения под объективной линзой, для получения дифракции электронов под малыми углами, не изменяя обычного положения исследуемого образца в микроскопе. По сравнению с предложенным ранее методом малоуглового рассеяния электронов в электронном микроскопе [2], метод Бассета и Келлера, использованный в [3], имеет несомненное преимущество, так как позволяет, не изменяя положения образца в микроскопе, получать от него электронно-микроскопическое изображение, микродифракцию и малоугловое рассеяние. Кроме того, разрешающая способность их метода выше и достигает 2000—3000 Å.

Ией и Гейл [4] предложили недавно другой метод, позволяющий получать микродифракцию электронов под малыми углами. Метод предусматривает использование специального держателя, в котором исследуемый образец находится на несколько сантиметров выше нормального положения. В отличие от [2], картину малоуглового рассеяния электронов получают здесь при включенной объективной линзе.

Бассет и Келлер при использовании своего метода для исследования растянутого полиэтилена (ПЭ) [1] получили дифракционную картину, сходную с картиной рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами, однако рассчитанные значения больших периодов (750—1500 Å) значительно большие, чем по данным рентгеновского метода (170—220 Å) [5, 6]. Причины такого существенного расхождения в величине большого периода в работе не были выяснены, хотя авторы указали на возможное влияние условий приготовления образцов для исследования в электронном микроскопе. (В [1] были исследованы тонкие поверхностные слои растянутого ПЭ, полученные методом селективного растворения блочных образцов.) На электронных микрофотографиях исследованных образцов Бассет и Келлер наблюдали поперечные складки, расстояния между которыми в направле-

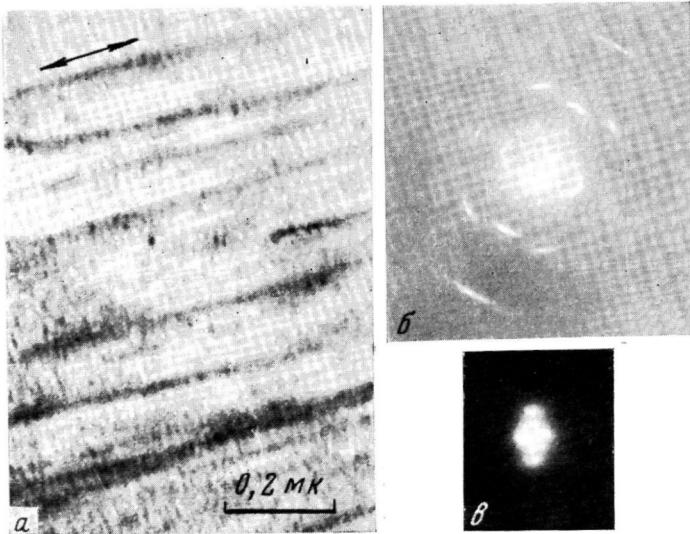
ции растяжения изменялись от 500 до 5000 Å. Позднее [7], в приготовленных аналогичным образом образцах растянутого ПЭ электронно-микроскопически были обнаружены периоды вдоль направления растяжения гораздо меньших размеров (170—220 Å), несомненно более соответствующие реальной структуре полимера, которые хорошо коррелируют с результатами рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами [5—6]. Данные о рассеянии электронов под малыми углами такими образцами в литературе отсутствуют. Полученные в [4] данные о больших периодах хорошо коррелируют с результатами электронно-микроскопических измерений, однако они относятся к деформированным монокристаллам ПЭ, дающим наиболее четкую периодичность на электронно-микроскопических снимках, которая несколько отличается от периодичности, наблюдавшейся на электронных микрофотографиях деформированных блочных образцов [7] и тонких пленок [8] ПЭ.

В настоящем сообщении показана возможность получения в электронном микроскопе дифракции электронов под малыми углами от тонких ориентированных полимерных пленок, не подвергнутых какой-либо дополнительной обработке (травление, контрастирование и т. д.) с целью усиления электронно-микроскопического контраста, и в качестве иллюстрации приведены предварительные результаты совместного электронно-микроскопического и дифракционного исследования пленок поливинилиденфторида (ПВФ₂).

Исследование проводили на электронном микроскопе УЭМБ-100 при ускоряющем напряжении 75 кв.

Для получения малоуглового рассеяния электронов использовали метод Бассета и Келлера. Образец помещали в нормальное положение, объективную и проекционную линзы не включали. В таком режиме с помощью хорошо сфокусированного пучка, выходящего из двух конденсорных линз, получали дифракционную картину, которую затем увеличивали повышением тока промежуточной линзы. Для получения хорошо сфокусированного пучка минимального поперечного сечения максимально возбуждали первую конденсорную линзу, а во второй конденсор вводили сменную диафрагму диаметром 20 мк. Минимальные размеры центрального пятна при данном увеличении дифракционной картины достигаются настройкой второй конденсорной линзы; яркость дифракционной картины на экране микроскопа при этом регулируется изменением тока смещения. Выбор участка для получения малоугловой дифракции электронов производили следующим образом. Изменяя ток второго конденсора, увеличивали поперечное сечение пучка настолько, чтобы в поле зрения попадало несколько квадратов сетки, уменьшали поперечное сечение пучка и одновременно подводили нужный участок образца под пучок. После съемки малоугловой электронограммы включали все линзы и получали электронно-микроскопическое изображение исследуемого участка образца. Для получения достаточно яркого изображения следует заменить 20 мк диафрагму второго конденсора на нормальную; в этом же режиме получали микродифракцию с отдельных участков образца размером 1—1,5 мк.

На рисунке, а приведена электронная микрофотография растянутой приблизительно в 6—7 раз при 130° и затем отожженной 2 часа при 165° пленки ПВФ₂, полученной из 0,2%-ного раствора полимера в циклогексаноне на поверхности воды. В исходном состоянии пленка имела сферолитную структуру. Направление растяжения указано стрелкой. Микродифракционные снимки, полученные при рассеянии электронов под большими углами (рисунок, б), показали, что исследуемая пленка состоит из высокоориентированных кристаллитов β-формы ПВФ [9]. Направление цепей в кристаллитах совпадает с осью растяжения. Пленку не контрастировали, и тем не менее на электронно-микроскопическом снимке видны направленные вдоль оси растяжения длинные темные полосы типа фибрилл, разделенные светлыми прослойками. Границы между такими фибриллами, как правило, нечеткие. При внимательном рассмотрении снимка можно заметить, что фибриллы не являются сплошными, а состоят из чередующихся поперечных полосок, протяженность которых часто превышает ширину фибриллы. Расстояние между такими полосками в направлении растяжения в среднем составляет 140—160 Å.



Снимки участка пленки ПВФ₂, растянутой при 130° и затем отожженной при 165°, полученные в электронном микроскопе:
 а — электронная микрофотография; б — электронная микрорадиация
 и в — рассеяние электронов под малыми углами

Аналогичного типа периодичность была обнаружена ранее при электронно-микроскопическом исследовании растянутых и отожженных тонких пленок [8], а также блочных образцов [6] ПЭ. Для получения необходимого контраста в электронном микроскопе исследуемые образцы, как правило, подвергали определенной обработке (контрастирование иодом [10], травление [7, 8], ионная бомбардировка [11] и т. д.), что могло внести определенные искажения в реальную морфологию образца.

На рисунке, в приведена малоугловая электронограмма тонкой пленки ПВФ₂, с которой были получены электронно-микроскопический и микродифракционный снимки (рисунок, *a* и *б*). Электронограмма характеризуется наличием дискретного меридионального рефлекса и диффузного рассеяния вокруг первого пучка, вытянутого в направлении экватора. В качестве эталона для определения величины большого периода по электронограмме рисунка, *в* мы использовали наиболее интенсивный первый рефлекс (110) (200) β -ПВФ₂ с $d = 4,30 \text{ \AA}$. Дифракционную картину увеличивали настолько, чтобы этот рефлекс не выходил за пределы фотопластиинки и, не изменяя настройки электронного микроскопа, с одного и того же участка пленки получали два снимка с различной экспозицией. При меньшей экспозиции получали малоугловую электронограмму, при большей — фиксировали рефлекс (100) (200). В некоторых случаях (при соответствующем подборе экспозиции) удавалось оба рефлекса зафиксировать на одной фотопластиинке.

Рассчитанное по электронограмме рисунка, *в* значение большого периода ($140 \pm 5 \text{ \AA}$) хорошо согласуется с приведенными выше средними расстояниями между полосами на электронной микрофотографии, а также с величиной большого периода ($145 \pm 3 \text{ \AA}$), рассчитанной из малоуглового рассеяния рентгеновых лучей более толстыми (20—30 μm) пленками ПВФ₂, полученными из раствора и затем растянутыми и отожженными в аналогичных условиях.

Как указывалось выше, исследованные нами пленки ПВФ₂ не подвергали какой-либо дополнительной обработке. Тот факт, что эти пленки дают на малых углах дифракционные эффекты, согласующиеся с наблюдаемой электронно-микроскопической картиной, достаточно убедительно доказывают, что видимый на микрофотографиях рельеф соответствует истинной морфологии образца и связан с флуктуациями плотности вдоль направления растяжения пленки.

Расстояния между меридиональными рефлексами на малоугловой электронограмме и сам характер дифракционной картины зависят от условий деформации и отжига полимера. Влияние этих факторов на морфологию и малоугловое рассеяния электронов тонкими пленками ПВФ₂ будет рассмотрено в другой статье.

Выводы

1. Тонкие ориентированные полимерные пленки, не подвергнутые какой-либо дополнительной обработке (травление, контрастирование и т. д.), могут давать в электронном микроскопе дискретное рассеяние электронов под малыми углами.

2. Совместное электронно-микроскопическое и малоугловое электронографическое изучение тонких ориентированных пленок поливинилиден-фторида показало наличие в них большого периода в направлении растяжения пленки, значение которого хорошо коррелирует с данными малоуглового рентгеновского рассеяния.

Поступила в редакцию
31 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Bassett, A. Keller, Phil. Mag., **9**, 817, 1964.
 2. H. Mahl, W. Weitsch, Z. Naturforsch., A**15**, 1051, 1960.
 3. Е. М. Белавцева, О. Ф. Беляев, Заводск. лаб., **34**, 1329, 1968.
 4. G. S. Y. Yeh, R. H. Geil, J. Materials Science, **2**, 457, 1967.
 5. Ю. Д. Андриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цваккин, Высокомолек. соед., **7**, 2126, 1965.
 6. R. Corncilusse, A. Peterlin, Makromolek. Chem., **105**, 193, 1967.
 7. A. Peterlin, K. Sakaoku, Kolloid-Z., **212**, 51, 1966.
 8. K. Sakaoku, A. Peterlin, Makromolek. Chem., **108**, 235, 1967.
 9. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., **7**, 933, 1965.
 10. A. Peterlin, P. Ingram, H. Kihio, Makromolek. Chem., **86**, 294, 1965.
 11. A. W. Fischer, U. Goddar, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
-