

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОВОЛЬТНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ  
МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

***Е. Л. Гальперин, Ю. Ф. Щетнев, В. Н. Верцнер***

Ранее было показано, что использование в электронном микроскопе замедленных (до 4–15 кэв) электронов приводит к существенному усилению контраста при исследовании химических волокон, биологических объектов и т. д. [1, 2]. При этом в значительной мере отпадает необходимость в контрастировании препарата, которое широко применяют при электронно-микроскопических исследованиях полимеров и биологических веществ.

В работе предпринята попытка использовать низковольтную электронную микроскопию для исследования надмолекулярной структуры ориентированных кристаллических полимеров.

Аппаратура и методика получения электронов низких энергий в электронном микроскопе описаны в [3, 4]. Исследование проводили на лабораторном макете электронного микроскопа с промежуточным замедлением электронов, собранном на базе микроскопа ЭМ-7, что позволило изменять энергию электронов в районе объекта в широком диапазоне — от 2 до 50 кэв. Микрофотографии были получены преимущественно при энергии электронов 8 кэв.

В качестве объектов исследования использовали тонкие пленки поливинилиден-фторида ( $\text{ПВФ}_2$ ) и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом ( $\text{СП}(\text{ВФ}_2 - \text{ТФЭ})$ ) с мольным соотношением  $\sim 2,5 : 1,0$ , растянутые при различных температурах ( $T_r$ ), а также подвергнутые затем отжигу в закрепленном состоянии. Методики и условия приготовления и ориентации пленок указанных выше полимеров, а также результаты электронно-микроскопического и электронографического исследования их в электронном микроскопе УЭМВ-100 при ускоряющем напряжении 75 кэв приведены в [5–7].

На рис. 1, а представлена электронная микрофотография пленки  $\text{ПВФ}_2$ , растянутой при  $130^\circ$ ; морфология такой вытянутой пленки после отжига при  $165^\circ$  видна на рис. 1, б. Характер надмолекулярной структуры отожженных ориентированных пленок  $\text{ПВФ}_2$  (кристаллические ламеллы, образующие периодичность вдоль направления вытяжки) оказался одинаковым при использовании как электронов больших (ЭБЭ) [6], так и малых (ЭМЭ) энергий. Во втором случае усилен контраст между кристаллическими ламеллями и аморфными прослойками, что дает возможность более надежно оценить среднюю величину большого периода ( $140$ – $150$  Å), а также форму и размеры ламеллей. В то же время микрофотографии неотожженных пленок  $\text{ПВФ}_2$ , полученные при использовании ЭБЭ и ЭМЭ, существенно различаются между собой. В первом случае неоднородности структуры, наблюдаемые на микрофотографии, настолько нечеткие, что практически невозможно оценить величину большого периода, хотя на малоугловых электронограммах таких пленок часто удается наблюдать дискретный рефлекс, соответствующий большому периоду  $110$ – $120$  Å [6]. На микрофотографии рис. 1, а в ориентированных участках пленки  $\text{ПВФ}_2$  видна сравнительно регулярная периодичность вдоль направления вытяжки, которая вполне поддается оценке ( $100$ – $120$  Å) и совпадает с приведенным выше значением электронографического большого периода.

Преимущества ЭМЭ оказываются еще большими при исследовании вытянутых при различных температурах пленок СП(ВФ<sub>2</sub> – ТФЭ). Электронно-микроскопическое наблюдение больших периодов в данном сополимере облегчается тем, что размеры их значительно большие, чем в  $\text{ПВФ}_2$ . На рис. 2, а приведен снимок пленки СП(ВФ<sub>2</sub> – ТФЭ), растянутой при  $20^\circ$ . Хотя на малоугловых электронограммах такая пленка не дает дискретного рефлекса, при использовании ЭБЭ на микрофотографиях все же наблюдали очень слабо выраженную периодичность [7]. На низковольтной микро-

К ст. Е. Л. Гальперина

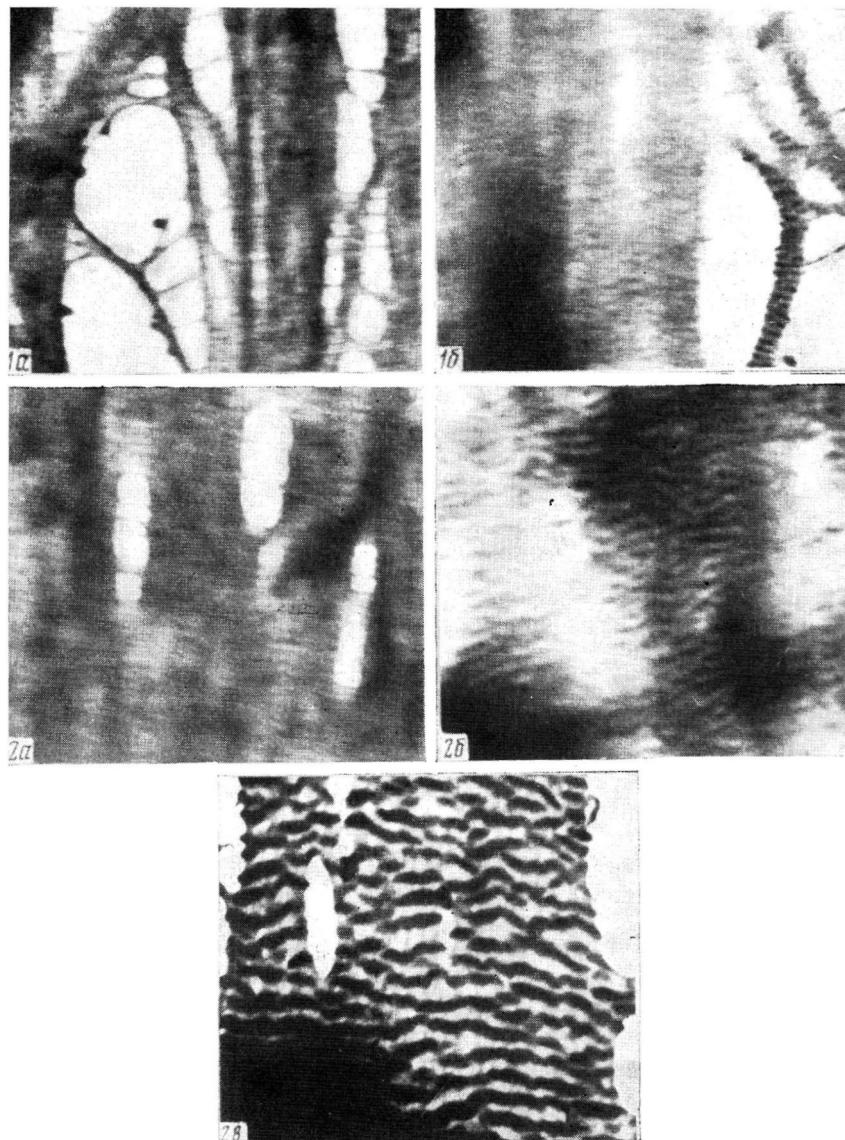


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии пленок ПВФ<sub>2</sub>:  
а — растянутой при 130°; б — после отжига при 165° в течение 2 час. Здесь и на  
рис. 2 направление растяжения вертикальное,  $\times 90\,000$

Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии пленок СП(ВФ<sub>2</sub> — ТФЭ)  
после растяжения на 300—400% при 20° (а) и 130° (б); растяжения при 20°  
и отжига при 140° в течение 2 час. (в)

фотографии чередование темных и светлых полосок в направлении вытяжки выражено четче, хотя границы между ними все еще не резкие (рис. 2, а). Однако в этом случае вполне можно оценить среднюю величину большого периода (120–150 Å), чего нельзя было сделать на микрофотографиях, полученных при ускоряющем напряжении 75 кв.

Сравнение рис. 1, а и 2, а с соответствующими микрофотографиями, полученными при использовании ЭБЭ, позволяет обнаружить некоторое различие в наблюдаемой структуре тонких ориентированных пленок. Так, при использовании ЭМЭ наряду с увеличением контраста меньше выявляется фибриллярный и больше ламеллярный характер структуры. За исключением изолированных фибрилл, на низковольтных микрофотографиях трудно выделить в вытянутых участках пленки фибриллы, имеющие отчетливые боковые границы. Как правило, видны темные полосы без резких границ, вытянутые приблизительно вдоль оси вытяжки на расстояния до микрона и более, разделенные более светлыми прослойками. Расположены такие полосы нерегулярно и ширина их заметно варьирует даже в пределах одной микрофотографии. Для ПВФ<sub>2</sub> ширина темных полос порядка 100–200 Å, для СП (ВФ<sub>2</sub> – ТФЭ) – 200–300 Å и более. Ламеллы видны как в темных, так и в светлых участках, однако в последних между ламеллями часто имеются разрывы, которые, по-видимому, в конечном счете, и приводят к возникновению продольных трещин и изолированных фибрилл.

На рис. 2, б приведена низковольтная микрофотография пленки СП(ВФ<sub>2</sub> – ТФЭ), вытянутой при 130°, на которой чередование кристаллитов и аморфных прослоек выражено более отчетливо, а образования фибриллярного типа менее отчетливы, чем на рис. 2, а. За счет усиления контраста между кристаллитами и аморфными прослойками и увеличения их толщины все более заметным становится ламеллярный характер структуры. Средние значения больших периодов, полученные при использовании ЭМЭ и ЭБЭ [7], в основном совпадают между собой.

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что наблюдаемый электронно-микроскопически фибриллярный характер структуры при вытяжке исследованных тонких пленок связан с неоднородностью их деформации и образованием за счет этого продольных участков разной толщины. По-видимому, аналогичная картина имеет место и при деформации блочных образцов полимеров. Тогда наблюдаемые на электронных микрофотографиях реплик фибриллы представляют собой в основном более толстые продольные участки образца, выступающие на поверхности и более четко обозначенные за счет оттенения [8, 9]. Это не исключает существования отдельных микрофибрилл, которые хорошо видны на микрофотографиях реплик с блочных образцов [8, 9] и тонких пленок [6, 7]. Однако такие микрофибриллы становятся основными элементами ориентированной надмолекулярной структуры лишь при значительных степенях вытяжки. Образуются они в результате перестройки уже имеющейся ориентированной надмолекулярной структуры, которая, судя по нашим данным [6, 7], не построена из сросшихся микрофибрилл, как это предполагалось, например, в [10]. Локальные различия в степени вытяжки, приводящие к разрыву цепей в первую очередь в наиболее сильно вытянутых дефектных микроучастках пленок и к образованию микротрещин, дают возможность в конечном счете, реализовать заложенный в самой природе полимера фибриллярный характер структуры и получить отдельные микрофибриллы. Следует отметить, что с увеличением  $T_g$  деформация в исследованных нами пленках протекает более равномерно и поэтому при тех же степенях вытяжки фибрillизация оказывается менее заметной.

На рис. 2, в приведена низковольтная микрофотография пленки СП(ВФ<sub>2</sub> – ТФЭ), растянутой при 20° и затем отожженной при 140°. Хотя характер структуры и средняя величина большого периода на снимках, полученных при использовании ЭМЭ и ЭБЭ [7], одинаковы, большая чет-

кость низковольтной микрофотографии позволяет получить дополнительные сведения о надмолекулярной структуре сополимера. Так, на рис. 2, в видно, что амофные прослойки неоднородны и в них часто наблюдаются микротрешины в направлении ориентации. Внутри кристаллических ламелей участки с большей плотностью (кристаллиты) часто разделены несколько менее плотными прослойками, представляющими собой, по-видимому, мозаичные границы. Из рисунка хорошо видно, что толщина ламелей в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, больше, чем аморфных прослоек.

Следует отметить, что хотя на низковольтной микрофотографии хорошо виден постепенный переход от неориентированных к ориентированным участкам, однако из-за большой толщины неориентированных участков пленки внутренняя структура их не проявляется, и основная информация здесь может быть получена при использовании ЭБЭ [7]. Несмотря на это ограничение, использование низковольтной электронной микроскопии для изучения структуры тонких ориентированных пленок ПВФ<sub>2</sub> и СП(ВФ<sub>2</sub> – ТФЭ) позволило существенно повысить контраст электронных микрофотографий и тем самым выявить дополнительные структурные особенности исследованных ориентированных пленок, не обнаруживаемые при исследовании с ЭБЭ.

### Выходы

Использование электронов малых энергий для изучения структуры тонких ориентированных пленок кристаллических фторполимеров позволило усилить контраст на электронных микрофотографиях и получить некоторые дополнительные сведения о структуре ориентированных пленок исследованных полимеров.

Поступила в редакцию  
16 IV 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Вердинер, Ю. Ф. Щетнев, Изв. АН СССР, серия физич., 32, 923, 1968.
2. Н. В. Михайлов, Г. А. Михелева, Ю. Ф. Щетнев, В. Н. Вердинер, Высокомолек. соед., Б11, 720, 1969.
3. В. Н. Вердинер, Ю. Ф. Щетнев, Ж. оптико-механическая пром-сть, 1967, № 7, 20.
4. В. Н. Вердинер, Ю. Ф. Щетнев, Авт. свид. 183846, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 1, 51.
5. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Высокомолек. соед., Б11, 697, 1969.
6. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, 1949, 1970.
7. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Кристаллография, 16, 999, 1971.
8. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962.
9. Ф. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968, стр. 418.
10. K. Sakauchi, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 108, 234, 1967.