

**ЭЛЕКТРОННО-ДИФРАКЦИОННОЕ
И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА ПОСЛЕ ОТЖИГА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

***М. Б. Тижмаков, Э. И. Евко, Ю. А. Зубов,
Н. Ф. Бакеев, А. Е. Чалых, М. Б. Константинопольская***

В предыдущих работах [1—4] показано, что отжиг ориентированных образцов линейного ПЭ под высоким давлением в определенном интервале температур может приводить к образованию кристаллитов с размерами в направлении молекулярных цепей 1000 Å и более. Для описания рекристаллизационных процессов, протекающих при отжиге под давлением, необходимо получение значений средних продольных размеров кристаллитов для различных режимов отжига. Рентгенографический метод применим для измерения размеров кристаллитов не более 1000 Å [5]. Электронно-микроскопически размеры кристаллитов образцов, отожженных под давлением, определяют, используя метод реплик с низкотемпературных сколов [3]. Однако при использовании скола для препарирования образцов возможно появление артефактов [6], связанных с образованием поверхности, характер которой не соответствует внутренней структуре образца, а является следствием движения раскалывающей трещины через образец. Поэтому для того, чтобы избежать возможных артефактов при подготовлении образцов, представлялось разумным провести сопоставление полученных электронно-микроскопических данных с соответствующими электронно-дифракционными.

В данной работе проведено электронно-микроскопическое и электронно-дифракционное исследование структуры ориентированных (относительное удлинение 500%) образцов линейного ПЭ после отжига под давлением 7000 кГ/см².

Средневязкостная молекулярная масса ПЭ ~ 550 000. Методика приготовления образцов описана в работе [2]. Электронно-микроскопическое и электронно-дифракционное исследование проводили в электронных микроскопах Jem-100B и Philips-301, используя метод Pd — С-реплик с низкотемпературных сколов. Сколы вдоль оси растяжения образцов осуществляли лезвием бритвы при температуре жидкого азота. Определение средних размеров кристаллитов в направлении молекулярных цепей выполнено в соответствии с работой [7]. Для каждого режима отжига под высоким давлением средние значения продольных размеров кристаллитов получали в результате математической обработки 40 микрофотографий (порядка 500—600 измерений размеров отдельных кристаллитов). Ошибка в определении средних размеров кристаллитов составляла ± 10—15%.

В данной работе электронно-микроскопическим методом поперечные размеры кристаллитов не измеряли, так как при разрушении образцов возможно образование случайной полосатости поверхности, не имеющей отношения к структуре полимера [8].

Микродифракционные снимки с извлеченного материала на репликах снимали без охлаждения объекта при малой интенсивности падающего пучка электронов. Интенсивность излучения пучка электронов была такой, что для получения микродифракционной картины требовалась экспозиция порядка 20 сек., в то время как при съемке микрофотографий структуры образцов экспозиция составляла время порядка 1 сек. Для каждого режима отжига под давлением снимали около 10 микродифракционных снимков.

На основании электронно-микроскопических данных построены зависимости средних размеров кристаллитов в направлении молекулярных цепей от времени отжига под давлением при 264 и 275° (рис. 1). Видно, что зависимость среднего продольного размера кристаллитов от логарифма времени отжига носит линейный характер. С увеличением длительности отжига под давлением средние размеры кристаллитов сильно увеличиваются. Так, например, средний размер кристаллитов после отжига под давле-

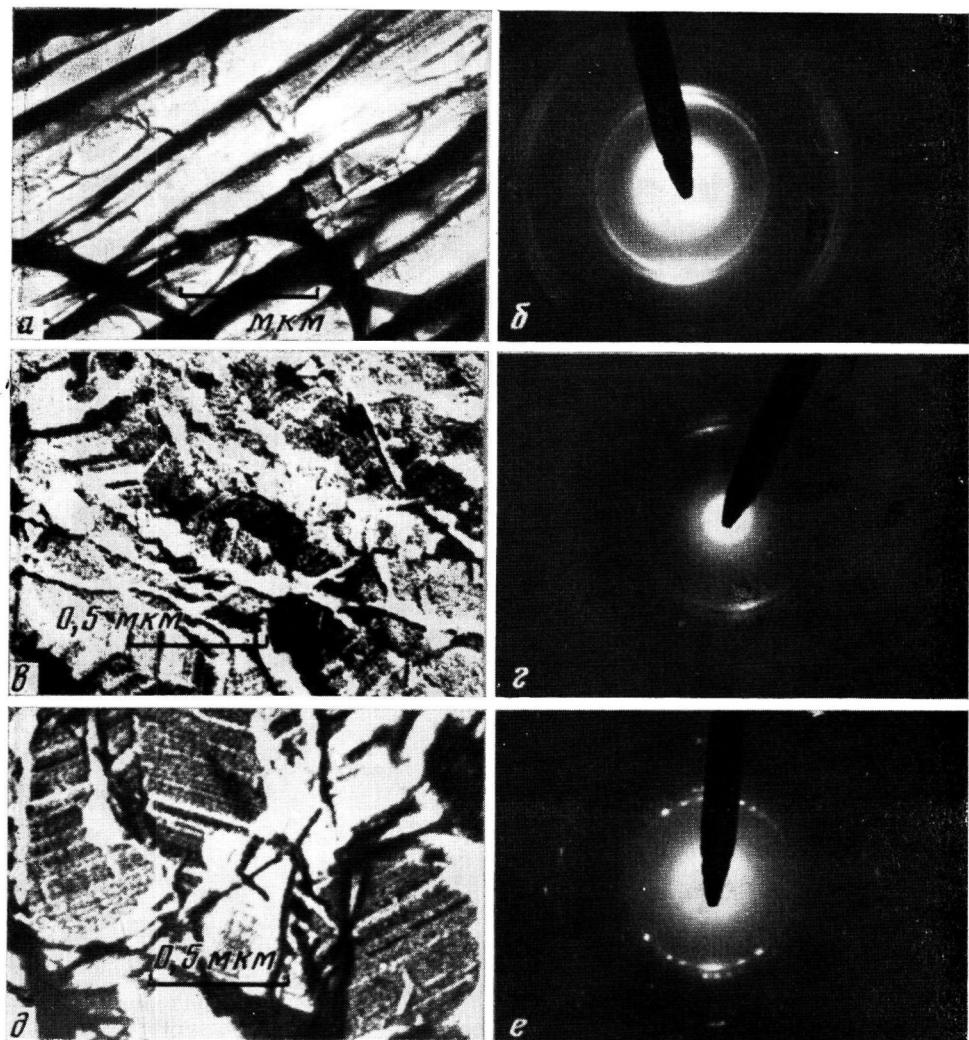


Рис. 2. Электронно-микроскопические (а, ε, δ) и электронно-дифракционные (б, ε, е) фотографии исходных ориентированных образцов (а, б) и образцов, отожженных под давлением при 275° в течение 2 (ε, ε) и 3120 мин. (δ, е)

нием в течение 2 мин. при 275° составлял 850 \AA , после отжига при той же температуре в течение 3120 мин.— 1930 \AA , т. е. увеличился более, чем в 2 раза.

Для того, чтобы проверить справедливость полученных результатов, были получены микродифракционные снимки с наиболее характерных образцов. На микродифракциях в большинстве случаев наблюдали два-три рефлекса, соответствующих ромбической фазе ПЭ. Межплоскостные расстояния для рефлексов (002), (200), (110) составляли $1,27$, $3,74$ и $4,12 \text{ \AA}$ соответственно. Небольшое количество рефлексов на электронограммах, вероятно, связано с двумя причинами. Во-первых, из-за плавления ПЭ под пучком электронов рефлексы слабой интенсивности не фиксируются на электронограммах, во-вторых, в случае больших кристаллитов рефлексы, соответствующие малым межплоскостным расстояниям (например, рефлекс 002), могут не попадать на сферу Эвальда.

На рис. 2, а, б представлены микродифракционный снимок и соответствующая микрофотография исходного ориентированного образца ПЭ. Электронно-микроскопический снимок показывает фибрillлярное строение образца, фибрillы направлены вдоль оси растяжения, границы между кристаллитами внутри фибрill не разрешаются. Ранее рентгенографически был измерен продольный размер кристаллитов исходного образца [4]. Он составил 260 — 300 \AA . Электронно-дифракционный снимок также показывает существование высокоориентированного ПЭ. На электронограмме видны три рефлекса (110), (200) и (002), представляющие собой узкие дужки, разделения рефлексов на отдельные точки не наблюдается, что свидетельствует о сравнительно небольшом размере кристаллитов (см. вклейку к стр. 313).

На рис. 2, в, г показаны микродифракционный снимок и соответствующая микрофотография структуры образцов после отжига под давлением при 275° в течение 2 мин. На микрофотографии видно кристаллитное строение образца с четко различимыми границами между кристаллитами. Ориентация кристаллитов заметно ухудшилась по сравнению с исходным образцом. Средний размер кристаллитов, согласно рис. 1, составил 850 \AA . Микродифракционный снимок также указывает на наличие заметной дезориентации кристаллитов. Дифракционные рефлексы на электронограмме состоят из большого количества мелких точек. Это подтверждает электронно-микроскопические данные об увеличении среднего продольного размера кристаллитов.

Отжиг под давлением при 275° в течение 3120 мин. приводит к образованию больших кристаллитов (рис. 2, д). Средний продольный размер кристаллитов, согласно рис. 1, составляет 1930 \AA . На микродифракционном снимке (рис. 2, е) наблюдали два рефлекса (110) и (200), состоящие из небольшого количества ярких точек. Рефлекс (002) на микродифракционном снимке зафиксировать не удалось. Однако тот факт, что рефлексы (110) и (200) состоят из точек, указывает на увеличение размеров кристаллитов в продольном направлении. Сравнение микродифракционных снимков образцов, отожженных под давлением при 275° в течение 2 и 3120 мин., показывает, что увеличение длительности отжига приводит к значительному возрастанию средних размеров кристаллитов в направлении молекулярных цепей. Микродифракционное исследование образцов ПЭ, отож-

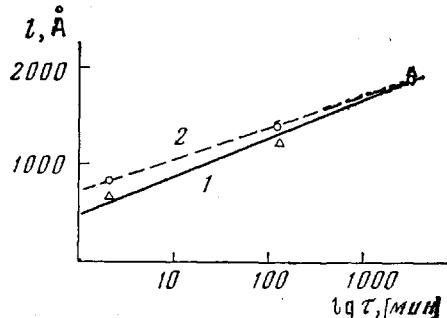


Рис. 1. Зависимость средних продольных размеров кристаллитов ПЭ от времени отжига при 264 (1) и 275° (2) под давлением

женных под давлением при 264° , также качественно подтвердило справедливость полученной на основании электронно-микроскопических данных зависимости среднего продольного размера кристаллитов от времени отжига при той же температуре.

Таким образом, электронно-микроскопические и электронно-дифракционные данные находятся в хорошем соответствии. Проведенное исследование показывает, что электронная микроскопия реплик низкотемпературных сколов надежно отражает внутреннюю структуру полимера, и полученные электронно-микроскопические данные могут быть использованы для описания рекристаллизационных процессов при отжиге под высоким давлением.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, А. П. Коробко, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., *B12*, 570, 1970.
2. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словозотова, Н. Ф. Бакеев, А. В. Крюков, В. А. Сокольский, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., *A14*, 2090, 1972.
3. D. C. Bassett, D. R. Carder, Philosophical Magazine, *28*, 513, 1973.
4. Ю. А. Зубов, А. Н. Озерин, Н. Ф. Бакеев, Н. М. Котов, В. И. Селихова, В. С. Ширец, Г. П. Белов, Докл. АН СССР, *217*, 1118, 1974.
5. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Ширец, А. Н. Озерин, Высокомолек. соед., *A16*, 1681, 1974.
6. Г. Шимель, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1972, стр. 179.
7. D. V. Rees, D. C. Bassett, J. Polymer Sci., *9*, A-2, 385, 1971.
8. B. Wunderlich, L. Mellilo, J. Macromolec. Sci., *B1*, 485, 1967.

УДК 541.64 : 547.458

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭТЕРИФИКАЦИИ ДЕКСТРАНА РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

В. П. Киселев, А. Д. Вирник, З. А. Роговин

Ранее в работах [1, 2] было показано, что декстрант, который является в настоящее время одним из широко применяемых полисахаридов [3], может находиться в аморфном и кристаллическом состояниях, причем в зависимости от условий кристаллизации возможно образование двух основных кристаллических модификаций (I и II), отличающихся межплоскостными расстояниями, температурами плавления, а также растворимостью в воде и формамиде. Фазовое состояние и различия в структуре указанных кристаллических модификаций декстрана могут оказывать существенное влияние на скорость и характер химических реакций, протекающих в гетерогенной среде. Изучению этого вопроса посвящена настоящая работа, в которой приведены результаты, полученные при сравнительном исследовании реакций этерификации в гетерогенной среде (ацетилирование, нитрование, сульфатирование) препаратов различных структурных модификаций декстрана *. Условия получения препаратов различных структурных модификаций декстрана приведены в таблице.

* Экспериментальная часть выполнена при участии Н. Р. Кильдеевой.