

комплекса взаимодействий в граничных слоях наполненного связующего на поверхности армирующей компоненты.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 303.
2. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A11, 724, 1969.
3. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. И. Ватаманюк, З. Л. Новицкий, Докл. АН СССР, 212, 925, 1973.
4. Ф. Г. Фабуляк, В кн. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 50.
5. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. В. Шифрин, С. А. Сусло, Авт. свид. 539921, 1975; Бюлл. изобретений, 1976, № 47.
6. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, С. А. Сусло, В. В. Шифрин, Полиэфирная композиция, Информационный листок № 76-0098/08-02, Киев, УкрНИИНТИ, 1976.
7. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Е. М. Шиндак, О. О. Кащурок, О. П. Новосад, Докл. АН УССР, серия Б, 1974, № 8, 720.

УДК 541.64:539.2

О МОЗАИЧНОМ СТРОЕНИИ ЛАМЕЛЛЕЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

Марихин В. А., Мясникова Л. П., Щетнев Ю. Ф.

До недавнего времени считали [1, 2], что единичные ламелли кристаллизующихся гибкоцепных полимеров (полиэтилена, полиоксиметилена, полипропилена и др.), выращенные как в виде монокристаллов из слабых растворов, так и полученные при кристаллизации из расплавов полимеров, неоднородны и состоят из четко выраженных микродоменов (блоков мозаики, микропаракристаллитов) с боковыми размерами в десятки-сотни Å. Эти выводы были сделаны как на основании анализа эффектов увеличения полуширины рентгеновских дифракционных максимумов от полимеров в области больших углов, так и при электронно-микроскопическом изучении единичных монокристаллов, высаженных на пленки-подложки.

Однако недавние рентгенодифракционные [3] и электронно-микроскопические [4] исследования монокристаллов показали, что единичные ламелли более совершенны, чем это предполагалось ранее. Авторы работ [3—5] считают, что выводы о микроблочном строении ламеллей были ошибочно сделаны на основании артефактных электронно-микроскопических снимков монокристаллов, подвергшихся коллапсу при высушивании. Эффект же увеличения полуширины рентгеновских максимумов может быть обусловлен либо геометрическими ограничениями для областей когерентного рассеяния в таких ламеллях, в которых цепи наклонены на значительные углы по отношению к их поверхности [3, 5], либо небольшим упругим изгибом ламеллярных пластинок [6].

С другой стороны, в работе [7] приведены аргументы, подтверждающие концепцию микропаракристаллического строения ламеллей полимеров, следовательно до настоящего времени эту проблему нельзя считать окончательно решенной. Выяснение же этого вопроса имеет большое как научное, так и практическое значение, поскольку во многих работах авторы проводят сопоставление реальных свойств полимеров, например механических [8, 9] с микродоменной структурой ламеллей. Поэтому продолжение исследований в этом направлении представляется весьма актуальным.

В данной работе было проведено электронно-микроскопическое исследование в низковольтном микроскопе строения единичных ламелей в условиях, исключающих коллапс пирамидальных монокристаллов.

Изучали единичные ламелли фракционированного линейного полиэтилена $M=67\,000$, выращенные из 0,01% раствора в ксиоле при 80° по методу кристаллизации на собственных зародышах [10]. Исследования проводили на электронном микроскопе типа ЭМ-11Н при ускоряющих напряжениях электронного пучка на объекте от 6,5 до 11 кв. Как известно [11], использование столь низких ускоряющих напряжений позволяет почти на порядок повысить контрастность изображения, так что

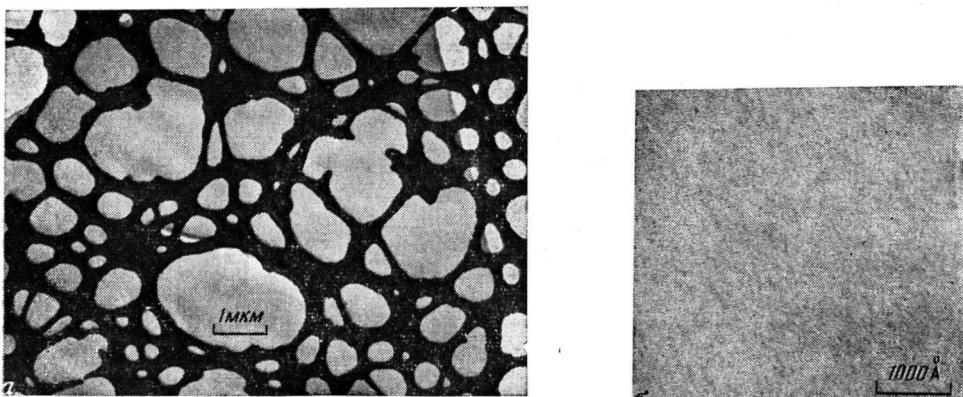


Рис. 1. Единичная ламелль полиэтилена на микросетке (а); тот же участок ламелли при большем увеличении (б)

представляется возможным проводить такие исследования полимерных материалов без применения каких-либо контрастирующих веществ. Кроме того, в работе были использованы специальные микросетки [12] с диаметром отверстий в несколько мкм, на которые, как на сито, можно было высадить монокристаллы из суспензии. В отличие от обычных пленок-подложек в этом случае удается избежать коллапса ламелей при высушивании. К тому же (что весьма существенно для низковольтной электронной микроскопии) отсутствие пленок-подложек, толщина которых сравнима с толщиной ламелей, также значительно повышает контраст изображения, и в этом случае становится уже возможным зарегистрировать разницу в толщинах соседних участков всего в 5–6 Å.

На рис. 1, а приведен типичный электронно-микроскопический снимок части единичной ламелли, лежащей на микросетке. Для предотвращения накопления электростатического заряда на поверхность ламелей напыляли очень тонкий 10 Å слой угля. На рис. 1, б при значительно большем увеличении представлен участок предыдущего снимка. Следует отметить, что при отборе электронно-микроскопических снимков обращали особое внимание на точность фокусировки и отсутствие астигматизма в объективной линзе.

На основании приведенных микроснимков можно сделать вывод, что при помощи электронной микроскопии в пределах разрешения 15–20 Å даже в наиболее оптимальных условиях для наблюдения, использованных в нашей работе, не удается обнаружить какую-либо гетерогенность в единичных ламеллях полиэтилена, выращенных из слабых растворов по методу авторов работы [10], — ламелли выглядят совершенно бесструктурными. Так как метод низковольтной микроскопии очень чувствителен к разницам в толщинах, можно также отметить, что поверхность складывания при данном способе выращивания монокристаллов весьма регулярная.

На рис. 2 приведен снимок бесструктурной платиново-кварцевой реплики [13] с монокристалла, также предварительно высаженного на микросетку (ускоряющее напряжение 80 кв). Для повышения контраста

изображения слой полимера с реплики удаляли обработкой в атмосфере активного кислорода [14]. Можно отметить, что поверхность ламелей и при таком методе исследования также выглядит бесструктурной.

С другой стороны, если исследовать монокристаллы, высаженные на обычные пленки-подложки (рис. 3), можно выделить раздробление ламел-

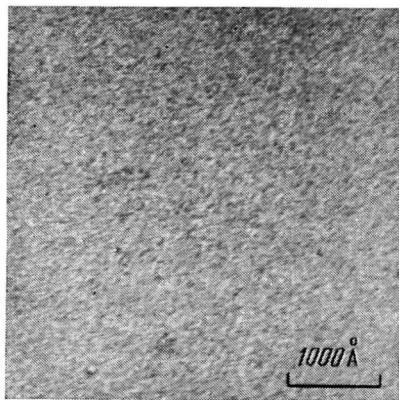


Рис. 2. Реплика с поверхности единичной ламелли полиэтилена

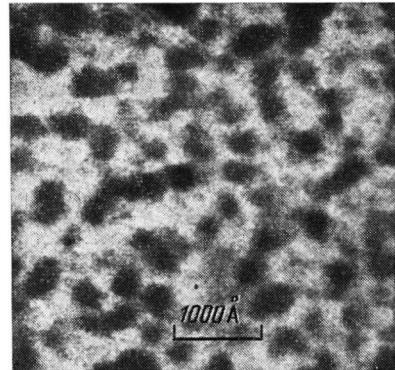


Рис. 3. Разбиение ламелей на микроблоки при коллапсе

лей на «микроблоки», которые в низковольтном микроскопе проявляются еще более четко, чем при ускоряющих напряжениях 80—100 кв.

Таким образом, нам представляется, что метод электронной микроскопии не позволяет выявить пока каких-либо микроблоков размером

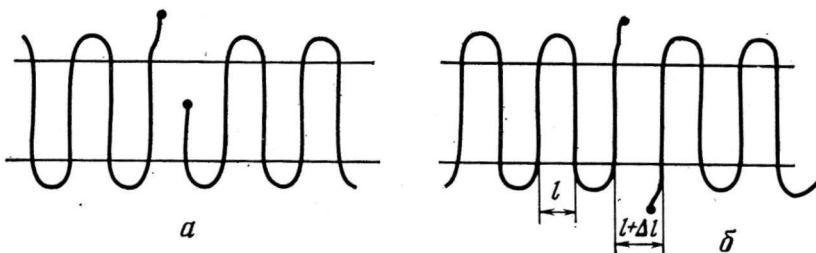


Рис. 4. Схема дефектов в кристаллической сердцевине ламелей: дислокации (а), небольшие изменения межмолекулярных расстояний (б)

в десятки и сотни Å в ламеллях, не подвергшихся механическим нарушениям при высушивании.

Естественно, что при электронно-микроскопическом исследовании ламелей на просвет при разрешении около 25 Å мы не можем зарегистрировать такие дефекты в кристаллической сердцевине, как дислокации (рис. 4, а) и небольшие изменения межмолекулярных расстояний (рис. 4, б), которые, в принципе, могут быть в области, где кончается складка одной цепи и начинается складка следующей цепи.

Хотя эти нарушения могут быть и весьма незначительными (до долей Å), они могут приводить к ограничению «области когерентного рассеяния», размер которой и определяется на основании дифракционных исследований. Однако нужно отметить, что данные по высокоразрешающей электронной дифракции [4] и по изучению картин муара в монокристаллах [15] свидетельствуют о том, что кристаллические области ламелей когерентны на расстояниях в несколько тысяч Å [4] и даже несколько мкм [15].

Пока, однако, остается невыясненным вопрос о том, не окажутся ли границы контакта между полимерными цепями (рис. 4) более «слабыми» местами, например при механическом воздействии на ламелли, и в какой мере раздробление на блоки при коллапсе может дать какую-либо дополнительную информацию об устройстве ламеллярных кристаллов.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
24 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. X. Джейл*, Полимерные монокристаллы, под ред. С. Я. Френкеля, «Химия», 1968, стр. 552.
2. *B. Вундерлих*, Физика макромолекул, «Мир», 1976, стр. 624.
3. *I. R. Harrison, J. Runt*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 317, 1976.
4. *E. L. Thomas, S. L. Sass, E. J. Kramer*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1015, 1974.
5. *I. R. Harrison, A. Keller, D. M. Sadler, E. L. Thomas*, Polymer, 17, 736, 1976.
6. *J. R. White*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 16, 387, 1978.
7. *J. Haase, H. Hosemann, H. Cačkovič*, Polymer, 18, 743, 1977.
8. *T. Kajiyama, M. Takayanagi*, J. Macromolec. Sci., B10, 131, 1974.
9. *A. Peterlin*, J. Mater. Sci., 6, 480, 1971.
10. *D. J. Blundell, A. Keller, A. J. Kovacs*, J. Polymer Sci., B4, 481, 1966.
11. *В. Н. Верцинер, Ю. Ф. Щеглев*, Изв. АН СССР, серия физич., 41, 860, 1977.
12. *В. А. Марихин, Л. П. Мясникова*, Цитология, 12, 409, 1970.
13. *В. А. Марихин*, Заводск. лаб., 29, 973, 1963.
14. *В. А. Марихин, Л. П. Мясникова*, Приборы и техника эксперимента, 1970, 6, 196.
15. *E. W. Fischer, R. Lorenz*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 97, 1963.

УДК 541.64:532.72:546.21

ДИФФУЗИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ НА МЕМБРАНЕ ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Осипов О. А., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.

Диффузионное обогащение воздуха кислородом при помощи полимерных мембран уже более полувека привлекает внимание исследователей [1, 2]. Среди большого числа изученных полимерных материалов определены полимеры, отличающиеся высокой проницаемостью и селективностью в отношении пары кислород — азот, такие, как полидиметилсилоксан (ПДМС) [3], полифениленоксид (ПФО) [4], поливенилтриметилсилан (ПВТМС) [5] и др.

Обоснованность необходимости создания мембранных процессов газоразделения определяется рядом их преимуществ перед другими способами фракционирования газовых смесей, заключающихся в меньших затратах на единицу извлекаемого продукта, в снижении металлоемкости, в простоте и мобильности эксплуатации газоразделительных устройств и др.

Для создания технически и экономически эффективного мембранных процесса обогащения воздуха кислородом необходимо использование мембранны, сочетающей высокую производительность с достаточно высокой селективностью. Последнее свойство определяет степень концентрации кислорода в профильтровавшем потоке воздуха. При этом мембрана должна характеризоваться стабильностью и длительностью работы в условиях эксплуатации, а также иметь приемлемую стоимость.

Стерн [6] высказал предположение, что несмотря на то, что силиконовый каучук ПДМС имеет наибольший коэффициент проницаемости по O_2 и N_2 среди известных полимерных материалов, на его основе не может быть создан конкурентный криогенному процессу мембранный способ обогащения воздуха кислородом даже в том случае, если использовать