

**ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ
ИЗОБРАЖЕНИЙ РЕПЛИК, СНЯТЫХ С ПОВЕРХНОСТИ
ПОЛИМЕРОВ**

Яхнин Е. Д., Дембовская Ю. В., Туркина Е. С.

Известен широко распространенный морфологический тип электронно-микроскопических изображений полимеров, характеризующихся выраженной полосатостью или складчатостью и наблюдавшихся многими исследователями при использовании различных методов препарирования образцов для электронной микроскопии [1–4]. Некоторые исследователи [1, 2] трактуют складчатость или полосатость как характерную особенность определенного типа структур полимеров, другие [5, 6] относят их к артефактам.

При исследовании структурных изменений поверхности ПЭ в коронном разряде мы обнаружили на углеродных репликах зоны выраженной складчатости (рисунок). Морфологически эта складчатость довольно хорошо повторяла картину, наблюдавшуюся ранее [2–4]. Особенностью этих зон является наличие четкой границы с остальной частью системы, отдельная зона напоминала круглую жидкую каплю, поверхность которой аналогично поверхности высохшей краски по каким-то причинам слегка сморщилась. Существенно, что складчатость наблюдали в виде чередующихся светлых и очень темных (черных) полос. Образование наиболее оптически плотных черных мест складок затруднительно объяснить соответствующим утолщением реплик. Элементы реплик, совершенно непрозрачные для электронов, как правило, соответствуют каким-либо включениям (реплика с извлечением) и при просмотре объектов из органических веществ характеризуются толщиной более 0,1 мкм [7].

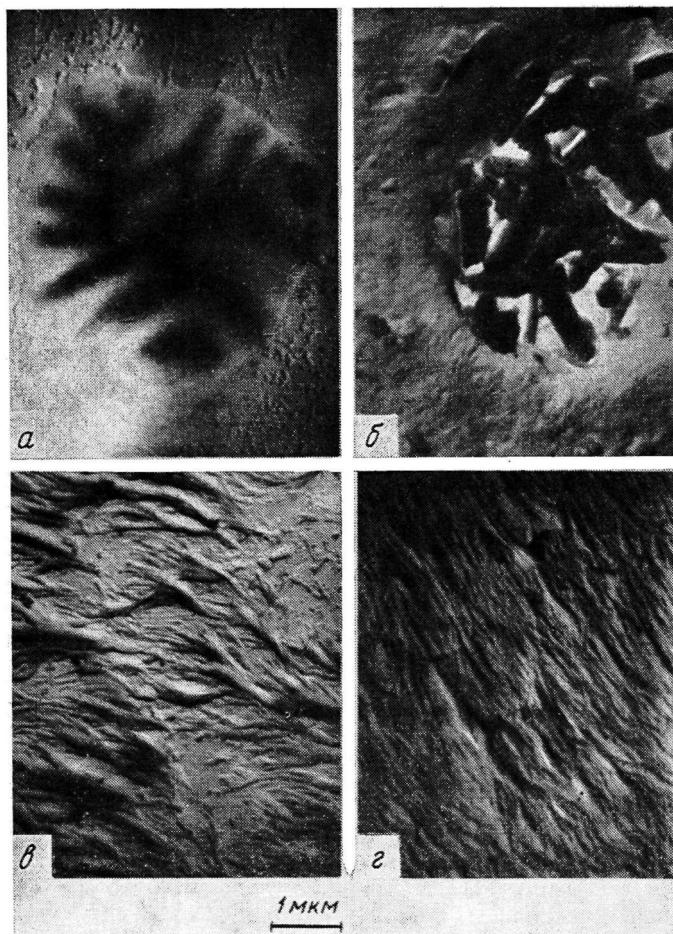
В ряде работ [8–10] показано, что воздействие на парафинообразные вещества, в том числе и на ПЭ, излучения высокой энергии и коронного разряда сопровождается выделением низкомолекулярных веществ. В наших опытах эти вещества переходили на кристалл KRS при контакте с ним обработанной полиэтиленовой пленки в ИК-спектрометре. Эти вещества можно было удалить с поверхности кристалла и поверхности ПЭ четыреххлористым углеродом: после промывки образца реплика воспроизводила структуру исходного ПЭ (рисунок 6, г). Тангенс угла механических потерь в поверхностном слое ПЭ в результате его обработки в электрическом разряде, определенный по методу Мандельштама — Хайкина, возрастает до 15–16 единиц, что характерно для веществ с невысокой вязкостью [11].

Все это свидетельствует о вероятности образования на поверхности полимера и на поверхности реплики в момент ее отделения от объекта значительного количества жидкогообразного вещества и последующей его трансформации аналогично капле краски.

Возможность и даже обязательность такого перехода жидкогообразной фазы с одной поверхности на другую при условии достаточной скорости W раздвижения этих поверхностей была показана ранее [12]. Условия перехода записываются в виде соотношения

$$Y = \frac{W\eta}{\sigma} L > 1 \text{ или } W > \frac{\sigma}{\eta L},$$

где σ — поверхностное натяжение, η — вязкость жидкой фазы; $L = a/2k$ — отношение ширины прослойки a к удвоенному расстоянию k между раздвигаемыми поверхностями. В данном случае при первоначальной



Микроструктура поверхности ПЭ: *а* – зона выраженной складчатости; *б* – образование кристаллов в зоне; *в* – до обработки в коронном разряде; *г* – после промывки в четыреххлористом углероде

толщине жидкого слоя $h \approx 0,2$ мкм¹, ширине 5 мкм и предположении о «маслоподобности» этой жидкости соответственно ее вязкости и поверхностном напряжении, приблизительно равным 50 П и 50 дин/см, мы получаем

$$\frac{\sigma 2h}{\eta a} = \frac{50 \cdot 2 \cdot 0,2}{50 \cdot 5} = 0,08 \text{ см/с}$$

Реплику отделяют от объекта со скоростью, приблизительно равной 1 см/с. Таким образом условие перехода удовлетворено и на реплику, в соответствии с работой [12], переходит половина жидкой капли.

Дальнейшие наблюдения подтвердили это предположение. Спустя месяц после препарирования (приготовления реплик) во всех зонах со складчатой морфологией на тех же репликах наблюдали появление хорошо оформленных кристалликов (рисунок, *б*) при сохранении округлой формы

¹ Это значение выбрано с учетом предельной толщины слоя органического вещества, прозрачного для электронного пучка в микроскопах с ускоряющим напряжением 50–100 кВ (при отделении реплики от объекта на ней остается слой толщиной $\approx 0,1$ мкм).

и площади этих зон, что вероятнее всего связано с кристаллизацией растворенных в этой жидкости низкомолекулярных веществ.

Существенно, что полного испарения жидкогообразного вещества не происходит. По-видимому, в состав этого образования входят достаточно высокомолекулярные олигомерные компоненты.

Таким образом, обнаруженные нами морфологические элементы в виде капель и кристалликов, являются вторичными образованиями и никак не связаны с истинной структурой поверхности полимера. Они, однако, реально присутствуют на поверхности полимера, являясь продуктами его разложения под действием электрических разрядов, и оказывают определенное влияние на его поверхностные свойства.

Представленные наблюдения указывают на необходимость особой осторожности при интерпретации морфологических особенностей структуры полимеров и других веществ по электронно-микроскопическим снимкам, полученным с использованием реплик. По-видимому, во всех случаях следует проверять возможность отнесения наблюдавшихся морфологических особенностей на репликах исследуемой поверхности к реально существующей структуре путем промывки реплик в специально подобранных растворителях, что ранее отмечалось также и другими исследователями [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Журавлева В. Г., Берестнева З. Я. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, с. 1089.
2. Калашникова В. Г., Каждан М. В., Берестнева З. Я., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 5, с. 906.
3. Богуславский Д. Б., Левит Г. М., Богуславская К. В., Бородушкина Х. Н., Уварова С. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2560.
4. Семененко Э. И., Иванов А. И., Маркелов М. А., Доброва Н. Б., Смурова Е. В., Ильина М. Б., Перимов Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т 19, № 6, с. 1336.
5. Чалых А. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М: ИФХ АН СССР, 1975, с. 360.
6. Петрова И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М: ИФХ АН СССР, 1973, с. 146.
7. Одри М. Глоэра. Практические методы в электронной микроскопии. Л.: Машиностроение, 1980, с. 10.
8. Багиров М. А., Малин В. П., Аббасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, Баку: Элм, 1975, с. 60.
9. Ungar G., Grubbt D. T., Keller A. Polymer, 1980, v. 21, N 11, p. 1284.
10. Peterman Y., Gleiter H. Kolloid-Z und Z. für Polymer, 1973, B. 251, N 11, S. 850.
11. Лаврентьев В. В., Садов Б. Д. В кн.: Структура и функция биологических мембран, М.: 1971, с. 282.
12. Яхнин Е. Д., Чадов А. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 6, с. 1446.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт комплексных проблем
полиграфии

Поступила в редакцию
25.V.1982

УДК 541.64 : 539.3

ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Казанцева В. В., Кудрявцев Ю. П., Аскадский А. А.,

Сладков А. М., Слонимский Г. Л.

Исследование ползучести полимеров в жидких средах посвящено много работ [1, 2]. Известно, что в жидких средах многие полимеры имеют гораздо большую ползучесть, чем на воздухе.

Особенно актуально исследование ползучести в средах для полимеров медицинского назначения. Полимеры, используемые для имплантации в живом организме, подвергаются одновременному действию как агрессив-