

УДК 541.7 : 541.64

**СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ПОЛИМЕРОВ МИКРОДИФРАКЦИОННЫМ  
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ***Бабчи́нцeв Т. М., Казарян Л. Г.*

Рассмотрены достижения метода электронной микродифракции в исследовании кристаллической структуры органических полимеров с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Проанализированы достоинства и недостатки метода. Показано, что дифракционные исследования полимеров в просвечивающем электронном микроскопе не только дополняют рентгеновские данные, но и в ряде случаев предоставляют уникальные возможности для проведения структурного анализа. Рассмотрен прикладной аспект структурных исследований полимеров. Описаны методики приготовления образцов и способы защиты полимерного объекта от воздействия радиационного облучения.

Библиография — 122 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1874
II. Информативность и корректность результатов структурного исследования полимеров методом электронной микродифракции	1875
III. Успехи и перспективы применения метода микродифракции для определения кристаллической структуры органических полимеров	1878
IV. Практическая значимость результатов структурных исследований полимеров	1883
V. Современные решения экспериментальных проблем применения метода электронной микродифракции к исследованию полимерных соединений	1885

## I. ВВЕДЕНИЕ

Современная электронная микроскопия (ЭМ) обладает огромным научным потенциалом, предоставляя большие возможности для исследования микроструктуры и состава веществ и материалов [1]. На высоковольтных приборах может быть достигнута визуализация структурного мотива кристалла на уровне деталей атомного строения. До высокого совершенства доведена методика регистрации дифракции электронов от избранной области — электронной микродифракции (ЭМД), несущей информацию о кристаллической структуре. Результаты ЭМ дополняются использованием спектрально-аналитических устройств (анализ энергетических потерь электронов, дисперсии энергии, эмиссии — рентгеновской, Оже и др.); регистрируются все элементы от натрия до урана. Электронная микроскопия начинает использоваться и в области кристаллохимических исследований полимеров, которые являются труднодоступными объектами для ЭМ в силу нестойкости к радиационным повреждениям под электронным пучком.

Практически в настоящее время для решения структурных задач в области полимерной химии при использовании просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) реализуется возможность одновременной регистрации картины ЭМД и изображения соответствующего участка объекта в режиме светлого и темного полей. Количественный анализ данных позволяет определить структуру кристаллической области полимера, включая конформацию цепи с координатами атомов и упаковку макромолекул. При использовании данных по интенсивности рефлексов электронограммы возникают проблемы как экспериментального, так и расчетно-теоретического характера. В отношении экспериментальной техники стоит вопрос о разработке стандартных методик приготовления образцов, не вносящих в исследование артефактов и пригодных для по-

лучения высокоинформативной электронограммы. Сюда же включают проблемы защиты объекта от радиационных повреждений, повышения качества картины ЭМД, точности измерений и т. д. К проблемам другого рода относится вопрос об обоснованности применения кинематического приближения к расчету структурных амплитуд дифракции, разработка методов определения конформации цепи и др. Эти вопросы рассматриваются в настоящем обзоре, целью которого является обсуждение возможностей и успехов метода ЭМД в области структурных исследований органических полимеров.

## **II. ИНФОРМАТИВНОСТЬ И КОРРЕКТНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ СТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОДИФРАКЦИИ**

Теоретические основы дифракции электронов изложены в монографиях Пинскера [2], Вайнштейна [3], Коули [4] и др. В применении к ПЭМ теория и практика использования метода ЭМД рассмотрены в ряде монографий и руководств советских и зарубежных авторов [5–12]. Однако в них почти не уделяется внимания исследованию полимеров, и только обзор [5], опубликованный в 1964 г., целиком посвящен этому вопросу. Конкретный материал, характеризующий вклад метода ЭМД в структурные исследования полимерных соединений к началу 80-х годов, изложен в докладе симпозиума Американского Химического общества [13].

Следует отметить, что в применении к полимерам метод электронографии является относительно новым, развивавшимся «по следам» рентгенографии; поэтому, исходя из задач обзора, целесообразно вкратце рассмотреть общие положения, характеризующие сходство и различия электронной и рентгеновской дифракции.

Информативность картины дифракции электронов определяется прежде всего тем, что (как и в случае рентгеновского излучения) она позволяет воссоздать молекулярное и атомное строение вещества с помощью расчетов, основанных на представлении об обратном пространстве кристалла. Оценивая возможности электронно-дифракционного метода, следует подчеркнуть, что электронный микроскоп имеет несомненные преимущества перед электронографом, позволяя сочетать анализ картины дифракции с визуальным исследованием микроструктуры соответствующего участка объекта. В особенности это эффективно в случае прямого разрешения кристаллической решетки.

При микродифракционном режиме работы просвечивающего электронного микроскопа получают электронограммы трех основных типов в зависимости от фазового состояния полимера: кольцевые — от поликристаллических образцов, точечные или дуговые — от монокристаллических и текстур-электронограммы — от аксиально растянутых пленок и волокон.

Электронограмма первого типа свидетельствует о кристаллизации полимера и позволяет охарактеризовать структуру кристаллической области набором межплоскостных расстояний. Электронограмма монокристалла представляет собой одно из плоских сечений обратной решетки; для полного отображения обратной решетки с целью определения геометрии элементарной ячейки необходимо получить серию дифракционных картин при различной ориентации образца относительно падающего луча. Текстур-электронограмма с дуговыми рефlekсами по экватору и слоевым линиям образуется, когда падающий луч направлен перпендикулярно оси растяжения образца, и отображает всю или почти всю обратную решетку, давая возможность рассчитать кристаллографические параметры и период идентичности макромолекулы.

В результате первого этапа микродифракционного исследования получают такие структурные характеристики, как пространственная группа, параметры элементарной ячейки, ее объем и плотность, число мономерных звеньев, число цепей в ячейке. Далее, определение интенсивно-

стей рефлексов и расчет экспериментальных структурных амплитуд дифракции дает информацию для определения конформации цепи и координат атомов, а также молекулярной упаковки, на основании математических приемов, широко развитых ранее применительно к рентгенографии. Оба дифракционных метода сходны как по природе физических процессов, так и по методологии обработки экспериментальных данных, хотя и имеют достоинства и ограничения, обусловленные особенностями излучения и экспериментальной техники.

Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов в то время, как рассеяние электронов происходит под действием потенциала, создаваемого ядрами атомов и их электронными оболочками. Преимущества ЭД связаны главным образом с значительно меньшей длиной волны электронов, которая зависит от ускоряющего напряжения:

$$\lambda = h / (2meV)^{1/2} = 12,225 / V^{1/2}$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $m$  — масса электрона,  $V$  — ускоряющее напряжение,  $e$  — заряд электрона. Нерелятивистская длина волны электронов при ускоряющем напряжении, например, 100 кВ или 1 МВ составляет 0,037 и 0,0087 Å соответственно, в то время как длина волны рентгеновского излучения равна 1,54 Å (медный анод,  $K_{\alpha}$ -линия). В настоящее время разработаны высоковольтные микроскопы с ускоряющим напряжением от 500 до 3000 кВ, которые обладают целым рядом уникальных возможностей, в частности, позволяют довести разрешение на изображении (которое зависит от длины волны) до атомно-молекулярного уровня.

В связи со значительным понижением длины волны, с одной стороны, резко расширяется область обратного пространства кристалла, регистрируемая методом ЭМД, с другой — повышается энергия взаимодействия излучения с веществом. Особенности рассеяния электронов при прохождении через объект приводят к тому, что дифракционная картина содержит значительно больше рефлексов, а интенсивность их в  $10^6$ — $10^8$  раз выше, чем при рассеянии рентгеновских лучей. Так, например, структурный анализ методом ЭД позволяет определять положение атомов водорода, поскольку отношение их структурных амплитуд к амплитудам атома углерода значительно выше, чем при рентгеновской дифракции.

Кроме указанных принципиальных, имеются и препаративные преимущества, а именно, электронно-микроскопический метод позволяет исследовать микро-монокристаллы полимера, в то время как рентгенографический метод оперирует в основном с макро-образцами в ориентированном кристаллическом состоянии; поэтому для кристаллических полимеров, не способных к ориентационной вытяжке, метод ЭМД предоставляет уникальную возможность структурного исследования. В том случае, когда полимер может быть получен в виде ориентированного кристаллического образца, возможность получения электронограммы монокристалла наряду с текстур-электронограммой и текстур-рентгенограммой тоже весьма важна, так как позволяет преодолеть ряд недостатков, снижающих информативность экспериментальных данных от текстуры [14]. К недостаткам дифракционной картины аксиальной текстуры относится малое число брэгговских максимумов и их относительно низкая интенсивность, что особенно отрицательно сказывается на рефлексах, требующих высокого разрешения; к тому же наблюдается частичная потеря рефлексов за счет их перекрывания и исчезновения в диффузном фоне рассеяния от аморфных областей образца.

Электронограммы от монокристаллов свободны от перечисленных выше ограничений. Они регистрируют значительно больше рефлексов в базисной плоскости при их более высокой интенсивности, что повышает информативность дифракционных данных, в частности, позволяет уточнить характер систематических погасаний [13]. Так например, при исследовании поли(триметилентерефталата) показано [15], что рентгенограмма волокна имеет 5—10 экваториальных рефлексов с индексами

$hk0$ , в то время как электронограмма от монокристалла содержит по крайней мере в пять раз больше отражений, принадлежащих базисной плоскости, по которым точно определена пространственная группа и параметры элементарной ячейки.

Что касается сопоставления картин рентгеновской и электронной дифракции от аксиальной текстуры, то, хотя оба метода предоставляют аналогичную информацию, однако более высокая интенсивность рефлексов на дальних слоевых линиях текстур-электронограммы дает возможность более точно определять период идентичности макромолекулы [16]. Следует отметить, что преимущества текстур-электронограмм выяснились уже на ранней стадии развития электронографии и были продемонстрированы в работе [17] по исследованию структуры целлюлозы.

Недостатки метода ЭМД обусловлены прежде всего тем, что электронно-микроскопическое оборудование значительно сложнее рентгеновского и предъявляет более серьезные требования к техническому состоянию микроскопа, правильности фокусировки линзы объектива, качественной калибровке постоянной прибора и др. Кроме того, возрастает вероятность погрешности вследствие радиационных воздействий на микро-образец. Так например, при исследовании структуры поли(трифторэтилена) установлено [18], что повреждение образца при облучении приводит к завышению параметров элементарной ячейки по сравнению с рентгеновскими данными. Авторы специальных руководств по практической электронной микроскопии приходят к однозначному выводу, что точность измерений по электронограммам при максимально возможном предотвращении погрешностей составляет не менее 0,1% от измеряемой величины межплоскостных расстояний. Одним из наиболее важных факторов повышения точности является калибровка каждой электронограммы путем вакуумного напыления тест-объекта (TiCl, Au, Al) на электронно-микроскопическую сетку — держатель.

При проведении структурного анализа по данным электронографии возникает фундаментальная проблема учета зависимости интенсивности рефлексов от структурных амплитуд [3, 4, 8]. Соответствующие расчеты в рентгенографии проводятся по так называемой кинематической теории рассеяния волн кристаллами. Эта теория предполагает, что под действием первичного луча каждый атом становится источником вторичных сферических волн, амплитуда которых намного меньше амплитуды исходной волны. Процесс рассеяния не сопровождается изменением длины волны, повторное рассеяние уже рассеянных волн отсутствует или им можно пренебречь. Вторичные волны, распространяясь во все стороны с фазовыми соотношениями, обусловленными геометрией взаимного расположения рассеивающих центров, интерферируют между собой, определяя общую интенсивность рефлексов. Однако поскольку в отличие от рентгеновских лучей электроны сильно взаимодействуют с веществом, применение кинематической теории ограничивается условиями малой толщины кристалла (100—150 Å) и отсутствием его изгиба на подложке. В противном случае на интенсивность дифракционных максимумов может оказать влияние динамическое рассеяние, т. е. многократное рассеяние уже рассеянных электронов.

Двухволновое приближение динамической теории предполагает, что в кристалле взаимодействуют только две волны — первичная и дифрагированная. Многоволновая теория учитывает как многократное взаимодействие дифрагированных волн, так и конечные размеры объекта, различные энергетические потери и т. д. Роль динамического рассеяния повышается, если в молекуле имеются тяжелые атомы, а также при увеличении ускоряющего напряжения. Вопросами влияния динамического рассеяния на структурные амплитуды дифракции занимались Коули [19], Гудман и Мудди [20], а также авторы работ [21—23]. Последние на примере анализа дифракции от тонких недеформированных кристаллов парафинов показали, что кинематическая теория рассеяния может быть принята как подходящее приближение при расчете атомной структуры, однако в каждом конкретном случае необходима проверка влия-

ния динамического рассеяния для завершения исследования и получения разумных соответствий между экспериментальными и расчетными структурными амплитудами.

### III. УСПЕХИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА МИКРОДИФРАКЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Первые работы по изучению полимеров методом дифракции электронов были выполнены советскими авторами на электронографе в начале 50-х годов [24—28]. В течение десятилетия исследования в этой области достигли уровня структурного анализа. К наиболее прецизионным работам относится определение структуры синтетического полипептида — поли( $\gamma$ -метил-*L*-глутамата) [29] и уточнение координат атомов (включая водород) в макромолекуле поли(этилентерефталата) [30]. Несомненно, что исследования такого уровня подготовили почву для развития количественного микродифракционного метода.

Систематические исследования органических полимерных соединений методом ПЭМ начинались в конце 50-х годов, и уже в первых классических работах Тилла [31], Келлера [32] и Фишера [33] в них использовалась возможность микродифракционных наблюдений. Результаты, полученные методом ЭМД, сыграли важную роль в создании представлений об особенностях кристаллизации макромолекул [34—36], причем гипотеза о складывании полимерных цепей была высказана на основании картины электронной дифракции от тонкой пленки гутаперчи задолго до начала систематических исследований кристаллизации полимеров [37]. Однако задача применения ЭМД для проведения структурного анализа полимеров была поставлена и решена только в 1974 г., когда Клэффи с сотр. показали возможность использования интенсивностей рефлексов электронограммы от монокристалла на примере изучения поли[3,3-*бис*(хлорметил)оксациклобутана] [38]. Авторам удалось подтвердить рентгеновские данные по геометрии ячейки, уточнить пространственную группу, определить координаты атомов и конформацию боковых групп.

Одно из важнейших результатов работы [38] — доказательство применимости кинематического приближения для расчета структурных амплитуд дифракции. Эта работа оказала влияние на общий уровень электронномикроскопических исследований полимеров и открыла пути использования ПЭМ в качестве метода структурного анализа. Со времени опубликования работы [38] прошло более десяти лет, однако следует констатировать, что развитие исследований в этом направлении идет относительно медленным темпом, очевидно, в связи с экспериментальными трудностями подготовки объектов и получения достаточно качественных и информативных электронограмм; поэтому к настоящему времени основная часть определений структуры полимеров выполнена рентгеновским методом. В то же время в последние годы имеются и несомненные успехи в области использования ЭМД.

Достижения метода ЭМД можно проанализировать с помощью таблицы, в которой представлены наиболее прецизионные работы, демонстрирующие уровень современных исследований и характерный круг объектов. Включенные в таблицу публикации можно разделить на две группы — выполненные без учета интенсивностей рефлексов электронограммы для соединений (I)—(VIII) и с их использованием с целью проведения полного структурного анализа (IX)—(XXI).

В исследованиях первой группы определены пространственная группа, параметры элементарной ячейки, элементы упаковки, а для соединений (II)—(IV), (V), (VIII) сделано обоснованное предположение о конформации цепи. Ценность такого рода работ заключается прежде всего в том, что структура изученных соединений не может быть исследована при помощи рентгенографии, поскольку для них невозможно получить ни ориентированные образцы, ни достаточно большие кристал-

**Кристаллическая структура полимеров по данным электронной микродифракции**

Номер	Полимер	Параметры элементарной ячейки	Конформация цепи	R-фактор	Ссылки
(I)	Поли( <i>n</i> -оксифенил-м-карборанил)	Ромбическая; $a = 11,40$ , $b = 7,70$ , $c = 18,0$ ; $\rho_K = 1,29$ , $\rho_A = 1,17$ ; $z = 4$ , $n = 2$	—	—	[39]
(II)	Поли(дипропилсилоксан)	Тетрагональная; $P4_3$ , $a =$ $= 9,52$ , $b = 9,40$ ; $\rho_K =$ $= 1,015$ ; $z = 4$ , $n = 1$	$H(4/1)$	—	[40]
(III)	Поли[дифенил(фенил- <i>n</i> -толил)силоксан]	Ромбическая; $a = 21,06$ , $b = 10,53$ , $c = 10,36$ ; $\rho_K = 1,17$ ; $z = 8$ , $n = 2$	$H(4/1)$	—	[41]
(IV)	Поли(фенил- <i>n</i> -толил-силоксан)	Ромбическая; $a = 21,0$ , $b = 10,86$ , $c = 9,97$ ; $\rho_K = 1,24$ ; $z = 8$ , $n = 2$	$H(4/1)$	—	[41]
(V)	Поли(винилиденфторид), $\gamma$ -форма	Моноклинная; $a = 4,96$ , $b = 9,67$ , $c = 9,20$ ; $\gamma = 93^\circ$	$P(T_3GT_3\bar{G})$	—	[42]
(VI)	Поли( <i>бис</i> -трифторэтоксифосфазен)	Моноклинная; $a = 10,03$ , $b = 9,37$ , $c = 4,86$ ; $\gamma = 91^\circ$	—	—	[43]
(VII)	Поли( <i>бис</i> -феноксифосфазен)	Моноклинная; $a = 16,6$ , $b = 13,8$ , $c = 4,91$ ; $\gamma = 83^\circ$	—	—	[43]
(VIII)	Поли( <i>n</i> -оксibenзоилат)	Ромбическая; $P2_12_1$ или $P22_1$ , $a = 7,62$ , $b =$ $= 5,70$ , $c = 12,56$ ; $\rho_K = 1,46$ ; $z = 4$ , $n = 2$	$P(2/1)$	—	[44, 45]
(IX)	Поли[3,3- <i>бис</i> (хлорметил)оксациклубутан], $\alpha$ -форма	Ромбическая; $Pna2_1$ , $a =$ $= 17,85$ , $b = 8,15$ , $c = 4,78$ ; $z = 4$ , $n = 4$	$Z(TT)$	0,247; $N = 20$	[38]
(X)	Поли(этиленсульфид)	Ромбическая; $a = 8,508$ , $b = 4,93$ , $c = 6,686$ ; $z = 4$ , $n = 2$	$P$	0,33; $N = 20$	[14]
(XI)	Триацетат целлюлозы	Ромбическая; $P2_12_12_1$ , $a =$ $= 24,68$ , $b = 11,52$ , $c = 10,54$ ; $z = 8$ , $n = 4$	$H(2/1)$	0,26; $N = 40$	[48]
(XII)	Поли(триметилентерефталат)	Триклинная; $a = 4,637$ , $b = 6,266$ , $c = 18,64$ ; $\alpha = 98,4^\circ$ , $\beta = 93,0^\circ$ , $\gamma = 111,1^\circ$ , $\rho_K = 1,138$ , $z = 2$ , $n = 1$	$P(TGGT)$	0,255; $N = 25$	[15]
(XIII)	Поли( $\beta$ -оксibутироил)	Ромбическая; $P2_12_12_1$ , $a = 5,76$ , $b = 13,2$ , $c = 5,96$ ; $z = 2$ , $n = 2$	$H(2/1)$	0,33; $N = 28$	[49]
(XIV)	Поли(гексаметилентерефталат), форма I	Триклинная; $P\bar{1}$ , $a =$ $= 5,217$ , $b = 5,284$ , $c = 15,738$ ; $\alpha = 12,94^\circ$ , $\beta = 9,76^\circ$ , $\gamma = 95,6^\circ$ , $z = 1$ , $n = 1$	$P$	0,172; $N = 19$	[13, 50, 51]
(XV)	Поли(гексаметилентерефталат) форма II	Триклинная; $a = 5,217$ , $b = 10,568$ ; $c = 15,738$ ; $\alpha = 129,4^\circ$ , $\beta = 97,6^\circ$ , $\gamma = 95^\circ$ , $\rho_K = 1,278$ ; $z = 2$ , $n = 2$	$P$	0,161; $N = 19$ и 0,196; $N = 24$	[50, 51]
(XVI)	Поли(гексаметилентерефталат), форма III	Моноклинная; $a = 9,10$ , $b = 17,56$ , $c = 15,74$ ; $\alpha = 127^\circ$ ; $z = 6$ , $n = 6$	$P$	—	[50, 51]
(XVII)	<i>транс</i> -Полиацетилен	Ромбическая; $Pna$ , $a =$ $= 7,32$ , $b = 4,24$ ; $c =$ $= 15,74$ ; $\rho_K = 1,13$ ; $z = 4$ , $n = 2$	$Z(2/\bar{1})$	0,24; $N = 23$	[52]
(XVIII)	Поли( <i>n</i> -ксилилен), $\beta$ -форма	Тригональная; $P3$ , $a =$ $= 20,53$ , $c = 6,55$ ; $\gamma = 120^\circ$ ; $\rho_K = 1,58$ ; $z = 16$ , $n = 16$	$P$	0,21; $N = 25$	[53, 54]
(XIX)	Поли(2,4- <i>транс</i> -циклогександиилдиметиленисукцинат)	Моноклинная; $P2_1n$ , $a =$ $= 6,486$ , $b = 9,482$ , $c = 13,51$ ; $\beta = 45,9^\circ$ ; $\rho_K = 1,259$ ; $z = 2$ , $n = 2$	$P(GGTT)$	0,199; $N = 87$	[55, 56]

Таблица (продолжение)

Номер	Полимер	Параметры элементарной ячейки	Конформация цепи	R-фактор	Ссылки
(XX)	Поли(1,11-додекадин), макромономер	Моноклинная; $P2_1/n$ , $a = 13,25$ , $b = 14,15$ , $c = 7,63$ ; $\beta = 118,5^\circ$ ; $z = 2$ , $n = 4$	$P$	0,13; $N = 17$	[57]
(XXI)	Продукт твердофазной полимеризации макромономера (XX)	Моноклинная; $P2_1/n$ , $a = 9,17$ , $b = 12,25$ , $c = 9,92$ ; $z = 4$ , $n = 4$	$P$	0,13; $N = 36$	[57]

Обозначения:  $\rho_K$  — плотность кристалла,  $\rho_a$  — плотность аморфного образца,  $z$  — число звеньев в элементарной ячейке,  $n$  — число цепей в элементарной ячейке,  $N$  — число рефлексов на электронограмме; для конформации цепи приняты обозначения:  $H$  — спираль,  $P$  — плоская,  $Z$  — зигзаг,  $T$  — транс,  $G$  — гош.

лы. К полимерам этого типа относятся поли( $n$ -оксифенилен- $m$ -карборанил) [39], поли(дипропилсилоксан) [40], а также слабо ориентирующиеся поли(диарилсилоксаны) [41]. Все перечисленные полимеры впервые исследованы с помощью ЭМД. Поли(винилиденфторид) ранее исследовали рентгеновским методом, однако дискуссия о структуре его  $\gamma$ -формы затянулась на десять лет, причем было показано, что процесс механической деформации приводит к полиморфному превращению (переходу из  $\gamma$ - в  $\beta$ -форму). Изучение монокристаллов с помощью электронного микроскопа, исключаящее необходимость механической деформации образца, позволило однозначно определить структуру  $\gamma$ -формы, а также обнаружить фазовый переход в  $\epsilon$ -форму при термическом отжиге кристаллов  $\gamma$ -формы [42].

Анализ приведенных в таблице примеров показывает, что объектом электронно-микроскопических исследований наиболее часто служат полимеры, привлекающие внимание своими свойствами. К таким объектам относится, например, класс полифосфазенов, образующих жидкокристаллические системы, представителями которых являются поли(бис-трифторэтоксифосфазен) и поли(бис-феноксифосфазен) [43]. По своим свойствам интересен также и поли( $n$ -оксисбензоилат) [44, 45], поскольку его сополимеры с другими полиэфирами позволяют получать жидкокристаллические системы [46, 47]. Впервые этот полимер был исследован в 1976 г., причем предложенная структура двойной спирали не подтверждалась другими физическими методами. Повторное прецизионное исследование, проведенное в 1984 г., позволило исправить первоначальные данные и однозначно определить кристаллическую структуру соединения [45].

Оценивая достижения метода ЭМД в области полимерной химии по результатам исследований соединений (IX)—(XXI) (таблица), можно сделать вывод, что данный метод позволяет выполнять кристаллохимические определения, целью которых является установление атомного строения и молекулярной упаковки высокомолекулярных соединений. Ряд соединений этой группы ранее изучали рентгеновским методом. К ним относится поли[3,3-бис(хлорметил)оксациклобутан] [38], поли(этиленсульфид) [14], триацетатцеллюлозы [48], поли( $\beta$ -оксибутироил) [49], полиэфиры терефталевой кислоты и алифатических гликолей [13, 15, 51, 52], а также транс-полиацетилен [52]. Для этих полимеров результаты ЭМД позволили подтвердить, уточнить или дополнить имеющиеся рентгеноструктурные данные. В других случаях структура соединений впервые определена методом ЭМД, как например, для поли( $n$ -ксилилена) [53, 54], поли(1,4-транс-циклогександиилдиметиленилсукцината) [55, 56], поли(1,11-додекадина) [57].

При проведении полного структурного анализа полимера методом ЭМД задача значительно облегчается в тех случаях, когда имеются данные о строении отдельных фрагментов звена и об их сочленении. С этой целью определяют структуру низкомолекулярных соединений, представляющих собой модель звена макромолекулы. Например, структура три-

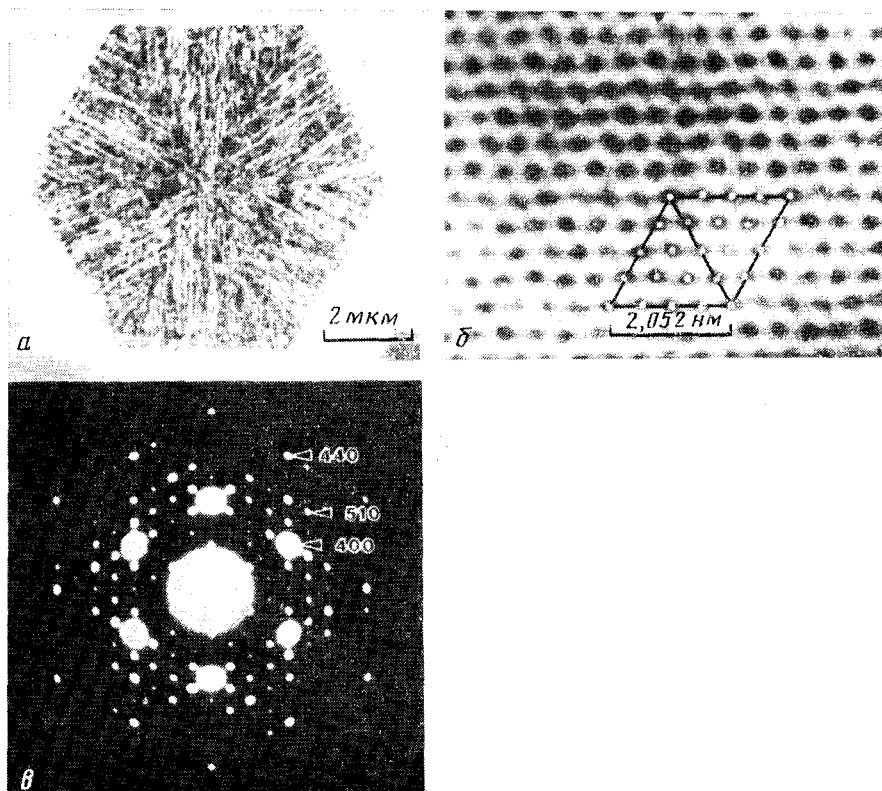


Рис. 1. Электронно-микроскопическое исследование поли(*p*-ксилилена) [53]: *a* — монокристалл  $\beta$ -формы; *б* — изображение кристаллической решетки, полученное с помощью высоковольтного микроскопа с разрешением 0,20—0,15 нм; каждое темное пятно соответствует проекции макромолекул на базисную плоскость, белые кружки обозначают положение макромолекул в элементарной ячейке; *в* — электронная микродифракция монокристалла  $\beta$ -формы, цифрами обозначены индексы соответствующих рефлексов

ацетатцеллюлозы выведена на основании данных о строении тримера [48]. В качестве моделей звена полиэфиров терефталевой кислоты и алифатических гликолей изучены диметилтерефталат и дифениловые эфиры соответствующих гликолей [15, 49—51]. Аналогичный прием использовали авторы исследования поли(1,4-*транс*-циклогександиилдиметилсукцината) [55, 56].

Ряд публикаций, представленных в таблице, выявляет чрезвычайно большие преимущества дифракционной электронной микроскопии при изучении полиморфизма. Так, оказалось, что текстур-рентгенограмма поли(гексаметилтерефталата) содержит рефлексы от нескольких полиморфных фаз, которые накладываются друг на друга и поэтому не могут быть использованы для установления структуры каждой из этих фаз. В то же время при исследовании методом ПЭМ кристаллы каждой фазы имеют свою форму и дают индивидуальную картину ЭМД; к тому же в полимерной фазе I можно различить две близкие структуры. Раздельный анализ электронограмм от монокристаллов позволил охарактеризовать все три полиморфные фазы ((XIV)—(XVII), таблица) и полностью индцировать рефлексы рентгенограммы. Задача выделения одной из полиморфных фаз решена и для поли(*p*-ксилилена) ((XVIII), таблица) в работе японских авторов [53, 54], которая демонстрирует высокий уровень достижений ПЭМ в области исследования полимеров. Использовались электронные микроскопы двух видов — с напряжением 80 кВ (JEM-7) и высоковольтный — (JEM-500). В обоих случаях получены как изображения микроструктуры, так и картины ЭМД (рис. 1). По количественным микродифракционным данным проведен анализ структуры  $\beta$ -формы с *R*-фактором 0,21; применение высоковольтного



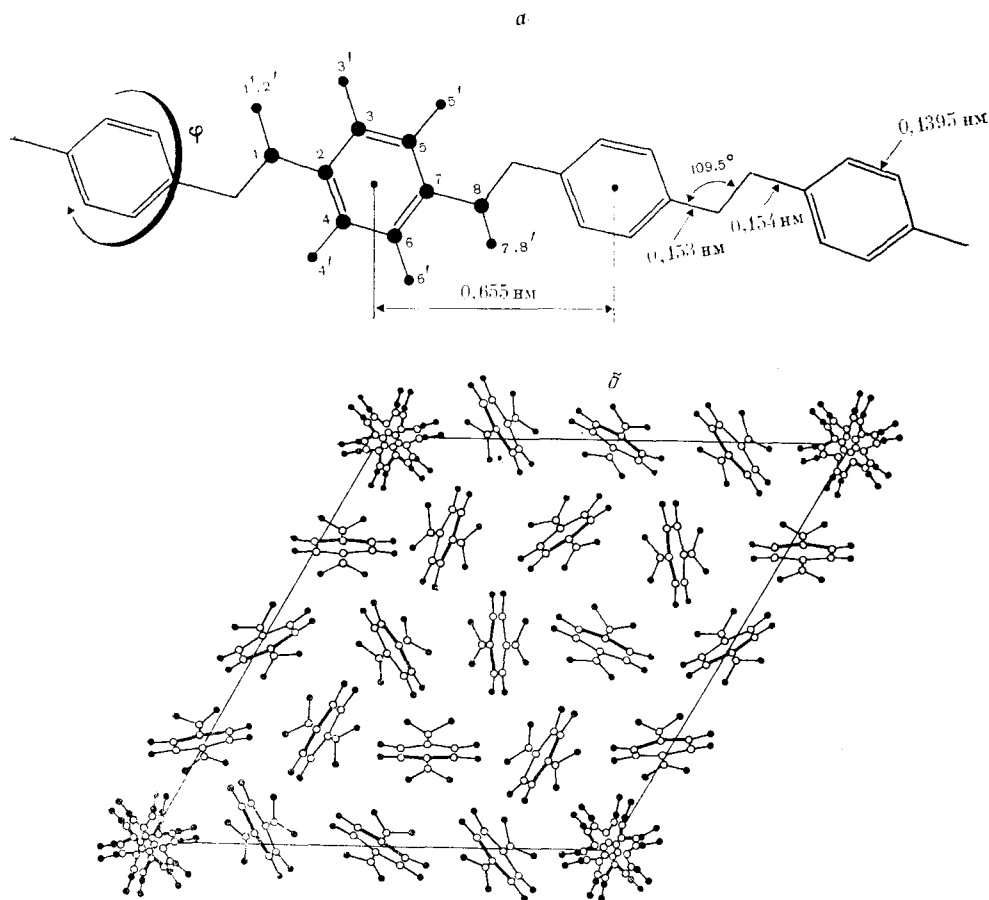


Рис. 2. Молекулярная структура поли(*n*-ксилилена): *а* — конформация макромолекулы *транс*-зигзаг с периодом идентичности 0,655 нм,  $\varphi = 90^\circ$  — угол между плоскостью бензольного кольца и плоскостью связи  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ; *б* — трехмерная структура кристалла  $\beta$ -формы в проекции на базисную плоскость; черными и белыми кружками обозначены атомы углерода и водорода соответственно, элементарная ячейка содержит 16 макромолекул, одна из которых принимает одно из трех эквивалентных положений в соответствии с симметрией  $P3$

прибора повысило локальность и разрешение картин ЭМД, а также снизило радиационные повреждения в процессе съемки. Получена серия фокальных микрофотографий с разрешением 1,5–2 Å. Микрофотографии, представляющие прямое разрешение кристаллической решетки  $\beta$ -формы, обработаны методом оптической фильтрации. Оптическая дифрактограмма изображения совпала с картиной ЭМД монокристалла.

Разрешение межплоскостных расстояний на микрофотографии удалось получить для монокристаллов полидиацетилена на основе 1,6-ди(*N*-карбозолил)-2,4-гексадина [58], а также поли(*n*-фенилентерфталимида) [59]. Однако только в случае поли(*n*-ксилилена) сочетание анализа изображения высокого разрешения и картин ЭМД привело к определению конформации цепи, координат атомов и выявлению особенностей молекулярной упаковки в кристалле (рис. 2).

Методические приемы кристаллохимических определений структуры полимерных соединений весьма индивидуальны и в большой мере зависят от сложности строения объекта и полноты имеющихся экспериментальных данных. Общим подходом к решению задачи обычно служит конформационный анализ предполагаемой модели, который позволяет определить параметры цепи, влияющие на период идентичности, а также внутреннюю энергию системы. Затем методом проб и ошибок выбирают конформацию, наиболее соответствующую экспериментальным данным. Помимо конформационного анализа используется также

фурье-синтез электронной плотности, как например в работах [38, 48].

Для уточнения модели используется известный из рентгенографии метод наименьших квадратов, модифицированный для определения структуры макромолекулы путем введения стереохимических ограничений [60, 61]. Применяется также метод минимизации энергии упаковки [62] и комбинация двух упомянутых методов [63]. Критерием точности служит величина  $R$ -фактора, определяющего сходимость расчетных теоретических и экспериментальных структурных амплитуд дифракции по формуле [8]:

$$R = \frac{\sum_{hkl} \|\Phi_o\| - \|\Phi_t\|}{\sum_{hkl} \|\Phi_o\|}$$

где  $\Phi_o$  — наблюдаемые структурные амплитуды,  $\Phi_t$  — теоретические структурные амплитуды для предполагаемой модели.

Как видно из соответствующей графы таблицы, в современных работах величина  $R$ -фактора составляет  $\sim 0,3$ — $0,2$ , что указывает на достаточно высокую точность результатов, если учесть сложность макромолекулы как объекта структурного исследования.

Большое внимание в работах по исследованию соединений (IX) — (XXI) уделяется вопросу корректности применения кинематического приближения к расчету структурных амплитуд дифракции. Клэффи с сотр. [38] предложили в качестве критерия корректности совпадение результатов ЭМД и рентгеновского анализа, а также малое влияние динамического рассеяния на величину  $R$ -фактора в проверочных расчетах. В специальном приложении к исследованию структуры поли(1,4-*транс*-циклогександиметилсукцинната) [56] показано, что совершенные монокристаллы толщиной 100 Å имеют изгиб не более  $2^\circ$ , а динамическое рассеяние оказывает лишь малое влияние на  $R$ -фактор. При изучении поли(гексаметилсерефталата) вообще не обнаружено изгиба кристаллов [50]. В этих условиях кинематическая теория вполне приемлема.

Следует подчеркнуть, что при выборе участка микродифракционного исследования необходимо использовать сочетание светопольного и темнопольного режимов работы электронного микроскопа с целью отбора подходящих кристаллов. В цитируемых исследованиях специальное внимание обращено на воспроизводимость экспериментальных результатов и точность измерений интенсивностей, для чего фотографируется несколько десятков картин ЭМД, а интенсивности измеряются с помощью автоматических сканирующих микрофотометров.

#### IV. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИМЕРОВ

Анализ публикаций по структурному анализу полимеров методом ЭМД показывает, что в этих работах авторы стремятся связать особенности строения макромолекул с физико-химическими свойствами материалов. Так, при исследовании поли(триметилсерефталата) установлено [15], что алифатический фрагмент звена имеет *транс-гош-гош-транс*-конформацию, причем переход от *гош-* к *транс*-конформации не требует большой затраты энергии, чем и объясняется высокая способность этого материала к ориентационной вытяжке. В результате изучения толлизамещенных поли(диарилсилоксанов) найдено [41], что при увеличении числа заместителей в фенильном ядре происходит изменение кристаллографических параметров ячейки, приводящее к увеличению межцепного расстояния; это в свою очередь вызывает улучшение растворимости и снижение температуры плавления материалов.

Характерным примером непосредственной связи структурных результатов с решением практически важных задач является изучение строения полиацетилена. Показано, что проводимость материала зависит от соотношения *цис*- и *транс*-изомеров, причем только второй из них термодинамически устойчив [52, 64]. Очевидно, что знание структурных

характеристик каждого из изомеров чрезвычайно важно для решения проблемы направленного влияния на свойства материалов в процессе синтеза полимера и последующего допирования. Однако полученные рентгеновские данные имеют дискуссионный характер ввиду термодинамической нестабильности *цис*-изомера, а также зависимости структуры соединения от используемых катализаторов полимеризации. К тому же пленки полиацетилена не дают высокоориентированных объектов, что ограничивает возможности рентгенографии.

Электронно-микроскопический метод предоставляет значительно большую информацию при исследовании структуры полиацетилена, так как позволяет проводить реакцию его получения непосредственно на электронно-микроскопической сетке, причем образующиеся фибриллярные кристаллы дают качественную текстур-электронограмму. Первые исследования в этом направлении были выполнены в 1980 г. [65]. Затем авторам работы [52] удалось провести полный структурный анализ и получить кристаллографические характеристики *транс*-изомера ((XVII), таблица), которые были затем подтверждены и в других работах [66, 67]. В 1984 г. авторы работы [68] изучили изомеризацию полиацетилена непосредственно на электронно-микроскопической сетке и предложили метод определения *цис-транс*-изомерного состава полимера с помощью картин ЭМД. Одновременно с изучением структуры полиацетилена начато исследование методом ЭМД допированных материалов. Анализ работ по полиацетилену показывает, что, хотя изучение его еще не закончено и структурные данные имеют подчас противоречивый характер [69], тем не менее метод электронной микроскопии незаменим для исследования исходного полимера и проводящих материалов на его основе.

Еще одним примером высокой информативности метода микродифракции является изучение твердофазной полимеризации диацетиленов. В [57] выполнен структурный анализ поли(1,11-додекадиена) и нерастворимого продукта, полученного при его  $\gamma$ -облучении. В этом исследовании сделаны интересные выводы о механизме структурообразования конечного продукта (XXI). А именно, показано, что реакция сшивания цепей носит твердофазный характер, поскольку вторичный продукт образуется при небольшом вращении и перемещении молекул вдоль кристаллографической оси *c* при образовании максимально плотной упаковки параллельных слоев полимерных цепей. На это указывало отсутствие изменения пространственной группы и уменьшение объема элементарной ячейки кристалла.

Проведено электронно-микроскопическое исследование полидиацетилена на основе 1,6-ди(N-карбозолил)-2,4-гексадиена (с использованием ПЭМ, сканирующей ЭМ и высокоразрешающей ПЭМ), которое позволило получить кристаллографические данные и прямое изображение структурного мотива кристалла [58]. Полидиацетилен на основе 2,4-гексадинилена-*бис*-*n*-толуолсульфоната исследовали при проведении твердофазной полимеризации на электронно-микроскопической сетке [70], а также непосредственно в ячейке электронного микроскопа [71]. В последнем случае утверждается, что результаты исследования имеют практический интерес для получения фоторезистов. Важным структурным результатом исследований твердофазной полимеризации диацетиленов является установление факта образования полностью выпрямленных цепей, расположенных в плоскости ламелярных и фибриллярных кристаллов [70].

Практически важной областью применения электронной микроскопии является изучение структуры высокомолекулярных термостойких волокон, типа поли(*n*-бензамида) [59] и поли(*n*-фениленбензтиазола) [72]. Кристаллическая структура этих соединений исследована рентгеновским методом, однако совместное использование сканирующей и просвечивающей ЭМ (режимы светлого и темного полей, ЭМД) также способствовало выявлению структурной организации этих материалов, обеспечивающей их уникальные свойства.

Таким образом, можно заключить, что значение микродифракционного метода состоит не только в получении научных данных о строении кристаллических областей полимеров, но и в возможности использовать структурные результаты для решения прикладных технологических задач.

#### **V. СОВРЕМЕННЫЕ РЕШЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОДИФРАКЦИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Успех проведения структурного анализа полимеров во многом зависит от решения ряда экспериментальных проблем, как например, от подготовки и корректной съемки объектов. Как было показано выше, наиболее высокой информативностью (по разрешению рефлексов и их интенсивности) обладают электронограммы от монокристаллов. Общим методом получения монокристаллов является кристаллизация из растворов, с которой начались систематические исследования структуры полимеров [31—33]. В Советском Союзе пионерами в этой области были сотрудники школы В. А. Каргина [73—75]. Различные методики кристаллизации из растворов были разработаны к концу 70-х годов. Эти методики характеризуются двумя основными признаками: использованием сильно разбавленных растворов (0,001—0,1%) и строго контролируемым температурным режимом кристаллизации. Следует отметить большую длительность периода кристаллизации, необходимую для получения совершенных кристаллов (например, несколько дней при кристаллизации полиакрилонитрила [76] или даже несколько недель в случае изотактического полистирола [77]). Даже хорошо кристаллизующиеся полимеры, как например, поли(*n*-ксилилен) (XVIII) (таблица) требуют выдержки при температуре кристаллизации в течение суток.

Наиболее детально методика и механизм кристаллизации из растворов рассмотрены в статье [78] и обзоре [79]. Показано, что в процессе многократного растворения и осаждения полимеров существует кристаллизационная «память» в виде самообразования зародышей, на которых происходит рекристаллизация макромолекул. Имеется предельная температура повторного растворения, при которой образующиеся кристаллы имеют монослойный характер с совершенным габитусом и однородной толщиной даже при относительно высокой концентрации исходного раствора (0,1%), хотя концентрирование обычно усложняет морфологию надмолекулярных образований. Так, например, для полиэтилена температура первичного растворения в ксилоле составляла 120°C и определялась визуально по прозрачности раствора и путем dilatометрических измерений. При охлаждении до 75°C происходила исчерпывающая кристаллизация с помутнением раствора, который опять становился прозрачным при 98°C. Повторная изотермическая кристаллизация при температуре в интервале 98—105°C приводила к получению совершенных кристаллов, дающих четкую картину ЭМД. Эта методика является общей для кристаллизации полимеров из растворов, разумеется с индивидуальным подбором температурного режима. Она использовалась в работах по кристаллизации соединений (IV), (V), (IX)—(XVI).

Для полимеров, обладающих хорошей растворимостью в органических растворителях и не осаждающихся из раствора при охлаждении, используется смешивание горячих концентрированных растворов с подходящим количеством осадителя. Этот прием предложен в ранних исследованиях [58, 59, 80] и вновь используется в настоящее время, например, при подготовке таких полимеров, как производные полифосфазена ((VI), (VII), таблица). Трудность методики заключается в необходимости исключить возможность контакта полимера с избытком осадителя, для чего применяется энергичное перемешивание или разбивание пробирки с раствором в колбе с осадителем. Полимеры также кристаллизуются при очень медленном остывании растворов, например, со

скоростью 0,5 град/ч и менее, как в работе по кристаллизации полиэтилентерефталата [81].

Проводя кристаллизацию из раствора, следует учитывать тот факт, что полимеры могут образовывать кристаллосольваты с растворителем [82, 83]. Специфика кристаллосольватов заключается в разрушении их кристаллической структуры при удалении растворителя или замещении его другой жидкостью, вследствие чего на электронно-микроскопических препаратах картина электронной дифракции исчезает [64, 84]. С целью исключения возможности образования кристаллосольватов при приготовлении совершенных монокристаллов полимера следует применять смеси плохого растворителя с осадителем при использовании высокой температуры кристаллизации. При этом необходимо также применять горячее фильтрование суспензии с последующей сушкой в вакууме [85].

Более простая методика препарирования монокристаллов была предложена в работах [66, 86]. Фактически она сводится к изотермической кристаллизации из разбавленного раствора в атмосфере самого растворителя. Авторы этих работ получили монокристаллы полиэтилена, полипропилена, изотактического полибутена-1, полиакрилонитрила, триацетата целлюлозы следующим образом: стеклянную пластинку, закреплённую на шнуре в вертикальном положении, опускали в термостатированный раствор полимера и после кратковременной выдержки вынимали с помощью механического приспособления со скоростью 1 см/ч; после полного подъёма пластинку выдерживали ещё 1 ч в парах растворителя, и, по общепринятой методике, полимерную плёнку снимали на воду и вылавливали на сеточку-держатель. Эта методика не получила большого распространения, однако она была успешно проверена на ряде полимеров, например при кристаллизации карборансодержащих полиэфиров и полидиарилсилоксанов ((I), (III), (IV), таблица).

К методикам кристаллизации из раствора примыкает также приготовление электронно-микроскопических объектов, синтезируемых реакцией твердофазной полимеризации. Вопрос о получении почти бездефектных монокристаллов полимеров методом топохимической полимеризации производных диацетилена рассмотрен в обзоре [87], включающем также и электронно-микроскопические результаты. Обычная методика приготовления объектов (например, соединения (XIX), таблица) состоит в том, что вначале выращивают из раствора совершенные кристаллы мономера в виде ламелей [57] или игл [59, 69], наносят их на сеточку-держатель с углеродной подложкой, а затем подвергают различным воздействиям с целью полимеризации, например  $\gamma$ -облучению с помощью источника  $^{60}\text{Co}$ . Сходные методики применяются при изготовлении образцов полиацетилена ((XX), таблица): раствор катализатора наносят на сеточку с подложкой, высушивают, охлаждают до  $-78^\circ\text{C}$  и выдерживают в токе ацетилена при давлении 3–5 мм рт. ст. в течение 20 с; для превращения *цис*-изомера в *транс*-изомер применяют нагревание объекта на сетке при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч [52].

Для приготовления кристаллов из раствора весьма важной стадией является нанесение объекта на сеточку-держатель, поскольку условия кинематического рассеяния нарушаются не только при утолщении кристаллов, но и при их изгибе. Показано, что наилучшей подложкой для препарата может служить тонкая углеродная плёнка, хотя она и повышает диффузный фон на изображении и картинах ЭМД [52, 54]. Ориентация кристаллов при испарении раствора может быть задана поверхностью субстратов, например скола NaCl или слюды. Прецизионное исследование этим способом выполнено в [42] ((V), таблица). Показано, что при термической кристаллизации поли(винилиденфторида) на поверхности кристалла NaCl наблюдается эпитаксиальный рост в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Анализ картин ЭМД объекта, кристаллизованного на слюде и на поверхности NaCl, при использовании гониометрических измерений позволил получить информацию для наиболее точного определения кристаллографических параметров  $\gamma$ -фазы.

Как уже указывалось в гл. II, для определения кристаллической структуры полимеров помимо электронограмм монокристаллов могут быть использованы и текстур-электронограммы пленок или волокон. Разработка методик ориентационной кристаллизации тонких пленок полимеров обусловлена не только задачей определения молекулярной структуры, но и возможностью изучения надмолекулярной структуры частично закристаллизованных образцов в режиме малоугловой дифракции. Эта область исследований нами не рассматривается, но в работах [88—90] описаны приемы приготовления ориентированных кристаллических образцов для электронной микроскопии.

Методики получения тонких ориентированных пленок описаны для поливинилиденфторида [91—93], поли(алканимидов) [16], поли(диарилсилоксанов) ((III), (IV), таблица) и поли(этиленсульфида) (X). В основном приготовление образцов сводится к отливу тонких пленок из разбавленных растворов (0,5—0,25%) и их одноосному растяжению с одновременным или последующим отжигом при температуре, близкой к температуре стеклования. Эта процедура связана с большими экспериментальными трудностями ввиду малой толщины (и, соответственно, малой прочности) пленок. Для растяжения применяются миниатюрные приспособления в виде рамок различной конструкции, на которые пленка прикрепляется адгезионно при вылавливании из воды. Предлагались и устройства для растяжения в самом микроскопе [94]. Следует отметить, что многие исследователи предпочитают использовать примитивную методику растяжения пленок на воде с помощью пинцетов [95] или на стекле в размягченном состоянии с помощью шпателя. Например, в работе [14] ((X), таблица) удалось при таком приготовлении получить картину ЭМД пленки кристаллического ориентированного поли(этиленсульфида), пригодную для проведения полного структурного анализа (в сочетании с электронограммами от монокристаллов). Деформация полимера может быть осуществлена не только в процессе растяжения образца, но и при сдвиге, как например, при изучении поли(*n*-фенилен-терефталимида) [96], а также полиацетилена [97].

В то время как приготовление ориентированных кристаллических пленок представляет немалые трудности для исследователя, изучение структуры кристаллических волокон значительно облегчено, так как в этом случае может быть использована методика ультразвукового диспергирования с последующим нанесением объекта на сеточки-держатели с подложкой. Методики и приборы для диспергирования описаны в практических руководствах [98]. В качестве примера использования диспергирования в ЭМД-исследованиях можно указать работы по изучению высокомолекулярных термостойких волокон [59]. Неожиданный результат получен при приготовлении образца поли(*n*-оксибензоилата) (VIII), когда диспергирование исходного порошка позволило наблюдать в электронном микроскопе как полимерные кристаллы, так и волокна, дающие текстур-электронограмму.

В дополнении к описанным методикам следует упомянуть приготовление реплик с извлечением исследуемого вещества, которое было предложено еще на ранней стадии развития электронной микроскопии [99, 100] и успешно используется в современных исследованиях [101].

По-видимому, наиболее сложной методикой приготовления полимерных образцов является ультрамикротомирование, поскольку оно может сопровождаться механической деформацией образцов и внесением в исследование артефактов. Этот метод разработан в основном для исследования биологических объектов и описан в специальных руководствах [102]. Одним из первых объектов, которые исследовались методом ЭМД на тонких срезах были углеродные волокна [103]. Найдено, что подходящим заливочным материалом для закрепления полимерных образцов в держателе ультрамикротомы является жидкая сера [104]. Однако в настоящее время органические полимеры закрепляют с помощью заливочных материалов на основе эпоксидных композиций и для получения срезов используют крио-ультрамикротомы [105, 106]. Следует отметить,

что до настоящего времени метод ЭМД на срезах применяется для изучения локальной упорядоченности образца; публикаций по проведению структурного анализа с использованием этой методики в литературе не имеется.

Рассмотрение методик приготовления полимерных объектов для микродифракционных исследований показывает, что в ряде случаев при этом могут быть внесены артефакты, связанные, например, с влиянием скорости испарения растворителя, случайной деформацией и др. Изучение этих процессов необходимо с целью исключения артефактов и повышения корректности исследования. С другой стороны, явления подобного рода исследуются также и специально для выявления целого ряда свойств полимеров, и в этом случае электронная микроскопия обладает большими возможностями. В целом литературные данные свидетельствуют о том, что универсальной методики приготовления образцов полимеров не существует. Каждый объект требует индивидуального подхода и большой подготовки для выбора корректных условий, причем успех во многом зависит от искусства экспериментатора.

Особого внимания заслуживает проблема защиты полимерного объекта от радиационного воздействия в процессе фокусировки и съемки, не только с точки зрения достоверности дифракционных данных, но и самой возможности проведения такого исследования. В особенности это важно при использовании метода гониометрии, когда в течение короткой «жизни» кристалла необходимо поворачивать образец для получения трехмерной картины дифракции, как например в работах по изучению соединений (V), (XII)—(XVI) (см. таблицу).

Основной причиной повреждения образца под действием пучка электронов является ионизация и возбуждение атомов и молекул, вследствие чего исходное равновесное состояние вещества нарушается. В литературе имеются специальные публикации по этому вопросу [107]. Механизм воздействия облучения на органические объекты окончательно не выяснен, однако в отношении полимеров установлено, что при максимальной дозе облучения, индивидуальной для каждого полимера, происходит полная аморфизация образца при сохранении морфологии надмолекулярных образований [79, 108]. Чувствительность полимерного объекта к облучению связана с его химической структурой. В частности, с накоплением в макромолекуле ароматических фрагментов устойчивость к облучению повышается. Так, оказалось, что полная аморфизация кристаллов поли(*n*-ксилилена) в электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 500 кВ происходит при суммарной дозе облучения, в двадцать раз превышающей таковую для полиэтилена [54]. Более стойкие к облучению полимеры могут быть с успехом исследованы методом ЭМД, однако, как показали работы ряда авторов, радиационно-чувствительные объекты также поддаются электронно-дифракционным наблюдениям с применением специальных предосторожностей против повреждения ((XII)—(XVI), таблица).

Методика защиты объекта сводится в основном к максимальному снижению интенсивности электронного луча, а также к уменьшению времени пребывания образца под облучением, в частности, времени экспонирования. Весьма подробно приемы защиты объекта от облучения рассмотрены авторами работы [109], которые предложили вводить в держатель апертур второго конденсора специальный диск-перекрыватель центральной части луча в период фокусировки изображения. С другой стороны, воздействие электронного луча на объект вызывает появление углеводородных загрязнений, снижающих информативность как изображения, так и картины электронной дифракции за счет повышения диффузного фона рассеяния. В специальных руководствах рассматривается вопрос о природе загрязнений и методах борьбы с этим явлением [98, с. 25]. В целях защиты от облучения в структурных работах с измерением интенсивностей рефлексов непременно применяют приспособления для охлаждения объекта до температуры жидкого азота ((IX)—(XXI), таблица). Соответствующие приспособления имеются во всех современ-

ных микроскопах [1]. Важную роль для уменьшения времени экспонирования при съемке играет применение высокочувствительных фотографических эмульсий. Просвечивающие электронные микроскопы последних выпусков снабжаются устройствами, позволяющими снизить время воздействия электронного пучка на образец с помощью двух пар отклоняющих систем [1]. Применение высоковольтных микроскопов позволяет повысить локальность дифракции и также уменьшить время экспонирования.

Однако наиболее радикально проблема защиты объекта от облучения решается с помощью разрабатываемой с конца семидесятых годов новой техники дифракционных исследований, которая заключается в совместном использовании просвечивания и сканирования электронным пучком малого диаметра [110—112]. В то время как в обычном ПЭМ облучаемая область объекта определяется диаметром селективной диафрагмы, находящейся ниже объектодержателя, и составляет  $\sim 1$  мкм и более, в сканирующем-просвечивающем ЭМ диаметр пучка сам ограничен и площадь дифракции, определяемая диаметром зонда, может быть доведена до 300—100 Å. Новая методика, используемая в просвечивающем-сканирующем электронном микроскопе позволяет увеличить локальность дифракции, повысить ее разрешение и максимально защитить от облучения области объекта, соседние с исследуемым участком, как это было показано при исследовании полиэтилена [110]. Примером использования данного метода для исследования кристаллической структуры является изучение поли(*n*-бензоилата) (VIII), таблица).

В целом результаты современных работ по дифракционной ЭМ показывают, что хотя проблема защиты полимерного объекта от облучения требует пристального внимания, однако она не является препятствием для использования данного метода в структурном анализе высокомолекулярных соединений.

\*       \*

\*

Обзор публикаций в области электронной микроскопии полимеров позволяет сделать вывод о том, что этот метод испытывает значительный подъем не только в связи с разработкой приборов высокого разрешения, но и вследствие развития методики количественного анализа картин электронной микродифракции. Однако приходится констатировать, что структурный анализ полимеров с помощью ПЭМ все еще не стал стандартным методом. Причиной является недостаточная доступность усовершенствованных электронных микроскопов, а также трудности приготовления образцов и интерпретации электронно-микроскопических данных. По поводу интерпретации визуальных изображений ПЭМ высокого разрешения полезно учесть высказывание известного специалиста в данной области Кабаяси о том, что увидеть в электронном микроскопе еще не означает поверить [113].

Определение кристаллической структуры полимеров требует их комплексного исследования с помощью нескольких независимых методов, среди которых важную роль играет электронная микродифракция. Накопление опыта по применению ЭМД при постоянно продолжающемся усовершенствовании приборной техники несомненно открывает перспективы для развития электронной микроскопии в доступный стандартный метод структурного анализа высокомолекулярных соединений.

В период подготовки обзора к печати был опубликован ряд работ как методического, так и обзорного характера по использованию электронной микроскопии с целью структурного исследования полимеров. Так, авторы работы [114] разработали методику эпитаксиального роста кристаллов полиэтилена для получения и анализа картин ЭМД. Эти же авторы в работе [115] подробно проанализировали возможности эпитаксиальной методики для количественного ЭМД-анализа по сравнению с кристаллизацией из растворов; сравнение проведено на примере ряда полимеров, в частности, биологических.



Обзорные данные по использованию метода ЭМД в области полимерной химии включены в публикацию [116]. Достижения электронной микроскопии при получении количественной информации о строении и составе полимеров изложены в обзоре [117], который затрагивает вопросы использования спектрально-аналитической информации, а также защиты объекта от радиационного повреждения при облучении. Автор работы [118] предлагает оригинальную методику получения микродифракции при сдвиге апертурной диафрагмы, заменяющую, по его мнению, технику гониометрии.

Данные о структуре поли(бутилентерефталата) и его блок-сополимеров получены методом ЭМД при сканировании-просвечивании в работе [119]. Определение структуры поли(3-оксибутирата) проведено в работе [120]. Продолжаются исследования японских авторов, использующих весь арсенал дифракционных и визуальных возможностей высоковольтной ПЭМ, в частности, изучена структура токопроводящего полимера — поли(1,4-фенилена) [121], а также изотактического полистирола [122]. Результаты цитированных работ демонстрируют все увеличивающийся вклад микродифракционного электронно-микроскопического метода в область кристаллохимических исследований высокомолекулярных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стоянов П. А. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1983. Т. 47. С. 1042.
2. Пинскер З. Г. Дифракция электронов. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
3. Вайнштейн Б. К. Структурная электронография. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1956.
4. Cowley J. Diffraction Physics. Amsterdam: North Holland, 1981.
5. Фишер Е. // Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966. С. 227—260.
6. Хейденрайх Р. Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, 1966.
7. Хириш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1966.
8. Дриц В. А. Структурное исследование минералов методами микродифракции электронов и электронной микроскопии высокого разрешения. М.: Наука, 1981.
9. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М.: Наука, 1983.
10. Звягин Б. Б. // Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969. С. 207—310.
11. Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973.
12. Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. Глоэра О. М. Л.: Машиностроение, 1980.
13. Brisse F., Marchessault R. H. // Fiber Diffraction Methods. ACS Symposium Series. № 141. Washington, 1980. P. 267.
14. Hasegawa H., Claffey W., Geil P. H. // J. Macromolec. Sci.-Phys. 1977. V. 13B. P. 89.
15. Poulin-Dandurand S., Perez S., Revol J.-F., Brisse E. // Polymer. 1979. V. 20. P. 419.
16. Korshak V. V., Babchinitser T. W., Kazaryan L. G. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 247.
17. Honjo G., Wanatabe M. // Nature. 1958. P. 326.
18. Lovinger A. J., Gais R. E. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1939.
19. Cowley J. M. // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 920.
20. Goodman P., Moodie A. F. // Ibid. 1974. V. 30A. P. 280.
21. Dorset D. L. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 780.
22. Dorset D. L. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 1797.
23. Moss B., Dorset D. L. // Acta Cryst. 1983. V. 39A. P. 609.
24. Дистлер Г. И., Пинскер З. Г. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 1281.
25. Дистлер Г. И., Пинскер З. Г. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 72. С. 1950.
26. Дистлер Г. И., Пинскер З. Г. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. С. 1152.
27. Каргин В. А., Маркова Г. С. // Там же. 1953. Т. 7. С. 1236, 1525.
28. Рылов Е. Е., Карпов В. Я., Каргин В. А. // Там же. 1953. Т. 27. С. 572, 580.
29. Татарина Л. И., Вайнштейн Б. К. // Кристаллография. 1966. Т. 11. С. 562.
30. Томашпольский Ю. Я., Маркова Г. С. // Высокомолекуляр. соединения. 1964. Т. 6. С. 274.
31. Till P. H. // J. Polym. Sci. 1957. V. 24. P. 301.
32. Keller A. // Philos. Mag. 1957. V. 2. P. 1171.
33. Fisher E. W. // Z. Naturforsch. 1957. B. 12a. S. 753.
34. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.—Л.: Химия, 1966.
35. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. М.—Л.: Химия, 1968.
36. Вундrell Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976—1984. Т. 1—3.
37. Storcs K. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 1753.
38. Claffey W., Gardner K., Blacwell J. et al. Philos. Mag. 1974. V. 6. P. 1223.

39. Лебедев В. П., Бабчиницер Т. М., Бекасова Н. И. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. С. 987.
40. Petersen D. R., Carter D. R.//J. Macromol. Sci.-Phys. 1969. V. 3B. P. 519.
41. Babchinitsier T. M., Kazaryan L. G., Tartakovskaya L. M. et al.//Polymer. 1985. V. 26. P. 1527.
42. Lovinger A. J.//Macromolecules. 1981. V. 14. P. 322.
43. Kojima M., Macgill J. H.//Polymer Commun. 1983. V. 24. P. 329.
44. Economy J., Storm R. S., Natkovich V. J. et al.//J. Polym. Sci. Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 2207.
45. Gris R., Volksen W., Tsay J., Economy J.//J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed. 1984. V. 22. P. 434.
46. Zachariades A. E., Economy J., Logan J. A.//J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 2009.
47. Donnalld A. M., Winddel A. H.//Colloid Polym. Sci. 1983. V. 26. P. 793.
48. Roche E., Chanzy H., Bouneul M. et al.//Macromolecules. 1978. V. 11. P. 86.
49. Marchessault D. H., Caulombe S., Moricava H. et al.//Canad. J. Chem. 1981. V. 59. P. 38.
50. Palmer A., Paulin-Dandurand S., Revol J.-F., Brisse F.//Europ. Polym. J. 1984. V. 20. P. 783.
51. Brisse F., Palmer A., Moss B. et al.//Ibid. 1984. V. 20. P. 791.
52. Shimamura K., Karasz F. E., Hirsh J. A., Chien G. C.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 473.
53. Isoda S., Tsuji M., Ohara M. et al.//Polymer. 1983. V. 24. P. 1155.
54. Isoda S., Tsuji M., Ohara M. et al.//Ibid. 1982. V. 23. P. 1569.
55. Brisse F., Remillard B., Chensy H.//Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1980.
56. Moss B., Brisse F.//Ibid. 1984. V. 17. P. 2202.
57. Thakur M., Lando J. B.//Ibid. 1983. V. 16. P. 143.
58. Galiotis G., Read R. T., Yeung P. H. J., Young R. J.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. P. 1593.
59. Dobb M. G., Johnson D. J., Saville B. P.//Proc. Conf. of Electron Microscopy and Analysis Group. Bristol, 1976, P. 329.
60. Arnott S., Wonacott A. J.//Polymer. 1966. V. 7. P. 157.
61. Takahashi Y., Sato T., Tadocoro H., Tanaka J.//J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed. 1973. V. 11. P. 233.
62. Kasanagi H., Tadocoro H., Chatani Y.//Polymer J. 1977. V. 9. P. 181.
63. Arnott S., Scott E., Rees E. A., McNab C. G.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 131.
64. MacDiarmid A. G., Huger A. J.//Polym. Prepr. 1981. V. 23. P. 73.
65. Lieser G., Wegner G., Müller W., Enkelman V.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 621.
66. Karasz F. E., Chien J. C. W., Yamashita Y., Hirsh J. A.//Polymer Prepr. 1982. V. 23. P. 75.
67. Liezer G., Wegner G., Weizenhoffer R., Brombacher L.//Ibid. 1984. V. 25. P. 221.
68. Dickenson L. C., Hirsh J. H., Schlenhoff J., et al.//Ibid. 1984. V. 25. P. 152.
69. Bates F. S., Baker G. L.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1013.
70. Young R. J., Read R. T., Bloor D., Ando D.//Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. № 68. P. 509.
71. Niederwald H., Seidel H., Gutter W., Schwoerer M.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 1933.
72. Roche E. J., Takahashi T., Thomas E. L.//Fiber Diffraction Methods. ACS Symposium Series. № 141. Washington, 1980. P. 304.
73. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Очаповская Т. С.//Высокомолекуляр. соединения. 1960. Т. 2. С. 1280.
74. Каргин В. А., Мирлина С. Я., Кабанов В. А., Михалова Г. А.//Там же. 1961. Т. 3. С. 139.
75. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Ли Ли-Шен//Там же. 1961. Т. 3. С. 1100.
76. Holland V. F., Mitchel S. B., Hunter W. L., Lindenmeyer D. H.//J. Polym. Sci. 1962. V. 62. P. 145.
77. Blais P., Manley R. St.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Bd. 1966. V. 2. P. 1022.
78. Blundel D. J., Keller A., Kovacs A. J.//Ibid. 1966. V. B. P. 481.
79. Keller A.//Kolloid Z.—Z. Polym. 1969. S. 385.
80. Holland V. F., Lindenmeyer D. H.//J. Polym. Sci. 1962. V. 4B. P. 481.
81. Yamashita Y.//Ibid. 1965. V. 3A. P. 81.
82. Chansy H. D., Roche E. J.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 117.
83. Ивлева М. М., Панков Е. П.//Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 24А. С. 233.
84. Климанова Н. В., Дубровина Л. В., Павлова С.-С. А. и др.//Там же. 1977. Т. 19А. С. 2309.
85. Keith H. D., Vadimsky R. G., Padden F. D.//J. Polym. Sci. 1970. V. 2A. P. 1687.
86. Patel G. N., Patel R. D.//Ibid. 1970. V. 2A. P. 47.
87. Wegner G.//Faraday Discus. Chem. Soc. 1979. V. 68. P. 494.
88. Keller A., Pope D. P.//J. Mater. Sci. 1971. V. 6. P. 453.
89. Yeh G. S., Geil P. H.//Ibid. 1967. V. 2. P. 457.
90. Yeh G. S., Geil P. H.//Macromol. Sci. 1968. V. 2B. P. 29.
91. Гальперин Е. Л., Миндрул В. Ф., Смирнов В. К.//Высокомолекуляр. соединения. 1970. Т. 12А. С. 1949.
92. Гальперин Е. Л., Миндрул В. Ф.//Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 999.

93. Гальперин Е. Л., Космынин Б. П., Миндрул В. Ф.//Высокомолекуляр. соединения. 1973. Т. 15В. С. 131.
94. Andrews E. H.//J. Polym. Sci. 1966. V. 2A. P. 668.
95. Chan R. W., Gril P. H.//Polym. Commun. 1983. V. 25. P. 50.
96. Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова С. П. Высокомолекуляр. соед. 1980. Т. 22А. С. 2380.
97. Liser G., Wegner G., Muller W. et al.//Macromol. Chem. Rapid Commun. 1980. V. 1. P. 627.
98. Лукьянович В. М.//Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 78.
99. Basset D. L.//Philos. Mag. 1961. V. 6. P. 1053.
100. Basset D. L., Danimont F. R., Salovey R.//Polymer. 1964. V. 5. P. 579.
101. Martinzer-Salazar J., Barham D. J., Keller A.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22, 4. P. 1085.
102. Reid N.//Practical Method in Electron Microscopy. Amsterdam, 1975. V. 3. Part 2.
103. Johnson W., Waft W.//Nature, 1967. No 215. P. 385.
104. Kambour R. P., Holik A. S.//J. Polym. Sci. 1969. V. 2A, P. 1393.
105. Hagege H.//Fiber Diffraction Methods, ACS Symposium Series. № 141. Washington, 1980. P. 280.
106. Voigt-Martin J. G., Fisher E. W., Mandelkern L.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1980. V. 18. P. 2347.
107. Unwin P. N. T., Henderson R.//J. Mol. Biol. 1975. V. 94. P. 425.
108. Fava R. A.//J. Polym. Sci. Macromolec Rev. 1971. V. 5. P. 1.
109. Dobb M. G., Johnson D. J., Saville B. P.//J. Polym. Sci. Symp. Ed. 1977. V. 58. P. 237.
110. Sherman E. S., Thomas E. L.//J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 1109.
111. Методы исследования катализаторов/Под ред. Томаса Дж. и др. М.: Мир, 1983. С. 100.
112. Saweyer L. C.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1984. V. 22. P. 347.
113. Kabayashi K. Proc. Conf. of Electron Microscopy and Analysis. Group. Bristol, 1976. P. 251.
114. Moss B., Dorset D. L., Lotz B.//J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. P. 1919.
115. Moss B., Dorset D. L., Wittman J. L., Lotz B.//J. Macromolec. Sci-Phys. 1986. V. 24. P. 99.
116. Dorset D. L.//J. Electron Microsc. Technique. 1985. N 2. P. 89.
117. Voigt-Martin J.//Adv. Polym. Sci. 1985. V. 67. P. 195.
118. White J. R.//Inst. Phys. Conf. Ser. 1985. V. 78. P. 429.
119. Briber R. M., Thomas L. L.//Polymer 1986. V. 27. P. 66.
120. Barham P. J., Keller H., Otum E. L.//J. of Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 2781.
121. Kawaguchi A., Tsuji M., Moriguchi S. et al.//Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1986. V. 64. P. 54.
122. Tsuji M., Uemura A., Ohara M., Kawaguchi A.//J. Soc. Fiber. Sci. and Technol. Jap. 1986. V. 42. P. 92.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва