

УДК 678.01:53:678.675

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ТРАВЛЕНИЯ В ГАЗОВОМ
РАЗРЯДЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДОВ**

Л. И. Безрук, Г. А. Горюховский, Ю. С. Липатов

Согласно установленным представлениям, характерными надмолекулярными структурами полiamидов являются фибрillы, сферолиты и монокристаллы.

Фибрillарные структуры характерны в основном для ориентированных систем [1, 2]. Дифракция рентгеновских лучей под малыми углами обнаруживает вдоль фибрill довольно строгое чередование упорядоченных и неупорядоченных областей [3], которое подтверждено электронно-микроскопическим методом негативного контрастирования [4] и получило название больших периодов. Величина их для полiamидов находится в пределах 70—700 Å в зависимости от химической природы и условий обработки образцов.

Сферолиты полiamидов представляют собой крупные (до нескольких десятков микрон) образования с фибрillами, растущими радиально из центра сферолита. Обычно они характерны для закристаллизованных неориентированных систем.

Монокристаллы до недавнего времени считали маловероятной структурной формой полiamидов, так как они могут образовываться лишь для неразветвленных полiamидов и в условиях определенного режима кристаллизации. По этой же причине трудно представить возможность одновременного сосуществования в полимере двух кристаллических морфологических форм—монокристаллов и сферолитов. Целью настоящей работы явилось использование травления активным кислородом (ТАК), получаемым в поле линейного безэлектродного высокочастотного разряда переменного тока для исследования надмолекулярной структуры полiamидных материалов.

В большинстве применяющихся до сих пор методик электронно-микроскопического исследования используют модельные цепочки полимеров, полученные в специальных условиях. Мы попытались выявить детали структуры в промышленных образцах полимеров, используя для этого методику ТАК в сочетании с методом реплик. Использование химического травления для выявления надмолекулярной структуры полiamидов не позволяет в необходимой степени регулировать скорость травления и почти неизбежно вызывает структурные изменения в поверхностных слоях полимера. Применение катодного распыления (ионной бомбардировки в плазме высоковольтного разряда постоянного тока) приводит к интенсивному разогреву поверхностного слоя полимера за счет поглощения части электронной компоненты плазмы, состоящей преимущественно из быстрых электронов, и рекомбинации электронов и ионов в полимере.

Использование методики ТАК, основанной как на эффекте ионной бомбардировки полимера, так и на способности активированного кислорода, состоящего, по-видимому, из нейтральных атомов и молекул газа, сжигать поверхностные слои органических веществ, значительно снижает действие электронной компоненты плазмы, что приводит лишь к небольшому разогреву поверхностного слоя (до 10° в час травления [5]) в случае использования кольцевого безэлектродного высокочастотного разряда и еще меньшему (6—10°) в наших экспериментах с линейным разрядом. Механизм ТАК не исследован, и можно лишь предположить, сравнивая с результатами по катодному распылению полiamидов в [6], что появляющийся на полимере отрицательный потенциал будет отталкивать электроны плазмы и притягивать ионы. Можно полагать, что бомбардировка ионами и нейтральными частицами кислорода поверхности полимера приводит, во-первых, к деструкции макромолекул и, во-вторых, к взаимодействию образовавшихся радикалов с активным кислородом, вплоть до образования газообразных продуктов окисления. Последние эвакуируются вакуумной системой, что позволяет получать достаточно чистые поверхностные слои.

Схема камеры травления показана на рис. 1. Технология травления состоит в следующем. На столике объектов помещают полимерный материал, эвакуируют камеру до давления $5 \cdot 10^{-4}$ — 10^{-3} мм рт. ст.; с помощью игольчатого натекателя осу-

ществляют напуск кислорода до необходимого давления ($5 \cdot 10^{-1}$ — 10^{-2} мм рт. ст.) и включают генератор электромагнитных колебаний. В объеме камеры зажигается разряд, при этом образующаяся плазма ярко светится. Цвет колеблется от малинового до светло-голубого в зависимости от давления в камере и газового состава. Последний представляет собой смесь продуктов деструкции с частицами активированного кислорода. Продукты деструкции, как показал Спит [7], не зависят от вида газа, используемого в качестве агента травления, и представляют собой простые соединения, такие как H_2 , CH_4 , C_2H_4 , а также, вероятно, CO_2 и H_2O .

В наших условиях наилучшие результаты (по скорости травления) были получены при давлении в камере $4 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. и частоте колебаний 5,8 МГц. Точность установки частоты не хуже 0,09%. Колебательная мощность генератора до 200 вт. Скорость травления максимальна для высоколастического состояния полимера и минимальна для кристаллического.

По нашему мнению, применение линейного разряда имеет определенное преимущество по сравнению с кольцевым. Если поместить полимер так, чтобы градиент давления дрейфующих ионов был направлен нормально к поверхности травления, то действие электронной компоненты будет направлено тангенциально поверхности травления в случае линейного разряда и нормально в случае кольцевого [8], что, вероятно, и приводит к менее значительному разогреву поверхностного слоя в случае линейного разряда.

Основное достоинство метода заключается в возможности электронно-микроскопического исследования структуры не только модельных объектов, но и любых реальных промышленных или лабораторных органических веществ, с дифференцированной скоростью травления упорядоченных и неупорядоченных областей структуры.

Объектом нашего исследования служили промышленные образцы полиамида-68, полиамидная пленка ПК-4 и модельная пленка, полученная испарением растворителя из 15%-ного раствора полиамида-68 в муравьиной кислоте. Последние подвергали кристаллизации при 80° в течение различных промежутков времени (2—10 час.).

Скорость травления уменьшается с возрастанием кристалличности образца, что дает основание предполагать, что активный кислород по-разному взаимодействует с упорядоченными и неупорядоченными участками в полимере.

Кроме того, мы пытались получить монокристаллы олигомеров капролактама, подвергая термообработке (80 — 90°) модельные пленки различных фракций олигоамидов, полученные испарением растворителя из 0,01%-ного раствора в муравьиной кислоте; однако эти опыты оказались безуспешными. Скорость травления таких пленок значительно превышала скорость травления аморфизированных пленок высокополимеров. Поэтому мы считаем, что травлению в первую очередь подвергаются низкомолекулярные органические вещества, затем неупорядоченные (аморфные) области и лишь в последнюю очередь наиболее упорядоченные (кристаллические) области полимера. На рис. 2 показана картина травленой поверхности образца полиамида-68, где видно сосуществование одновременно двух различных типов структур — монокристаллов и сферолитов. Монокристаллы располагаются обычно на периферии крупных сферолитов. Применяемый метод травления исключает возможность того, что монокристаллы являются продуктами кристаллизации олигомеров, так как они должны выгорать быстрее, чем высокополимерная часть.

Эффект дифференцированной скорости травления позволил наглядно определить расположение и величину чередования упорядоченных и неупорядоченных областей в фибрillлярных системах неориентированных сферолитов полиамида-68 (рис. 3) (большой период около 100 Å), а также наблюдать паракристаллические слои по Хоземану [9] в пленках ПК-4 (рис. 4). Толщина слоя составляет величину 100—200 Å, что хорошо согласуется с величиной большого периода, определенного по рентгеновским данным (87 Å).

Применение ТАК позволило разобрать строение еще одной морфологической формы полiamидов — глобуллярной. Обычно эту форму относят к аморфной части полимера (рис. 5, а). Однако травлением выявляется фибрillлярная природа этих глобул (рис. 5, б). Существование подобных глобул обнаружено не только на поверхности сферолитизованных пленок, но и в блоке (рис. 5, в). Полученные данные указывают на то, что в пределах кристаллического состояния обнаруживается сосуществование различных по степени упорядоченности морфологических форм. Причина этого может быть связана как с нерегулярностью строения молекул (наличием разветвлений), так и с неоднородностью по молекулярным весам, вследствие чего термодинамические условия кристаллизации различных фракций будут неодинаковыми.

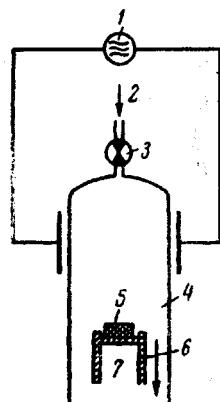


Рис. 1. Схема камеры для травления полимеров с помощью Е-формы безэлектродного высокочастотного разряда переменного тока:

- 1 — высокочастотный генератор с наружными антеннами;
- 2 — напуск кислорода;
- 3 — игольчатый натекатель;
- 4 — плазма;
- 5 — объект;
- 6 — столик объектов;
- 7 — камера для охлаждения столика

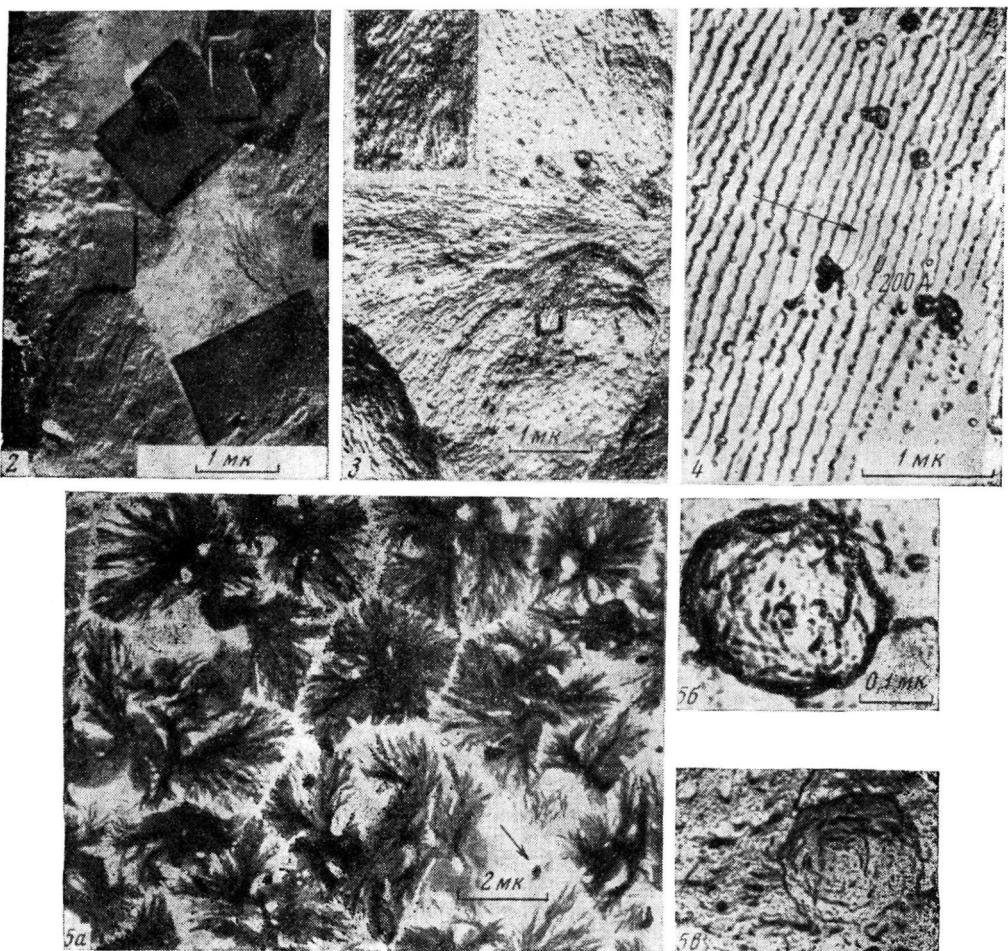


Рис. 2. Сосуществование монокристаллов и сферолитов в капроне

Рис. 3. Поверхность скола образца сферолитизованного капрона, подвергнутая действию ТАК. При большем увеличении видна периодичность вдоль фибрilli сферолита.

Рис. 4. Структура полиамидной пленки ПК-4

Стрелкой показано направление ориентации пленки

Рис. 5. а — Типичная структура нетравленой сферолитизованной ультратонкой полимерной пленки. Стрелкой показана одна из глобул на поверхности пленки; б — структура глобулы, выявленная травлением; в — аналогичное образование в блоке

Выводы

1. Для активирования кислорода при газовом разряде использована *E*-форма безэлектродного высокочастотного разряда переменного тока.

2. Травление активным кислородом вследствие дифференцированной скорости сжигания упорядоченных и неупорядоченных областей полимера делает возможным наблюдение больших периодов в фибрillлярных структурах и паракристаллических слоев в ориентированных материалах.

3. С использованием электронно-микроскопического метода выявлено сосуществование монокристаллов и сферолитов, а также сферолитов и глобул в некоторых полимерах.

4. Изучена морфология глобуллярных образований в полимерах и высказано предположение о фибрillлярной природе этих образований.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Институт инженеров гражданской авиации

Поступила в редакцию
8 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
2. Г. Шур, Химия и технол. полимеров, 1966, № 11, 52.
3. K. Hess, H. Kiessig, Naturwiss., 31, 171, 1943.
4. K. Hess, Chimie et industrie, 80, 129, 1958.
5. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. И. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
6. F. R. Anderson, V. F. Holland, J. Appl. Phys., 31, 1516, 1960.
7. ФЭС, изд-во «Советская энциклопедия», 1, 161, 1960.
8. В. И. Spitt, Faserforsch und Textiltechn., 18, 161, 1967.
9. R. Bonart, R. Hosemann, Kolloid-Z., 186, 16, 1962.

DEVELOPMENT OF TECHNIQUE OF GAS-DISCHARGE ETCHING FOR ELECTRON-MICROSCOPIC STUDYING OF POLYAMIDES STRUCTURE

L. I. Bezruk, G. A. Gorokhovskii, Yu. S. Lipatov

Summary

Technique of etching with active oxygen enables to study in details morphology of different supermolecular structures in polyamides not only for model samples but for commercial polymers has been developed.
