

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТРАВЛЕНИЯ ПРИ МИКРОСКОПИЧЕСКОМ
ИССЛЕДОВАНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ БЛОКОВ
ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ**

Д. Ф. Каган, Л. А. Попова

Исследование надмолекулярной структуры полимерных блоков с использованием оптического микроскопа требует предварительной тщательной подготовки изучаемой поверхности. Для этой цели часто применяют метод травления, основанный на различной растворимости аморфной и кристаллической частей полимера.

В литературе известны рекомендации по технике травления отдельных полимеров [1—4], однако вопрос травления блоков полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и исследование их надмолекулярной структуры в отраженном свете с помощью оптической микроскопии рассматривается лишь в работе [5]. Некоторые имеющиеся данные по электронно-микроскопическим исследованиям [6] не исчерпывают этой проблемы.

В настоящей работе приводятся результаты исследования травления образцов ПЭВП* с целью выявления их надмолекулярной структуры и предложения по возможной методике ее количественной оценки. При отработке методики травления образцов ПЭВП было опробовано действие некоторых неорганических кислот и органических растворителей, исследовано влияние температуры и времени травления, а также влияние качества подготовленности шлифа на степень выявления надмолекулярной структуры. Травление проводили на образцах труб из ПЭВП и прессованных пластин. Травленые поверхности исследовали на металлографическом микроскопе МИМ-8М.

На основании рекомендаций по химической стойкости ПЭВП [7] в качестве агентов травления применяли 98%-ную серную кислоту, 60%-ную азотную кислоту, а также органические растворители: четыреххлористый углерод, уксусную кислоту, ксиол, толуол, декалин.

Действие указанных реагентов исследовали при 20, 40, 60, 80° (для неорганических кислот) и при температурах кипения выбранных органических растворителей. Данные о воздействии применяемых соединений на образцы ПЭВП при комнатной и повышенной температуре при разном времени травления приведены в таблице.

Как видно из таблицы, надмолекулярную структуру не удается выявить при длительном действии серной и азотной кислоты во всем диапазоне температур вплоть до 80°. Перечисленные органические вещества при длительном воздействии на образцы ПЭВП при 20, 40, 60 и 80° не позволяют получить эффективного выявления надмолекулярной структуры.

При травлении исследуемых образцов в парах кипящего ксиола и толуола удалось получить четкие картины надмолекулярной структуры. Травление в парах ксиола начинается через 12—15 сек. (рисунок, а, см. вклейку к стр. 2699). После двадцатисекундного травления наблюдается образование белой плотной пленки пересаженного полимера, скрывающей структурную картину [6] (рисунок, б, см. вклейку к стр. 2699).

Микрофотография надмолекулярной структуры образца ПЭВП, травленого в парах кипящего толуола в течение 4,5—5 мин., представлена на рисунке, в. При травлении свыше 5 мин. четкая структурная картина выявляется плотной белой пленкой.

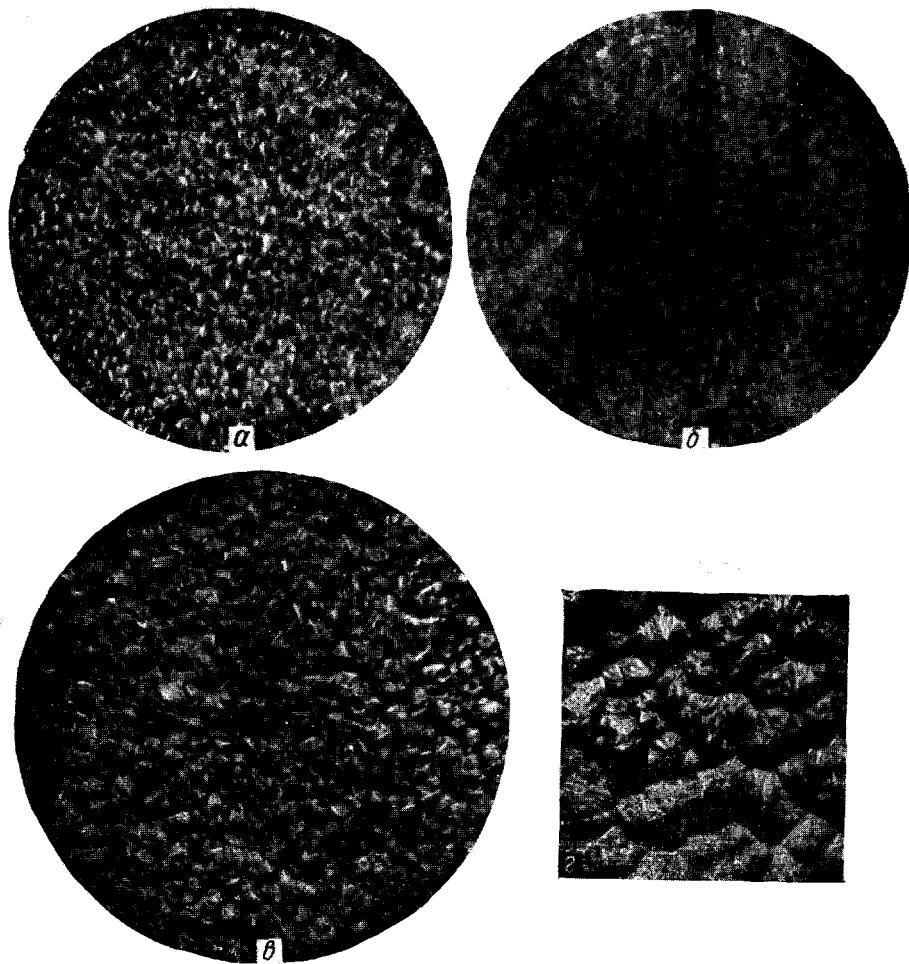
Следовательно, необходимый эффект выявления надмолекулярной структуры блоков ПЭВП можно получить при травлении в парах кипящих ксиола и толуола. Однако наиболее целесообразно применение толуола, так как малое время травления в парах ксиола затрудняет контроль за процессом, а температура кипения ксиола, близкая к температуре плавления ПЭВП, вызывает опасность перестройки исследуемой структуры.

Необходимым условием травления образцов является постоянная промывка рабочей поверхности парами свежего растворителя, что обеспечивает эффективное удаление с поверхности образца растворимого полимера и предотвращает его переосаждение на исследуемую поверхность.

Во избежание набухания и нагрева образца время его непрерывного контакта с горячими парами толуола должно быть непродолжительным (~10 сек.). Поэтому внесение образца в горячие пары толуола повторяется неоднократно. Суммарное время непрерывного контакта с горячими парами растворителя составляет 4,5—5 мин.

Успех исследования травленой поверхности во многом определяется степенью чистоты подготовки поверхности перед травлением. Поэтому выбранный для травления участок образца сначала шлифовали, а затем полировали. Шлифование вели на корундовых водоупорных бумажных шкурках с последовательно уменьшающимися зернами. Во избежание нагрева образца в процессе шлифования шкурку поливали

* Характеристика полимера: средний молекулярный вес 160 000, плотность 0,952 $\text{г}/\text{см}^3$, $i_5 = 0,792 \text{ г}/10 \text{ мин}$, температура плавления 130°.



Оптические фотографии:

а — надмолекулярная структура ПЭВП после травления в парах кипящего ксилола в течение 15 сек. ($\times 1000$); б — то же после 20 сек. травления; в — то же после травления в парах кипящего толуола ($\times 500$); г — структура внутренней поверхности трубы

Действие химических реагентов на ПЭВП при различной температуре

Реагент	Температура травления, °С										
	20	40	60	80	пары кипящих растворителей						
	время травления										
	часы			72	секунды						
	1	5	8	12	15	20	150	270	300	360	
Серная кислота	Не действует										
Азотная кислота	»										
Четыреххлористый углерод	Не действует	Незначительное травление	Не действует								
Уксусная кислота	»	»	»								
Толуол	»	»	»								
Ксиол (смесь изомеров)	»	»	Не действует	Четкая структурная картина		Появление белой пленки	—	—	—	—	—
Декалин	Незначительное набухание	Сильное набухание	—	Появление белой пленки	—	—	—	—	—	—	—

Появление
белой
пленки

Появление
белой
пленки

водой или спиртом. Для исключения возможности переноса частиц крупного абрзива на мелкозернистую шкурку образец промывали в струе воды.

Для устранения оставшихся после шлифования неровностей поверхности образец полировали на тонком мягком полировочном сукне с поливкой водой без добавки специальных паст. Качество подготовленной полированной поверхности оценивали с помощью микропрофилографа Линника МИИ-4 по высоте неровностей (глубине рельефа). Высота неровностей полированной поверхности не должна превышать глубины фокуса применяемых объективов, выбор которых определяется рабочим увеличением [8]. В наших исследованиях четкая структурная картина наблюдалась при травлении полированной поверхности с высотой неровности 0,54 μm .

Таким образом, на основании изложенного выше можно заключить, что травление образцов ПЭВП для выявления надмолекулярной структуры целесообразно проводить в парах кипящего толуола в течение 4,5—5 мин. Качество подготовки полированной поверхности определяется выбранным рабочим увеличением и считается удовлетворительным, например при 500-кратном увеличении, если высота неровностей поверхности не превышает 0,6 μm .

Приведенная выше методика травления образцов ПЭВП позволяет получить четкие структурные картины исследуемого блока и количественно оценить надмолекулярную структуру изучаемого участка. Исходя из известных в металлографии методов [8], мы попытались дать количественную оценку структуры исследуемых участков образцов ПЭВП, что проиллюстрировано на примере структуры внутренней поверхности трубы (рисунок, г).

Основным параметром структуры исследуемого материала принято считать число зерен, приходящихся на единицу площади шлифа. Определив число зерен, легко простым расчетом перейти к величине средней площади зерна и к его линейным размерам. Для этого на микрофотографиях вычерчивается квадрат со стороной 100 μm . В очерченном квадрате насчитывается P целых сферолитов, g сферолитов, рассеченные пополам стороной квадрата, 4 сферолита находятся в углах квадрата. Следовательно, на заданной площади количество сферолитов составляет $P + 0,5g + 4 \cdot 0,25$.

Площадь 10 000 μm^2 (0,01 mm^2) исследуемого участка на микрофотографии рисунка, г включает в себя $74 + 0,5 \cdot 20 + 1 = 85$ сферолитов. При пересчете на 1 mm^2 поверхности число сферолитов составляет 8500. Средняя величина площади одного сферолита равна $10 000 : 85 = 118 \mu\text{m}^2$, а средний размер диаметра сферолита — 12,3 μm .

Выходы

1. Для изучения надмолекулярной структуры образцов полизтилена высокой плотности (ПЭВП) в отраженном свете травление исследуемой поверхности целесообразно проводить в парах кипящего толуола.

2. Время непрерывного воздействия паров кипящего толуола на образец не должно превышать 10—15 сек. при общем времени травления 4,5—5 мин.

3. Качество подготовленной к травлению поверхности должно определяться высотой неровности поверхности, допустимая величина которых зависит от применяемого рабочего увеличения.

4. Предложенная методика травления дает возможность определить на исследуемом участке образца ПЭВП размер сферолитов, количество зерен на единице поверхности, а также среднюю площадь структурных составляющих.

Научно-исследовательский
институт санитарной техники

Поступила в редакцию
11 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Миронович, В. Г. Савкин, Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 4, 3.
2. Е. Л. Виноградская, Г. А. Молчанова, Б. Я. Тарасов, Механика полимеров, 1965, № 2, 9.
3. А. В. Ермолина, И. М. Абрамова, В. П. Яковлев, Т. В. Фремель, Пласт. массы, 1966, № 1, 57.
4. В. Б. Коврига, Р. Г. Гумен, Э. А. Саакян. Пласт. массы, 1967, № 3, 60.
5. В. С. Крылов, Н. Н. Щегринов, А. А. Серегина, Пласт. массы, 1968, № 12, 68.
6. J. S. Mackie, A. Rudin, J. Polymer Sci., 49, 151, 407, 1961.
7. Полиэтилен низкого давления (справочное руководство), под ред. Н. М. Егорова, Госхимиздат, 1960.
8. Е. В. Панченко, Ю. А. Скаков, К. В. Попов, Б. И. Кример, П. П. Арсентьев, Я. Д. Хорин, Лаборатория металлографии, изд-во «Металлургия», 1957.

**ETCHING TECHNIQUE FOR STUDIES OF SUPERMOLECULAR
STRUCTURE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE IN BLOCK**

D. F. Kagan, L. A. Popova

S u m m a r y

Techniques of etching of the surface of high density polyethylene samples has been recommended (etching agents, time and temperature of treatment and their effects on the development of the structure elements). The proposed technique enables to determine sizes and number of spherolites and their average area.
