

## О ПРИМЕНЕНИИ МЕТОДОВ ТРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

*B. A. Марихин, Л. П. Мясникова, М. Ш. Тухватуллина*

В последние годы представления о наличии в полимерах различных надмолекулярных образований получили убедительное подтверждение при использовании таких прямых методов наблюдения, как оптическая и электронная микроскопия [1]. Однако встречаются экспериментальные трудности при попытках выявления этих структур в блоках полимеров. Вместе с тем решение этой задачи имеет важное практическое значение, так как оно позволяет научно обоснованно решать многие технологические проблемы при промышленном производстве полимерных пленок и волокон.

Одним из широко применяемых в настоящее время методов обнаружения особенностей морфологии структурных образований полимеров является метод хрупкого излома блоков полимеров с последующим изучением поверхности свежих сколов с помощью реплик. Как правило, для предотвращения деформирования образцов раскалывание их осуществляется в жидком азоте. Применение этого метода основано на предположении, что при раскалывании трещина пробегает через весь образец, выбирая «слабые» места в объеме полимера.

Если в полимере имеются достаточно хорошо организованные надмолекулярные образования, то такими слабыми местами, естественно, должны быть в первую очередь границы между ними. Поэтому в данном случае по рельефу поверхности скола можно судить о наличии в блоке полимера тех или иных образований, как это можно видеть, например, в случае политетрафторэтилена (рис. 1).

Однако в процессе формирования полимерных блоков могут возникнуть структурные образования с нечетко выраженнымными границами. В этом случае по микрографиям реплик с поверхности скола часто бывает довольно трудно идентифицировать те или иные надмолекулярные структуры. Кроме того, в этом случае рельеф поверхности может прежде всего отражать особенности роста макротрещины, двигающейся с различными скоростями по сечению образца. Это обстоятельство и используется часто в так называемом фрактографическом методе изучения роста макротрещин в полимерах [2]. Поэтому весьма естествены попытки нахождения какого-либо метода травления поверхности полимеров, который давал бы возможность детального выявления надмолекулярных образований в блоке полимера. Подобно тому, как это широко применяется при электронно-микроскопическом исследовании низкомолекулярных веществ, например металлов, некоторые исследователи пытались обрабатывать поверхность блоков полимеров с помощью плохих растворителей. Для уменьшения скорости травления очень часто растворители значительно охлаждают.

Однако, по нашему мнению, применение данного метода к изучению строения полимеров в блоке совершенно неприменимо. Это обусловлено тем, что в отличие от низкомолекулярных веществ растворению полимеров предшествует их набухание, причем на довольно значительную глубину. Поэтому после удаления растворителя в поверхностном слое блока полимера возникнут надмолекулярные образования, особенности строения которых прежде всего будут определяться условиями кристаллизации в набухшем слое при температуре высушивания. Следовательно, в дальнейшем будут изучаться не те образования, которые были первоначально в интересующем нас блоке полимера. Следует заметить, что в силу сказанного выше этот метод травления в последнее время почти не применяется. По-видимому, более перспективными представляются такие методы травления, как ионная бомбардировка [3] и травление в атмосфере активного кислорода [4]. Уже опубликован ряд работ по применению этих методов к изучению надмолекулярного строения полимеров в блоках, например в волокнах [5]. Однако нам хотелось бы отметить, что применение и этих методов травления также может приводить к появлению артефактов. Это утверждение можно проиллюстрировать на примере изучения строения поверхности скола ориентированного полиметилметакрилата после обработки ее методом ионной бомбардировки. Опыт проводили следующим образом: блоки с пятикратной вытяжкой полиметилметакрилата (ПММА) размерами  $7 \times 5 \times 15$  мм раскалывали с помощью клиновидного ножа вдоль оси ориентации [6]. Свежие поверхности сколов далее подвергали ионной бомбардировке при одном и том же токе различное время (от 2 до 30 мин.). В работе использовали установку для ионной бомбардировки, аналогичную описанной в [7]. Травление производили в атмосфере аргона. Затем исследуемые поверхности изучали с помощью платино-кварцевых реплик [8].

Ниже приведены результаты электронно-микроскопического изучения реплик. Как видно из рис. 2, обнаруживается фибрillярная структура блока ориентированного полимера, описанная нами ранее [6].

Последующие снимки (рис. 3, 4) демонстрируют рельеф поверхности, получающийся после обработки в течение разного времени травления.

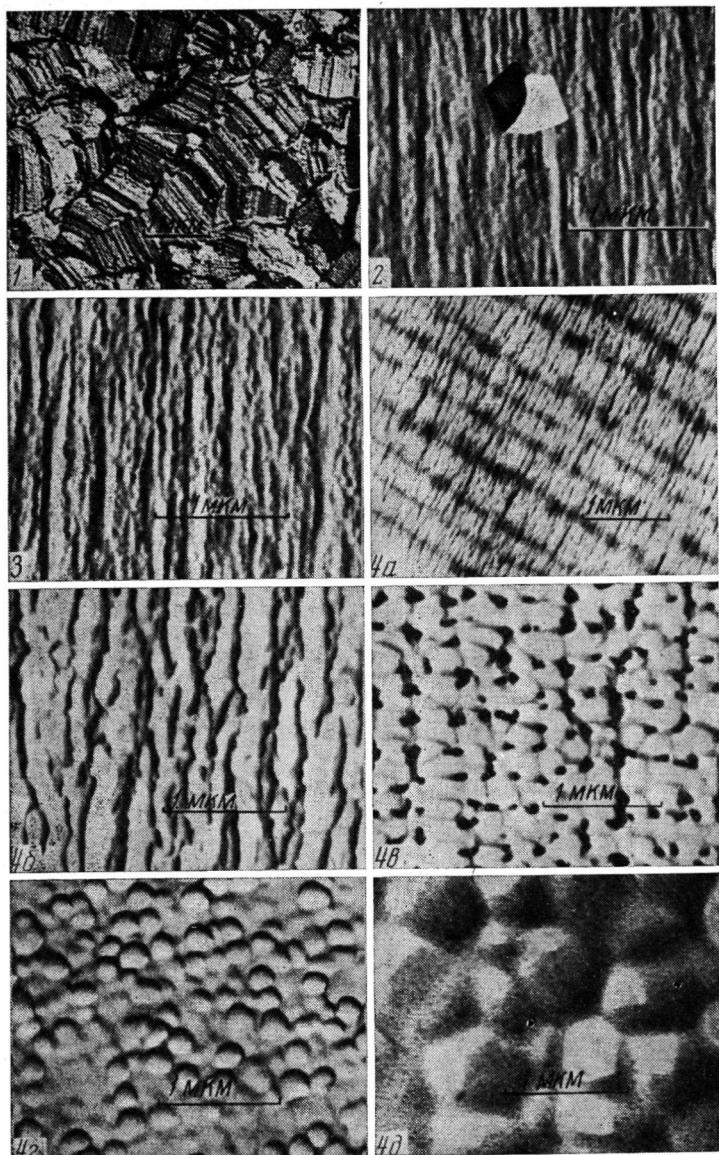


Рис. 1. Надмолекулярные образования в политетрафторэтилене. Реплика с поверхности образца, расколотого в жидким азоте

Рис. 2. Фибрillярные образования в ориентированном полиметилметакрилате. Реплика с нетравленной поверхности скола

Рис. 3. Реплика с поверхности скола ПММА, подвергнутого травлению ионной бомбардировкой в течение 2 мин. при  $I = 0,8 \text{ ма}$

Рис. 4. Реплика с поверхности скола ПММА после травления при  $I = 0,8 \text{ ма}$  в течение 4 (а), 7 (б), 10 (в), 20 (г), 30 мин. (д)

Можно видеть, что при малых временах воздействия рельеф поверхности действительно как бы «подтравливается» так, что фибрillярные структуры становятся выраженнее более отчетливо (рис. 3).

Однако дальнейшее увеличение времени травления приводит к столь значительным видоизменениям строения поверхности, что говорить о каких-либо надмолекулярных образованиях, имеющихся в блоке полимера, становится довольно рискованно. Можно наблюдать, например, появление полосатости в направлении, перпен-

дикулярном оси ориентации (рис. 4, а). При длительных же временах травления (рис. 4, б-д) поверхность полимера претерпевает очень большие видоизменения, которые обусловлены, по-видимому, локальными перегревами, деструкцией, оплавлением отдельных участков и т. д.

Поэтому нам кажется, что к опубликованным результатам по применению методов травления к исследованию структуры полимеров нужно относиться весьма осторожно. К сожалению, в большинстве работ не приводится изменение картины рельефа поверхности в процессе травления (либо в зависимости от времени травления, либо в зависимости от других условий процесса травления). Вероятно, эти методы обработки могут оказаться в дальнейшем перспективными, но они требуют тщательной разработки. Во всяком случае, при любом методе травления воздействие должно быть крайне незначительным, учитывая, что протравить необходимо лишь на очень малую глубину в десятки — сотни ангстрем. По-видимому, требуется соблюдение особых мер предосторожности во избежание перегрева поверхности полимеров. Можно думать, что использование длительных воздействий при значительных ионных токах вообще недопустимо. Например, в литературе имеются указания [9], что даже применительно к неорганическим стеклам сильные ионные пучки вызывают плавление, а не травление образца.

Однако в той же работе показано, что при соблюдении мер предосторожности можно успешно с помощью ионной бомбардировки обрабатывать поверхности таких легкоплавких веществ, как сегнетова соль, температура плавления которой составляет всего несколько десятков градусов.

### Выводы

1. Отмечается, что метод обработки поверхности блоков полимеров растворителями малопригоден для выявления структурных образований в полимерах.
2. На примере изучения поверхности сколов ориентированного полиметилметакрилата показано, что метод ионной бомбардировки также может приводить к появлению артефактов при изучении надмолекулярной структуры полимеров.
3. Обращается внимание на выбор мягких режимов травления как в случае травления в атмосфере инертных газов, так и в атмосфере активного кислорода.

Физико-технический институт АН СССР  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
13 II 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Х. Джеял, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
2. Е. Н. Andrews, Fracture in polymers, Oliver and Boyd, 1968.
3. F. R. Anderson, V. F. Holland, J. Appl. Phys., 31, 1516, 1960.
4. B. J. Spit, Faserforsch. und Textiltechn., 18, 161, 1967.
5. Л. И. Безрук, Диссертация, 1968.
6. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962.
7. T. K. Bierlin, H. W. Newkirk, B. Mastel, J. Amer. Ceram. Soc., 41, 196, 1958.
8. В. А. Марихин, Заводск. лаб., 29, 973, 1963.
9. Е. В. Спивак, А. И. Крохина, А. В. Лазарева, Докл. АН СССР, 104, 579, 1955.

### USING ETCHING METHODS FOR POLYMER STRUCTURE INVESTIGATION

*V. A. Marikhin, L. P. Miasnikova, M. Sh. Tuchvatullina*

#### *Summary*

Questions of the correct use of etching methods for discerning supermolecular structures in polymer blocks and their electron microscope study are discussed. It was shown that surface treatment by solvents alone is not suitable for discerning supermolecular structure. Surface cleavage of orientated polymethylmethacrylate showed that using ion bombardment for studying polymer supermolecular structure can also result in the appearance of significant artefacts. Care is needed for choosing fine etching conditions, not only in the case of etching in an atmosphere of inert gas, but in the case of active oxygen also.