

УДК 539.107:537.523

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗОРАЗРЯДНОГО ТРАВЛЕНИЯ  
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

*A. E. Чалых, И. И. Петрова, Ж. Г. Василенко,  
В. И. Герасимов, В. Г. Бруссенцова*

Изучена кинетика травления полиолефинов различной степени кристалличности в плазме высокочастотного кислородного разряда. Показана структурная чувствительность метода газоразрядного травления. Установлена корреляция между результатами исследования структуры кристаллических полиолефинов, полученными методами электронной микроскопии с применением газоразрядного травления и в азотной кислоте и рентгеноструктурного анализа. Показана возможность применения метода газоразрядного травления для выявления структуры кристаллических полимеров. Рекомендованы условия травления полимеров для выявления их надмолекулярной структуры.

В последние годы обработка полимеров в плазме высокочастотного (ВЧ) кислородного разряда нашла широкое распространение в электронной микроскопии в качестве универсального метода выявления надмолекулярной структуры. Однако, несмотря на большое число работ [1–6], выполненных с помощью этого метода, вопрос о его применении для изучения структурных особенностей аморфных и кристаллических полимеров продолжает оставаться дискуссионным [7, 8], что обусловлено рядом причин, основными из которых являются следующие: до сих пор отсутствуют экспериментальные данные, подтверждающие структурную чувствительность процесса эрозии полимеров в плазме газового разряда; для большинства исследованных полимеров не проведено сопоставления результатов электронно-микроскопического исследования морфологии протравленной поверхности с данными прямых структурных методов исследования; не установлены оптимальные режимы травления.

Решению этих задач на примере кристаллических полиолефинов и посвящена настоящая работа, конечная цель которой — экспериментальное обоснование возможности применения метода травления в плазме ВЧ кислородного разряда для изучения структуры кристаллических полимеров.

**Объекты и методы исследования**

Для изучения кинетики травления были использованы пленки полипропилена (ПП), степень кристалличности которых  $\alpha$  изменили от 10 до 80%. Низкие и средние значения  $\alpha$  получали смешением в  $\sigma$ -ксилоле атактического и изотактического ПП в различных соотношениях; средние и высокие  $\alpha$  ( $35 \leq \alpha \leq 80\%$ ) — путем закалки расплава изотактического ПП и последующего термического отжига [9]. Степень кристалличности образцов ПП определяли на основании результатов измерения плотности образцов с помощью градиентной колонки и рассчитывали по уравнению

$$\alpha = \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_k}, \quad (1)$$

где  $\rho_a$ ,  $\rho_k$  и  $\rho$  – удельные объемы полностью аморфного, кристаллического [10] и исследуемого образцов ПП соответственно.

Объектами для структурных исследований служили пленки (толщина 40–60 мкм), блоки (толщина >1 мм) и моноволокна (диаметр до 0,5 мм) ПЭ и ПП. Неориентированные блочные образцы были получены из расплава под давлением и подвергнуты ориентационной вытяжке на 1000 и 2000% при 50° со скоростью 0,5 см/мин [11].

Структуру образцов изучали рентгенографическим методом. Рентгенографическую съемку в больших углах проводили на аппарате УРС-55, в малых – на малоугловой камере [12]. Все ориентированные образцы на рентгенограммах в больших углах показывали высокориентированную С-текстуру кристаллитов.

Травление образцов и измерение скорости травления проводили в ВЧ безэлектродном кислородном разряде на установке, описанной ранее [13]. Давление кислорода и энергию электронов в зоне травления изменяли от 0,04 до 0,1 тор и от 2 до 5 эв соответственно. Часть образцов подвергали химическому травлению в парах дымящей азотной кислоты (98%) при 75° в течение 30 и 60 мин. [14].

Морфологию проправленных поверхностей образцов полимеров исследовали методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100В. Расчетная толщина реплик 30–35 Å.

### Результаты и их обсуждение

**Кинетические исследования.** Применение в электронной микроскопии газоразрядного травления в качестве метода выявления надмолекулярной структуры полимеров основано на предположении о различной скорости разрушения структурных элементов полимерного тела, обладающих различной степенью упорядоченности. Очевидно, что в этом случае под действием продуктов газового разряда на поверхности образца должен формироваться рельеф, адекватный структурным особенностям тела: выступы на проправленной поверхности будут соответствовать распределению структурных элементов, травящихся с меньшей скоростью, впадины – с большей. Поэтому при исследовании процесса травления важную роль играет экспериментальное доказательство различий в скоростях травления структурных элементов полимерного тела.

В зависимости от метода исследования следует различать весовую  $v_w$  и линейную  $v_l$  скорости травления. Линейная скорость травления связана с весовой соотношением  $v_l = v_w d^{-1}$ , где  $d$  – локальная плотность материала, и характеризует скорость продвижения фронта травления в глубь исследуемого образца. Специфика электронно-микроскопического исследования, связанная с изучением рельефа проправленной поверхности, подразумевает различие в линейных скоростях травления структурных элементов, тогда как весовые методы позволяют определить лишь  $v_w$ . В кристаллических полимерах независимое определение  $v_l$  аморфных и кристаллических областей представляет значительные экспериментальные трудности. Однако оценить это различие в первом приближении можно, исследуя влияние на

Таблица 1  
Кинетические характеристики травления полимеров

Полимер	$\Delta H$ , кал/моль [17]	Отношение скоро- стей травления		Оптимальное время травления, мин.		$v_w$ , мг/см <sup>2</sup> час
		расчи- тано по уравне- нию (4)	экспери- мент	эксперимент	расчи- тано по уравне- нию (6)	
Полиэтилен	960	4,8	—	10	—	0,20
»	960	—	—	30	25	0,08
»	960	—	—	4	6	0,35
Полипропилен	2600	74	2,5	3	1	0,24
Натуральный каучук	1050	5,6	—	—	—	0,28
Гуттаперча	2040	17	5,4	5–8	7	0,17
Полизиэтилентерефталат	5500	>100	—	20 [18]	—	0,10
Политетрафторэтилен	1460	11,3	—	7–9 [19]	10	0,09

кинетику процесса разрушения в плазме газового разряда степени кристалличности полимерного материала.

Из рис. 1 можно видеть, что все кинетические кривые пленок ПП с различной  $\alpha$  представляют собой прямые линии, исходящие из начала координат, что позволяет легко рассчитать  $v_b$ . С увеличением  $\alpha$  угол наклона прямых закономерно уменьшается. При этом  $v_b$  линейно уменьшается с  $\alpha$ . Экстраполируя прямую  $v_b(\alpha)$  на соответствующие ординаты, мы получили эффективные значения скоростей травления кристаллических  $v_{bk}$  и аморфных  $v_{ba}$  областей полимера (табл. 1). Изменение режима травления изменяет лишь абсолютные значения скоростей травления, при этом отношение  $v_{ba}/v_{bk}$  остается постоянным в пределах ошибки эксперимента. Аналогичный характер зависимости  $v_b$  от  $\alpha$  получен нами и для других полимерных материалов (натурального каучука, гуттаперчи, полиэтилентерефталата (ПЭТФ)) и, вероятно, является общим для разных кристаллических полимеров\*.

Различие в скоростях травления  $v_{bk}$  и  $v_{ba}$ , как нам кажется, связано с различной реакционной способностью макромолекул, расположенных в кристаллических и аморфных областях. Если рассматривать процесс эрозии полимеров в плазме ВЧ кислородного разряда как активированный процесс, то для констант скоростей этого процесса можно записать выражение типа уравнения Аррениуса для аморфной

$$k_a = C_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

и кристаллической областей

$$k_k = C_k \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $E_k$  и  $E_a$  — эффективные энергии активации процесса эрозии кристаллических и аморфных участков поверхности полимера. Предположим, что константы  $C_k$  и  $C_a$  равны. Тогда отношение скоростей реакций определится выражением

$$\frac{k_a}{k_k} = \exp \frac{\Delta E}{RT}, \quad (4)$$

где  $\Delta E = E_k - E_a$ . Поскольку начальное энергетическое состояние компонентов реакции отличается на теплоту плавления кристаллических областей  $\Delta H$ , можно, в первом приближении, принять  $\Delta E \approx \Delta H$ . Воспользовавшись величинами  $\Delta H$  для различных полимеров [17], мы по уравнению (4) рассчитали значение  $k_a/k_k$ . Как видно из табл. 1,  $k_a/k_k$  для ПП больше найденной экспериментально эффективной величины. Это различие, вероятно, связано с тем, что скорость травления полимера  $v_b$  мы относили к единице геометрической поверхности образца, тогда как его истинная поверхность в процессе травления возрастает и в основном определяется поверхностью кристаллической части полимера. Тем не менее установленное нами раз-

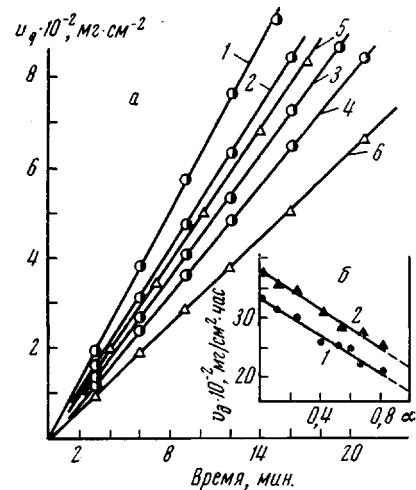


Рис. 1. Кинетические кривые изменения веса  $v_q$  пленок ПП различной степени кристалличности (1–4), НК (5) и гуттаперчи (6) в процессе травления (а) и зависимость скорости травления от степени кристалличности ПП при различных параметрах газового разряда (б):

*a* — степень кристалличности: 1 — 0, 2 — 0.18, 3 — 0.16, 4 — 0.14%; *b* — давление кислорода: 1 — 0.06–0.07, 2 — 0.03–0.04 torr;  $\alpha < 3$  (1) и  $\approx 5$  (2)

\* Образцы пленок гуттаперчи и ПЭТФ различной степени кристалличности готовили по методикам, описанным в работах [15, 16].

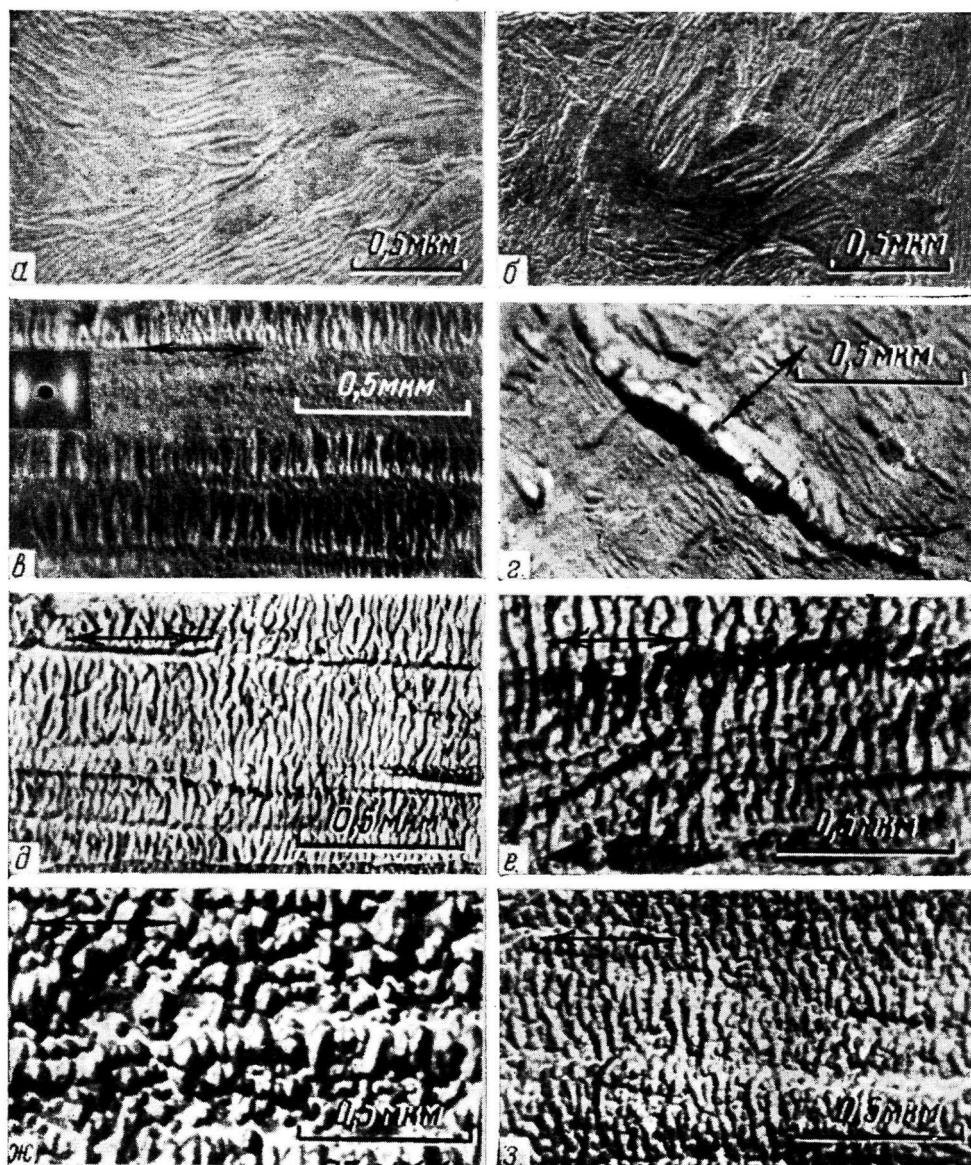


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии реплик с протравленной поверхности неориентированных (а, б) и ориентированных (в — з) пленок ПЭ (а — ж) и ПП (з) в плазме ВЧ кислородного разряда (а, в, д — з) и в парах азотной кислоты (б, г); поверхность образца (в), середина (д), время травления 10 (а, в, д), 30 (е) и 60 мин. (ж). Направление ориентации пленок полимеров показано стрелкой.

личие в скоростях травления кристаллической и аморфной составляющих ПП достаточно для формирования рельефа высотой в несколько десятков ангстрем в течение нескольких минут. Следует отметить, что представленные в табл. 1 значения  $k_a/k_i$  могут быть использованы, как будет показано ниже, для предварительного выбора времени травления полимеров в плазме ВЧ кислородного разряда.

**Электронно-микроскопические исследования.** Изучение условий, при которых образующийся на протравленной поверхности полимера микрорельеф идентичен его надмолекулярной структуре, проводили на сферолитных и ориентированных образцах. Выбор этих объектов исследования

Таблица 2

**Большие периоды и расстояние между максимумами почернения ( $L$ , Å) на электронных микрофотографиях**

Характеристика образца ПЭ	Большой период (рентген), Å	$L$ при различных временах травления в ВЧ-разряде, мин.			Травление $HNO_3$ , 75°, 60 мин.
		10	30	60	
Поверхность образца	214	205	280	340	224
Скол вблизи поверхности	214	225	275	350	—
Скол, середина образца	214	220	—	—	—
Моноволокно, поверхность	280	240	—	—	—
Моноволокно, отожженное	520	470	—	—	480
Пленка, поверхность	105	110	130	400	120
Неориентированный образец (высота ламели)	100	108	—	—	—
ПП, пленка, поверхность	230	(<5 мин.)	—	—	—

объясняется двумя причинами. Во-первых, классическая для морфологии кристаллических полиолефинов сферолитная структура легко обнаруживается электронно-микроскопически при любом способе препарирования и однозначно может быть определена другими методами исследования. Во-вторых, на ориентированных образцах можно не только проследить влияние режимов травления на качественную картину морфологии, но и оценить величину тонкой структуры [7, 8, 20].

Для однозначного решения вопроса о том, какая из морфологических картин, образующаяся при травлении, идентична исходной структуре образца, полученные результаты были сопоставлены с результатами химического травления в парах азотной кислоты. Такое сопоставление оправдано, так как химическое и газоразрядное травление сходны по механизму формирования микрорельефа; кроме того, метод травления в парах азотной кислоты применительно к ПЭ тщательно изучен [21].

На рис. 2 представлены типичные результаты исследования протравленных поверхностей пленок полимеров. Можно видеть, что микрофотографии с поверхности образцов, протравленных в газовом разряде и в дымящей азотной кислоте, практически одинаковы. Неориентированный образец имеет ярко выраженную сферолитную структуру, хорошо видны ламели, выходящие под разными углами к поверхности, что типично для блочных образцов. Высота ламелей, составляющих сферолиты, рассчитанная по длине тени, сопоставима с размерами ламелей, определенными рентгенографически (табл. 2) (рис. 2 — см. вклейку к стр. 1248).

На микрофотографиях ориентированных образцов видна типичная для кристаллических ориентированных полимеров картина паракристаллических слоев. Поперечный размер слоев — большой период ( $L$ ) — оценивали по расстоянию между максимумами почернения вдоль оси ориентации (рис. 3). Была проведена статистическая обработка полученных электронно-микроскопических фотографий и построены кривые распределения  $L$  по размерам для различных условий травления. Как видно из рис. 4, име-

ет место гауссово распределение  $L$  по размерам. С увеличением времени травления положение кривой  $L(N)$  смещается в сторону больших значений  $L$ , при этом полуширина кривой возрастает.

Высота ламелей сферолитных образцов и размеры  $L$  ориентированных образцов, соответствующие максимумам на кривых распределения, сопоставлены в табл. 2 с соответствующими величинами, определенными рентгенографически. Как видно из табл. 2, результаты, полученные при обработке электронных микрофотографий с травлением  $<10$  мин. при  $v_b=0,20$ ,  $<5$  мин. при  $v_b=0,35$  и  $<30$  мин. при  $v_b=0,08 \text{ мг/см}^2\text{час}$ , находятся в хорошем согласии с данными малоуглового рассеяния рентгеновых лучей,

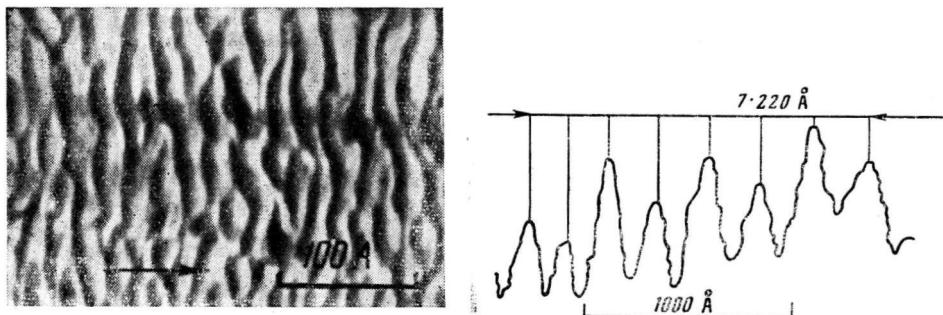


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок реплики с поверхности травления ориентированной пленки ПЭ и кривая фотометрирования. Стрелкой указано направление ориентации

а также с результатами, полученными при травлении в  $\text{HNO}_3$ . На наш взгляд, такое соответствие является достаточным доказательством того, что выявляемая при травлении и наблюдаемая на электронных микрофотографиях структура идентичная фактически имеющейся в образце.

В ряде работ, посвященных изучению надмолекулярной структуры полимеров методом травления, указывалось, что при увеличении времени травления качественная картина рельефа поверхности не меняется, но размеры структурных элементов, в частности  $L$ , для ориентированных систем значительно возрастает. Увеличение  $L$  в одних работах [7, 8] считают артефактом, в других [1] — объясняют тем, что при увеличении времени травления обнажаются лежащие глубже слои с иной, чем у поверхности, структурой. Для всех исследованных нами образцов рентгеновская дифракция под малыми углами обнаруживает существование только одного большого периода, которому соответствует достаточно четкий рефлекс на рентгенограммах (рис. 2). Тем не менее при увеличении времени травления (до 60 мин.) мы также наблюдали увеличение расстояния между максимумами почернения на микрофотографиях\* (рис. 3).

Вследствие этого было проведено изучение структуры ориентированных образцов по толщине двумя независимыми методами. В первом — проникновение на разную глубину осуществляли постепенным травлением поверхности образца в течение 10, 30 и 60 мин., что соответствовало углублению на 0,1–0,2,  $<1$  и  $<2 \text{ мкм}$ ; во втором — послойным снятием материала путем складывания вдоль оси ориентации при температуре жидкого азота с последующим травлением в течение 10 мин. Результаты измерения  $L$  представлены в табл. 2 и на рис. 2 и 4. Как видно, расстояния между максимумами почернения почти не отличаются друг от друга и близки к величине большого периода, что указывает на идентичность микроструктуры ПЭ внутри блока и на его поверхности. При

\* Специальное рентгенографическое исследование структуры образцов до и после травления показало, что в выбранном режиме травления надмолекулярная структура образца не изменяется.

увеличении же времени травления образца с поверхности  $L$  возрастает. Следовательно, рост размеров «большого периода» при увеличении времени травления происходит за счет изменения рельефа и является артефактом.

Увеличение большого периода при длительном травлении может быть обусловлено рядом причин: отжигом образца в процессе длительного травления, неполным удалением продуктов с поверхности, искажением структуры за счет разрушения выступающих над поверхностью участков микрорельефа. Анализ этих причин — предмет дальнейших исследований.

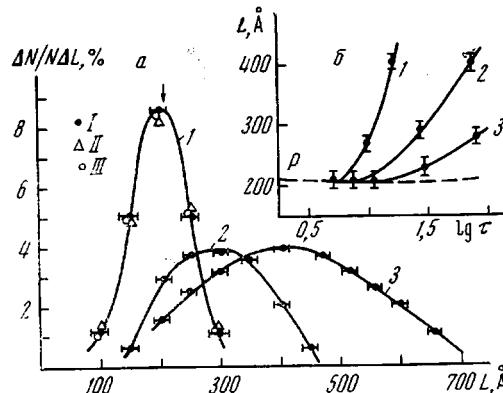


Рис. 4. *a* — Кривые распределения по размерам расстояний между максимумами почернения на электронно-микроскопических фотографиях, полученных с проправленной поверхности ориентированных пленок ПЭ при времени травления 10 (I), 30 (II) и 60 мин. (III); I — поверхность образца; II — приповерхностный слой; III — середина образца. Стрелкой указано положение рентгеновского большого периода; *b* — изменение положения максимума кривых распределения в зависимости от времени травления (мин.) при различных режимах (мощности) работы генератора:  $1 > 2 > 3$ ; пунктирная прямая — рентгеновский большой период

Однако уже сейчас можно сказать, что перечисленные факторы не имеют большого значения при малых временах (менее 10 мин.) и «мягком» режиме травления и поэтому в таких условиях надмолекулярная структура, наблюдаемая на электронно-микроскопических фотографиях, адекватна структуре образца.

**Условия и время травления.** Вопрос выбора режимов травления полимеров в плазме ВЧ кислородного разряда имеет две стороны. Прежде всего он связан с установлением параметров ВЧ-разряда, при которых в процессе травления не происходило бы значительного повышения температуры образца и его поверхности. Как показано нами ранее [13], для выполнения этого условия, если процесс травления проводится при комнатной температуре без принудительного терmostатирования образца, необходимо, чтобы энергия электронов была менее 6 эв, а давление кислорода  $p \geq 0,04$  тор. Эти параметры ВЧ-разряда составляют верхнюю границу применения метода для структурных исследований.

Кроме того, он связан с выбором времени травления  $\tau$ , необходимого для выявления надмолекулярной структуры исследуемого объекта. В общем случае для каждого конкретного объекта установление  $\tau$  требует проведения комплекса исследований с обязательным привлечением прямых структурных методов. Однако если каким-либо способом для одного из полимеров при определенном режиме травления установлены  $\tau'$  и  $v_b'$ , то для определения  $\tau''$  для других полимеров либо при переходе

на другой режим работы установки можно пользоваться простыми соотношениями.

Поскольку скорости травления структурных элементов полимерного тела  $v_a'$  и  $v_a''$  различны, то за время обработки образца  $\tau$  продуктами газового разряда на его поверхности возникает микрорельеф, высота выступов которого будет определяться соотношением

$$\Delta h = (v_a' - v_a'') \tau \quad (5)$$

Так как  $v_a'/v_a'' = M$ ,  $M \gg 1$ ,  $d \approx 1$ , соотношение (5) можно переписать

$$\Delta h = v_a'' (M-1) \tau \approx v_b M \tau \quad (6)$$

Предположим, что  $\Delta h$  для всех полимеров одинаково, тогда

$$\tau'' = \frac{v_b' M' \tau'}{v_b'' M''} \quad (7)$$

или если  $M' = M''$ , что имеет место при переходе с одного режима на другой

$$\tau'' = \frac{v_b'}{v_b''} \cdot \tau', \quad (8)$$

где  $v_a'$  и  $v_b''$  — скорости травления различных полимеров либо одного и того же полимера, но в различных режимах.

Таким образом, зная  $M$ , которые можно оценить по уравнению (4), и определяя экспериментально  $v_b'$  и  $v_b''$ , можно по известному  $\tau'$  рассчитать значение  $\tau''$ . Подобный расчет и экспериментальная его проверка были нами выполнены на примере ПЭ при переходе с одного режима на другой, а также для различных полимеров. Из табл. 1 и 2 можно видеть, что результаты расчетов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Институт физической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
11 X 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A13, 2905, 1972.
2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A10, 407, 1969.
3. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук, Докл. АН СССР, 178, 1116, 1968.
4. Э. И. Евко, М. Р. Киселев, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
5. Е. Н. Владычина, О. Р. Дьяченко, В. Н. Троенко, Т. П. Каменина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1960, № 5, 59.
6. А. Е. Чалых, Н. А. Шипачева, И. И. Петрова, В. М. Лукьянович, Ж. физ. химии, 36, 1175, 1972.
7. R. G. Maghan, W. J. Jamer, W. Bosch, J. Appl. Polymer Sci., 9, 17, 1965.
8. В. А. Марихин, Высокомолек. соед., A13, 946, 1971.
9. Wada Yasaku, Hotta Yasuko, J. Polymer Sci., C23, 583, 1969.
10. G. Natta, J. Polymer Sci., 16, 131, 1955.
11. В. И. Герасимов, Диссертация, 1970.
12. В. И. Герасимов, Д. Я. Цеанкин, Приборы и техника эксперимента, 2, 204, 1969.
13. А. Е. Чалых, И. И. Петрова, А. Авганов, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., B15, 421, 1973.
14. R. P. Palmer, A. J. Cobbold, Makromolek. Chem., 74, 174, 1964.
15. Н. А. Шипачева, С. П. Орлова, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., A14, 1132, 1972.
16. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 8, 2046, 1966.
17. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1968.
18. К. З. Гумаргалиева, Е. М. Белавцева, М. Р. Киселев, Э. И. Евко, Высокомолек. соед., 8, 1742, 1966.
19. А. Е. Чалых, И. И. Петрова, Е. Л. Гальперин, В. М. Лукьянович, Тезисы 8-й конференции по электронной микроскопии, «Наука», 1971, стр. 149.
20. Д. Джейл, Полимерные моноокристаллы, «Химия», 1968.
21. K. H. Illers, Makromolek. Chem., 118, 88, 1968.