

**ОТДЕЛЕНИЕ РЕПЛИК ОТ ПРОТРАВЛЕННОЙ В КИСЛОРОДНОЙ
ПЛАЗМЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

Лебедев Е. В., Геде И., Безрук Л. И., Липатов Ю. С.

Для облегчения отделения реплик использовали пассивирование полимерной поверхности после травления длительной выдержкой в атмосфере бутилового и изобутилового спирта и повторное кратковременное воздействие плазмой на образец с нанесенной репликой.

Исследование полимеров с помощью просвечивающих электронных микроскопов имеет ряд проблем, связанных с методом подготовки образцов. Одним из существенных недостатков прямого метода, основанного на использовании ультратонких срезов, является его малая применимость при исследовании полимерных композиций с твердым минеральным наполнителем, не позволяющим получать качественных срезов. В подобных ситуациях прибегают к косвенному методу исследования структуры — методу реплик [1]. Рельеф, отражающий строение композиций, очень часто формируют травлением в кислородной плазме высокочастотного безэлектродного разряда [2]. Однако почти всегда в результате подобной обработки поверхность полимеров активируется, и ее адгезионные характеристики становятся настолько высокими, что наносимую вслед за этим углеродную или другую реплику не удается оторвать от полимера [3].

При отделении углеродных и платиново-углеродных реплик с помощью желатиновых капель (30%-ный раствор желатины в воде) мы использовали следующие приемы (рисунок). Необходимым условием отделения реплик является выполнение неравенства $E_1 < E_2$, где E_1 — адгезия реплики к полимеру, E_2 — к желатине. Следовательно, имеется два варианта повышения вероятности отрыва реплик: понижение адгезии реплики к полимеру и повышение к желатине. В качестве первого варианта мы использовали пассивирование поверхности образцов после травления длительной выдержкой (до нескольких суток) в парах низкомолекулярных спиртов (бутилового и изобутилового). Ранее отмечалось [4], что обработка такой поверхности парами спиртов (метанола) значительно снижает адгезионную способность поверхностных слоев. Однако, несмотря на положительные результаты, полученные на многих типах полимеров, рекомендовать этот способ как универсальный мы не можем ввиду того, что некоторые полимеры, набухая в парах спиртов, деформируются и их исходная структурная организация искажается.

Вторым, наиболее эффективным, оказался прием, связанный с кратковременной повторной обработкой исследуемого образца в той же плазме, но уже после нанесения реплики. Такая обработка делает поверхность углеродной (платиново-углеродной) реплики лиофильной [5], и ее адгезия к желатине резко возрастает. Съем реплик после подобной обработки удавалось проводить даже в тех случаях, когда их напыляли непосредственно сразу после травления. В некоторых случаях при этом наблюдался когезионный отрыв вдоль поверхности реплика — полимер, что приводило к образованию на поверхности реплики дискретного полимерного слоя, затрудняющего ее исследование в электронном микроскопе. Существенно, что после непродолжительной выдержки протравленного образца (до нескольких часов) на воздухе или в парах спиртов удается понизить количество захватываемого полимера и получить высококачественные реплики. Таким образом, комбинацией выдержки образцов перед напылением и повторного травления после напыления можно значительно ускорить исследование полимеров методом реплик и повысить качество получаемых в электронном микроскопе изображений. Однако следует отметить, что повторная обработка сопровождается взаимодействием активных компонентов плазмы с материалом реплики, приводящим к тому, что углеродная реплика может полностью «сгореть». Например, реплика толщиной около 25–30 нм полностью сгорает в плазме безэлектродного высокочастотного разряда в кислороде с концентрацией электронов $(6-8) \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ за 4–6 мин. при давлении в разрядном объеме $\sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ тор}$. Поэтому для активации поверхности реплик повторным травлением нужно проводить в мягких условиях травления при концентрации электронов в плазме $\sim 1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ в течение 1–2 мин.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Центральный институт органической химии АН ГДР

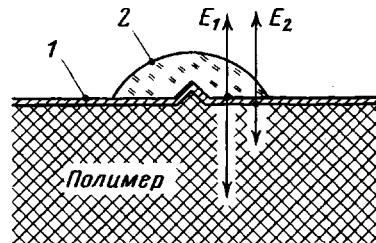


Схема отделения реплик с помощью капли желатины: 1 — реплика, 2 — желатина

Поступила в редакцию
15 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шиммель, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1972.
 2. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, в кн. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 3.
 3. R. H. Hansen, I. V. Paskale, T. De Benedictis, P. M. Rentseps, J. Polymer Sci., A3, 2205, 1965.
 4. А. Е. Чалых, И. И. Петрова, Н. А. Щипачева, Э. И. Ееко, В. М. Лукъянович, Ж. физ. химии, 46, 1775, 1972.
 5. Л. И. Безрук, Диссертация, 1967.
-

УДК 541.64 : 543.544

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА ФАКТОРА ПРИБОРНОГО УШИРЕНИЯ В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ОЛИГОМЕРОВ ПО ЭТАЛОННЫМ ОБРАЗЦАМ

Романов А. К., Евреинов В. В., Эйтелис С. Г.

Получены аналитические выражения, позволяющие определять параметр приборного уширения в ГПХ по ширине на полувысоте хроматограммы эталонного образца и его полидисперсности. Рассчитанные параметры сопоставлены с вычисленными на ЭВМ по методу, предложенному Хамилеком и Раем.

Для получения функций ММР из данных гель-проникающей хроматографии (ГПХ) необходимо знать функцию приборного уширения $G(V)$, размытие линии индивидуального вещества на выходе прибора и калибровочную зависимость элюиентного объема растворителя V от молекулярной массы M индивидуальных веществ (гомологов), содержащихся в полимере.

Форма линии размытия индивидуального вещества зависит от геометрии колонок, упаковки геля, молекулярной диффузии полимерных молекул в подвижной фазе, условий ввода пробы и т. д. и в большинстве случаев хорошо аппроксимируется гауссовой функцией

$$G(V, V_0) = \sqrt{\frac{h}{\pi}} \exp\{-h(V - V_0)^2\} \quad (1)$$

Тангом [1] был предложен способ экспериментального определения параметра h , основным недостатком которого является сложность его технического осуществления. Более удобный метод определения был предложен Хамилеком и Раем [2]. Для линейной калибровочной зависимости $V = C_1 - C_2 \ln M$ и гауссовой функции приборного уширения были получены уравнения, связывающие параметр h с истинными и полученными в предположении бесконечного разрешения средними молекулярными массами $\bar{M}_{n(\infty)}$, $\bar{M}_{w(\infty)}$.

На величину параметра h в этом случае сильно влияет ошибка в определении средних молекулярных масс, и при их вычислении в предположении бесконечного разрешения требуется точная запись гель-хроматограммы в цифровом коде и использование ЭВМ.

Нами предлагается аналитический метод расчета фактора h для олигомеров по эталонным образцам, позволяющий определять h без использования ЭВМ. Предположим, что весовая функция ММР эталона описывается распределением

$$W(M) = \frac{\rho(\rho M)^{\alpha+1} e^{-(\rho M)}}{\Gamma(\alpha+2)}, \quad (2)$$

где $\Gamma(\alpha+2)$ – гамма-функция Эйлера. Если α – целое положительное число, $\Gamma(\alpha+2) = (\alpha+1)!$, $M_w/M_n = (\alpha+1)/\alpha$. Для линейной зависимости $\ln M$ от V ($M = D_1 \cdot \exp\{-D_2 V\}$) после преобразования $W(M)$ к координатам V получим функцию $W(V)$, квадрат ширины которой на полувысоте с хорошей точностью описывается формулой

$$\Delta H_w^2 = \frac{18}{D_2^2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{9} \cdot \frac{\ln 2}{\alpha+2}} \right), \quad (3)$$

при $\alpha=1$ ошибка не превышает 1,6%, $\alpha=10-0,5\%$.