

в системе состава 1:1 вряд ли наблюдались бы объемистые структурные элементы, которые, по всей видимости, образованы Ц.

При изучении растворов во времени было замечено, что размеры Ц-сферолитов увеличиваются. В случае смешанных растворов состава Ц : ПАН = 80 : 20; 70 : 30; 50 : 50 сферолитные и сферолитоподобные образования имеют тенденцию к объединению в многослойные структуры. Этот факт, на наш взгляд, можно рассматривать в качестве четкого признака фазового разделения в растворе Ц – ПАН в хлориде цинка.

При наблюдении за изменением состояния растворов Ц также установлено, что попадание влаги в раствор приводит к разрушению сферолитных образований. Из данных рис. 2 следует, что на ранних стадиях контакта раствора с влагой воздуха по окрестности сферолита появляется темное кольцо, размеры которого впоследствии увеличиваются, и на завершающих стадиях сферолиты практически не просматриваются.

Таким образом, формирование в растворах смесей Ц с ПАН сферолитных образований может служить указанием на несовместимость данной полимерной пары в водном растворе хлорида цинка. Поскольку такие растворы во времени не расслаиваются вследствие высокой вязкости, оценка степени совершенства и скорости роста сферолитов может быть предложена в качестве доступного и надежного метода определения совместимости Ц с синтетическими полимерами в  $ZnCl_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лущик Л. Г., Гриншпан Д. Д., Воронков В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 7. С. 556.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
при Белорусском государственном  
университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
30.01.91

УДК 541.64:59:541.64:539.2

© 1991 г. Д. В. Новиков, А. В. Варламов, С. С. Мнацаканов

#### КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАРТИН ДЕКОРИРОВАНИЯ ЗОЛОТОМ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО ПОЛИМЕРА

Описан новый метод количественного анализа тонкой структуры поверхности полимерного материала. Метод позволяет определить величину большого периода в структуре поверхности, средние размеры упорядоченной части и аморфной прослойки, а также долю упорядоченных макромолекул на поверхности. Рассмотрены методики получения и обработки картин декорирования золотом поверхности полимерного материала и декорирования золотом электрически активной германиевой ракелики с исследуемой поверхностью. Приведены методики расчета параметров надмолекулярной структуры из параметров функции радиального распределения декорирующих кристаллов. Возможности метода продемонстрированы на примере пленки из триацетата целлюлозы.

Метод декорирования золотом успешно применяют в электронной микроскопии при анализе тонкой структуры поверхности твердых тел [1]. Суть его состоит в получении на исследуемой поверхности картины дискретного распределения мельчайших кристаллов золота, образующихся при вакуумном напылении. Многочисленными исследованиями показано, что при определенных условиях зародышебразование декорирующих кристаллов происходит преимущественно на местах повышенной энергии в по-

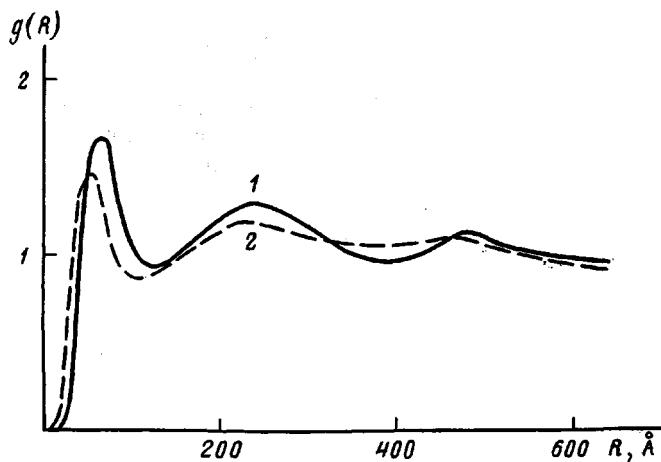


Рис. 1. Функции радиального распределения  $g(R)$  точечных кристаллов золота для «зеркальной» (1) и «воздушной» (2) поверхностей ТАЦ-пленки.  $R$  – расстояние от произвольно выбранного кристалла

тенциальном поле поверхности. Этими местами являются как топографические неровности поверхности, так и активные элементы структуры поверхности, которыми могут быть точечные дефекты, области локализации электрического заряда, границы раздела фаз, примесные включения и т. д.

В практике структурного анализа полимеров с помощью декорирования изучают главным образом морфологию поверхности полимерных кристаллов, имеющих четко выраженные элементы микрорельефа [2]. Применение же декорирования для исследования тонкой структуры поверхности преимущественно аморфных полимерных материалов, характеризующихся слабо выраженным микрорельефом и отсутствием крупных структурных форм, требует особого подхода вследствие пониженной избирательности зародышеобразования декорирующих кристаллов золота. Такой подход, предложенный ранее в работе [3], учитывает не только природу центров зародышеобразования, но и специфику начальных стадий роста кристаллов золота. На основе представлений [4, 5] о микрогетерогенности аморфных полимеров нами было показано, что процессы зарождения и роста кристаллов на аморфных и упорядоченных областях имеют свои особенности. С одной стороны, преимущественное образование зародышей происходит на аморфных областях и по границам с упорядоченными, где существует повышенная концентрация дефектов структуры. Образующиеся при этом точечные кристаллы золота фиксируют положение разупорядоченных областей макромолекул, проявляя таким образом аморфные и граничные дефекты структуры полимера. С другой стороны, образование зародышей происходит и на поверхности упорядоченных областей – зерен в структуре полимера. Однако повышенная диффузионная подвижность атомов золота на зернах приводит к образованию на них крупных кристаллов главным образом по механизму коалесценции точечных.

Разработанная ранее [3] методика количественного структурного анализа поверхности аморфного полимерного материала на примере пленки из ТАЦ включает декорирование поверхности золотом, исключение из декорирующей картины крупных кристаллов золота, образовавшихся в результате ближней коалесценции точечных, и построение функции радиального распределения  $g(R)$  точечных кристаллов. На рис. 1 представлены функции  $g(R)$  для «зеркальной» и «воздушной» сторон ТАЦ-пленки. Позиция первого максимума функции  $g(R)$  соответствует наиболее вероятному расстоянию между дефектами, позиция второго максимума –

периоду чередования аморфных и граничных дефектов или величине большого периода в структуре полимера, который представляет собой сумму средних размеров упорядоченной части и аморфной прослойки. Позиция третьего максимума соответствует удвоенной величине позиции второго.

Исходя из функции  $g(R)$ , можно рассчитать параметры структуры поверхности. Для этого воспользуемся формальными понятиями стереографии и модельными представлениями о надмолекулярной структуре полимера. Допустим, что упорядоченную часть полимерной матрицы образуют зерна сферической симметрии среднего радиуса  $\bar{R}$ . Тогда период чередования зерен  $l$ , соответствующий значению позиции второго максимума функции  $g(R)$  можно представить как

$$l=2\bar{R}+\bar{d}, \quad (1)$$

где  $\bar{d}$  — средняя толщина аморфной прослойки.

Определим стереографический период  $l_c$  как

$$l_c=\bar{s}+\bar{d} \quad (2)$$

( $\bar{s}$  — средний сегмент зерна).

Согласно работе [5],

$$\bar{s}=\kappa l_c \quad (3)$$

Здесь  $\kappa$  — доля площади поверхности занятой зернами.

Связь между величинами среднего сегмента  $\bar{s}$  и среднего радиуса  $\bar{R}$  зерна, согласно работе [6], выражается формулой

$$\bar{s}=\frac{\pi}{2}\bar{R} \quad (4)$$

Комбинируя уравнения (1), (2) и (4), получим

$$l_c=\frac{\pi}{2}\bar{R}+\bar{d}=l-0,43\bar{R} \quad (5)$$

Приравнивая выражение (3) к (4) и учитывая формулу (5), получим

$$\frac{\pi}{2}\bar{R}=\kappa(l-0,43\bar{R})$$

Откуда

$$\bar{R}=\frac{\kappa l}{0,43\kappa+1,57} \quad (6)$$

Для определения  $\kappa$  используем равенство

$$(S-S_a)\rho_a=S\rho, \quad (7)$$

где  $S$  — суммарная площадь поверхности,  $S_a$  — площадь занятая зернами,  $\rho_a$  — поверхностная концентрация точечных кристаллов золота на аморфных прослойках,  $\rho$  — средняя плотность точечных кристаллов по всей поверхности.

Учитывая высокий близкий порядок во взаимном расположении точечных кристаллов золота, можно с некоторым приближением принять

$$\rho_a=\frac{1}{r^2}, \quad (8)$$

где  $r$  — наиболее вероятное расстояние между точечными кристаллами золота, которое соответствует положению первого максимума функции  $g(R)$ .

Таблица 1

**Структурные параметры, полученные при декорировании золотом различных поверхностей ТАЦ-пленки**

Сторона пленки	$\rho \cdot 10^{-3}$ , МКМ $^{-2}$	$r$ , Å	$l$ , Å	$\bar{R}$ , Å	$\bar{d}$ , Å	$\chi$
Воздушная	10,0	60	230	80	70	0,64
Зеркальная	5,3	70	230	90	50	0,74

Подставляя выражение (8) в (7) и учитывая, что

$$\chi = \frac{S_s}{S}$$

получаем

$$\chi = 1 - \bar{\rho} r^2 \quad (9)$$

Совместное применение уравнений (1), (6) и (9) позволяет из положения максимумов функции  $g(R)$  определить средний радиус надмолекулярных образований полимера  $\bar{R}$ , долю упорядоченного полимера на поверхности  $\chi$  и среднюю толщину аморфной прослойки  $\bar{d}$ . В табл. 1 приведены рассчитанные по предлагаемому алгоритму параметры структурной организации на «зеркальной» и «воздушной» сторонах ТАЦ-пленки.

В подтверждение полученных результатов и в развитие методов тонкого структурного анализа поверхности при помощи декорирования золотом, нами был разработан принципиально новый, оригинальный метод с применением переходных слоев — реплик, контрастно воспроизводящих особенности тонкой структуры исследуемой поверхности — матрицы.

Пленку для исследования формовали при помощи линейки с зазором на нивелированном зеркальном стекле из раствора ТАЦ (степень замещения 2,8) в смеси метиленхлорид — этанол (9 : 1). В качестве электрически активной реплики использовали напыленную в вакууме пленку аморфного германия толщиной ~50 Å. Германиевую пленку отрывали от исследуемой поверхности и полученную реплику декорировали вакуумным напылением золота до эффективной толщины слоя 4 Å. Фотографирование полученной картины декорирования производили в электронном микроскопе ЭМВ-100 Л.

Визуальный анализ декорограмм германиевых реплик с поверхностей ТАЦ-пленки (рис. 2) показывает, что распределение кристаллов золота неоднородно: наряду с областями достаточно плотного расположения кристаллов имеются свободные от золота области. Декорограмма реплики с «зеркальной» стороны ТАЦ-пленки характеризуется наличием более крупных в сравнении с «воздушной» форм, которые, однако, неоднородны по плотности. Заслуживает внимания наличие слабо выраженной текстуры для декорограммы реплики с «воздушной» стороны. Текстура может быть связана с направлением движения линейки при формировании пленки. Все это свидетельствует об избирательном зародышеобразовании кристаллов золота на поверхности германиевой реплики, которая представляет собой носитель записи информации о микронеоднородной структуре поверхности оригинала.

Эффект передачи германиевой реплике информации о структуре поверхности матрицы обусловлен полупроводниковой природой германия. Высокая концентрация акцепторных состояний германия в аморфных пленках [7] приводит к тому, что при отрыве пленки германия от поверхности матрицы, обладающей электронодонорными свойствами благодаря наличию в ТАЦ эфирных групп, на поверхности германиевой реплики об-

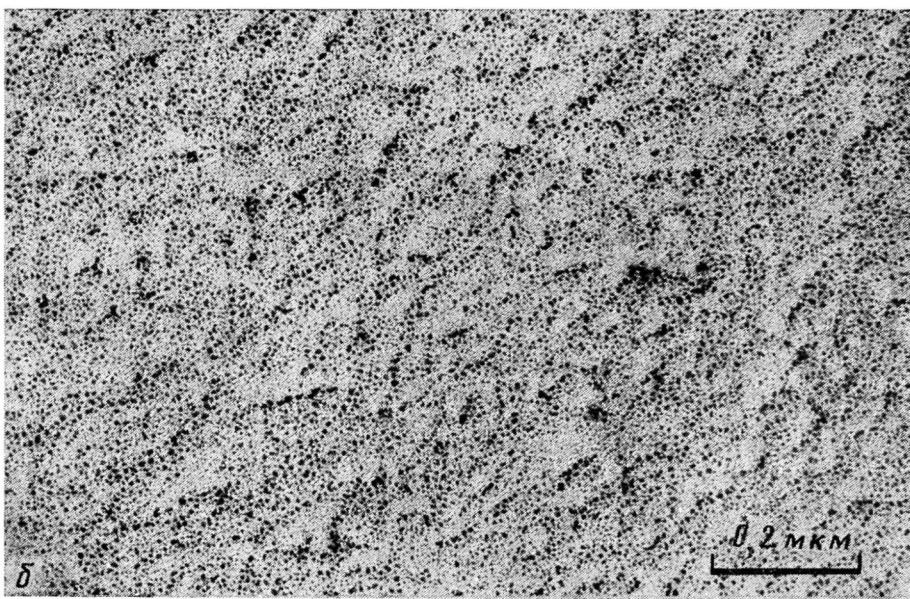
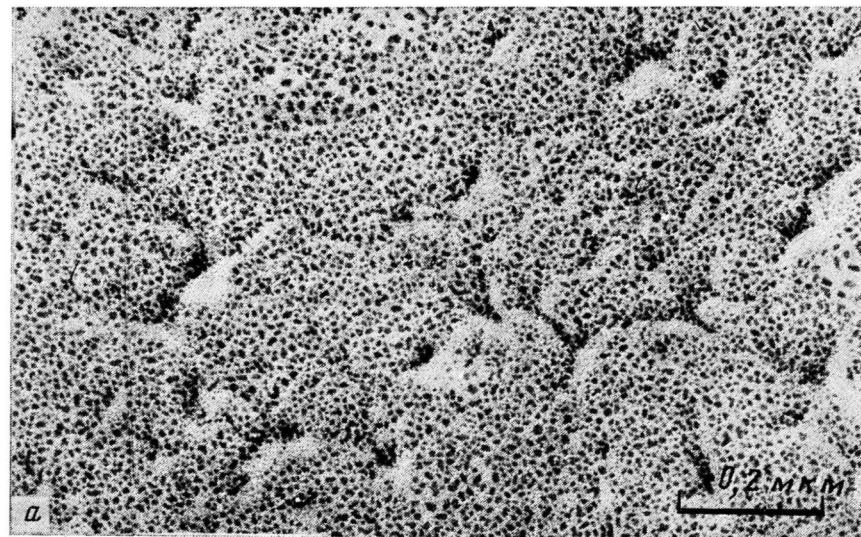


Рис. 2. Декорограммы германиевых реплик с зеркальной (а) и воздушной (б) поверхностей ТАЦ-пленки

разуется электрический заряд [8]. Мелкозернистая практически однородная (с размером зерна 10–15 Å) структура аморфного германия [9] способствует тому, что распределение электрического заряда на поверхности германиевой реплики соответствует распределению плотности эфирных групп на поверхности ТАЦ-пленки. Плотность распределения эфирных группы максимальна на упорядоченных областях надмолекулярной структуры матрицы. Следует учитывать также и ориентацию наружу эфирных групп, входящих в состав упорядоченных областей макромолекул. Распределение электрического заряда на поверхности германиевой реплики визуализируется при ее декорировании золотом. При декорировании зародышеобразование кристаллов золота происходит в местах локализации электрического заряда. Таким образом, декорограмма поверхности элект-

Таблица 2

**Структурные параметры, полученные при декорировании золотом германиевых реплик с поверхностью ТАЦ-пленки**

Страна пленки	$\rho \cdot 10^{-3}$ МКМ <sup>-2</sup>	$r$ , Å	$l$ , Å	$\bar{R}$ , Å	$\bar{d}$ , Å	$\kappa$
Воздушная	11,7	60	250	60	130	0,42
Зеркальная	11,0	70	240	70	100	0,54

рически активной германиевой реплики проявляет надмолекулярные образования на поверхности полимерной матрицы. При этом избирательность процесса зародышеобразования на заряженной поверхности реплики значительно выше, чем на малоактивной поверхности полимерной пленки.

Следует отметить, что скорость перераспределения и стекания заряда на поверхности аморфных полупроводников мала из-за низкой подвижности носителей [7]. Тем не менее для предотвращения делокализации заряда германиевые реплики получали в темноте. То, что делокализация заряда возможна, показали эксперименты по декорированию золотом предварительно облученных ультрафиолетом германиевых реплик с поверхности ТАЦ-пленки. Облучение стирает записанную на реплике информацию о структуре полимерной матрицы.

Количественную информацию о структурных параметрах поверхности ТАЦ-пленки при декорировании золотом германиевой реплики (табл. 2), получали из функции  $g(R)$ , которую строили с учетом положений всех декорирующих кристаллов (не менее 1000), и по формулам (1), (6). Поскольку декорирующие кристаллы в данном случае фиксируют положение упорядоченных областей макромолекул, то параметр  $\kappa$  определяли как

$$\kappa = \bar{\rho} r^2 \quad (10)$$

Анализ данных табл. 1 и 2 показывает хорошее согласие результатов, полученных по двум разработанным методикам количественного анализа тонкой структуры поверхности с применением декорирования золотом. Некоторое различие в значениях структурных параметров обусловлено применением приближенного равенства (8), которое справедливо только для случая максимально упорядоченного расположения точечных кристаллов золота (периодическая решетка). Поэтому расчет по формуле (8) приводит к завышению значения плотности взаимного расположения кристаллов. В свою очередь это завышение соответственно увеличивает значение  $\kappa$ , получаемое из выражения (9), и уменьшает его при расчете по формуле (10). Результаты показывают, что несмотря на разницу в морфологии «воздушной» и «зеркальной» поверхностей ТАЦ-пленки первичные надмолекулярные образования практически одинаковы для обеих сторон пленки и определяются природой полимера, а более высокие уровни организации зависят от условий формирования поверхности матрицы.

Сравнение разработанных методик показывает, что методика декорирования золотом поверхности полимерного материала трудоемка из-за необходимости исключения из декорирующей картины крупных кристаллов золота, образовавшихся в результате ближней коалесценции точечных, а методика декорирования золотом германиевых реплик с исследуемой поверхности менее трудоемка и более наглядна, поскольку декорограммы в этом случае позволяют получить разностороннюю качественную информацию о структуре поверхности полимерного материала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дистлер Г. И., Власов В. П., Герасимов Ю. Н. Декорирование поверхности твердых тел. М., 1976. 111 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. 623 с.
3. Новиков Д. В., Варламов А. В., Мнацаканов С. С. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 9. С. 2013.
4. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1987. 237 с.
5. Cigna G. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 11. № 6. P. 1781.
6. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. С. 49.
7. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. М., 1972. 434 с.
8. Анисимова В. И., Кротова Н. А., Сухарева Л. А. // Исследования в области поверхностных сил. М., 1967. С. 453.
9. Захаров В. П., Герасименко В. С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Киев, 1976. 280 с.

Ленинградский институт  
киноинженеров

Поступила в редакцию  
07.02.91

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. А. А. Савицкий, И. И. Скороходов

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОНЯТИЯ КВАЗИ-θ-СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНИМОСТИ СООТНОШЕНИЙ $\alpha(Z)$ И РАЗМЕРОВ СЕГМЕНТА КУНА

Исходя из ранее выведенного выражения для параметра набухания, предложена процедура для определения областей применимости наиболее употребительных соотношений  $\alpha(Z)$ . Найдено уравнение, связывающее фактор  $Z$  с ММ полимера, в которое входят параметры параболической зависимости логарифма характеристической вязкости от логарифма ММ полимера. Гидродинамический объем макромолекулы, находящейся в квази-θ-состоянии, пропорционален кубу размера сегмента Куна.

В работе [1] нами был начат анализ нелинейной зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  от ММ для гибкоцепных полимеров вида

$$\lg [\eta] = A + B \lg M + C \lg^2 M \quad (1)$$

Одним из результатов этого анализа явился вывод соотношения, связывающего гидродинамический параметр набухания  $\alpha_\eta$  с коэффициентом  $C$  квадратичного члена параболического уравнения (1) и с ММ полимера

$$\lg \alpha_\eta^3 = C \lg^2 (M/M_0), \quad (2)$$

где  $M_0$  — ММ, при которой для данного полимера реализуется квази-θ-состояние.

Кроме того, известно, что параметр набухания  $\alpha_\eta$  однозначно определяется фактором взаимодействия  $Z$ , играющим важную роль в теории исключенного объема [2]. Поэтому представлялось интересным попытаться установить связь между фактором  $Z$  и коэффициентом  $C$ .

К настоящему времени предложено множество различных уравнений, связывающих статистический параметр набухания  $\alpha$  (согласно работе [3]  $\alpha^{2,43} = \alpha_\eta^3$ ) с фактором  $Z$ , например, уточненное уравнение Флори [4]

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 1,276Z \quad (3)$$

уравнение Фиксмана [5]

$$\alpha^3 = 1 + 1,914Z \quad (4)$$