

УДК 771.513

С.В. БАСОВ¹, Н.П. НИКОНЧУК¹, А.В. ВАРЛАМОВ², С.П. ГНАТЮК²

¹ – Беларусь, Брест, БрГТУ

² – РФ, Санкт-Петербург, СПбГУКиТ

ДЕКОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одной из основных стадий процесса образования твердых полимеров является формирование их поверхности [1]. Поверхность полимерных материалов, как правило, имеет весьма специфическую структуру, особенности которой определяются как природой полимера, так и технологическими условиями получения и обработки изделия. Исследование морфологии и химического строения поверхности имеет большое научное и практическое значение, как в связи с проблемой теоретического объяснения процесса структурообразования в граничных слоях полимеров, так и с задачей направленного регулирования технологических и эксплуатационных свойств производимых из полимеров изделий.

В настоящее время насчитывается несколько десятков методов исследования поверхности [2; 3]. Большинство спектральных методов анализа поверхности веществ основано на воздействии на поверхность различных излучений, частиц, механических нагрузок, создании вблизи нее сильных полей и изучении реакции поверхности на воздействие этих факторов.

Несмотря на существенный прогресс в области разработки новых инструментальных физических методов, морфология поверхности полимеров обычно исследуется с помощью оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии [1]. При этом основными требованиями к экспериментальной методике исследования являются универсальность, высокая чувствительность, отсутствие разрушающих воздействий на структуру объекта, быстрота количественной обработки результатов, достигаемая обычно применением вычислительной техники.

Практически не нарушающим структуры исследуемой поверхности и наиболее полно отвечающим основным методическим требованиям является электронно-микроскопический метод декорирования поверхности, суть которого заключается в избирательной кристаллизации ряда веществ на активных центрах поверхности.

Понятие «активного центра» связывает особенности микроструктуры поверхности с ее макросвойствами, такими, как каталитическая актив-

ность, реакционная способность, адгезионные и электретенные свойства и т.д. [4]. По своей природе активные центры связываются как с нарушениями физической структуры поверхности: точечными и линейными дефектами, границами раздела фаз, заряженными доменами, так и с особенностями химического строения поверхности: местами локализации реакционно-способных функциональных групп, примесными включениями, адсорбированными частицами и т.д.

Практически информацию о характере структурного (и связанного с ним энергетического микрорельефа поверхности) получают в результате анализа пространственного распределения декорирующих кристаллов, которое отличается тем большей неравномерностью, чем сильнее выражен профиль потенциального поля поверхности.

Таким образом, в основе метода декорирования лежит исследование влияния микроструктуры поверхности на стадии образования и роста (коалесценции) декорирующих кристаллов. Это исследование включает в себя получение картины распределения кристаллов – декорограммы поверхности, ее интерпретацию на основе физической модели исследуемого объекта и количественную обработку с применением модельных математических методов.

Интерпретация декорограммы состоит в анализе топографии распределения декорирующих кристаллов, который может быть либо визуальным (качественным), либо с применением количественных методов. Проведенный анализ должен ответить на вопрос о влиянии потенциального поля поверхности на образование и рост декорирующих кристаллов. Если факт такого влияния будет установлен, то на основе физической модели поверхности пространственное распределение кристаллов интерпретируют тем или иным образом.

Проведение декорирования возможно различными способами. В основе химического декорирования лежит принцип выявления активных центров поверхности путем избирательной кристаллизации на них того или иного реагента из раствора [5]. Другой способ визуализации особенностей микрорельефа кристаллических поверхностей состоит в их декорировании электрически заряженными микрочастицами (например, коллоидными частицами селенида свинца [5]), в результате чего выявляются картины электрического микрорельефа – электрически неоднородные поверхности с локально заряженными участками различного характера. Наиболее же широкое распространение получил практически не нарушающий структуры поверхности исследуемых твердых тел метод декорирования путем термического распыления в вакууме металла и последующего осаждения его на исследуемую поверхность. Для этой цели чаще всего используется золото, хотя возможно применение и других металлов – серебра, платины,

палладия. При этом основными стадиями декорирования являются поверхностная миграция конденсированных атомов металла, образование зародышевых центров кристаллизации и рост кристаллов. Характер протекания этих стадий зависит от условий осаждения (степень пересыщения, температура подложки) и в большой мере – от поверхностных свойств материала подложки [5].

Формированию современных представлений об основах метода декорирования способствовали как фундаментальные работы [8; 9] по теории и практике гетерогенного зародышеобразования, так и оригинальные работы Бетге [10; 11] и Дистлера [5]. Систематическое обобщение принципов декорирования дано в обзоре [5], в котором сформулирована общая концепция дефектов поверхности – активных центров кристаллизации. Одним из основных выводов этих работ является обнаружение элементов упорядоченности в пространственном распределении декорирующих кристаллов, указывающее на существование пространственной сетки дефектов (активных центров) на поверхности кристаллов. Работы Дистлера способствовали подтверждению широких возможностей метода декорирования при исследовании активной структуры поверхностей различных объектов.

В практике структурного анализа полимеров метод декорирования нашел применение, главным образом, для изучения морфологии поверхности кристаллов, имеющих четко выраженные элементы микрорельефа. При этом условия декорирования имеют свою специфику: они ограничены интервалом температур, внутри которого структура полимера не претерпевает каких-либо изменений.

Необходимо отметить, что применение декорирования для анализа тонкой структуры поверхности полимерных материалов, характеризующихся слабо выраженным микрорельефом и отсутствием крупных структурных форм, требует особого подхода вследствие пониженной избирательности зародышеобразования декорирующих кристаллов. Такой подход должен учитывать не только природу центров зародышеобразования, но и специфику начальных стадий роста кристаллов. В работах [13–18] были разработаны методические аспекты применения декорирования золотом для количественного анализа тонкой структуры поверхности аморфно-кристаллических полимеров и сформулированы принципы анализа структуры поверхности полимерных материалов декорированием золотом. Согласно [16], методический подход к исследованию поверхности полимерных материалов с применением декорирования золотом базируется на следующих принципах:

– зародышеобразование декорирующих кристаллов золота происходит на дефектах поверхности – активных центрах кристаллизации;

– активные центры формируют упорядоченную сетку поверхностных дефектов, обусловленную кластерной или доменной структурой полимера;

– избирательность выявления активных центров достигается различными способами активации поверхности: применение селективной химической реакции образования на активных центрах потенциальных зародышей для декорирования (метод «химических меток»), использование электрически активных реплик, воспроизводящих распределение активных центров на поверхности;

– использование радиальной функции распределения $g(R)$ для описания топографии распределения активных центров поверхности;

– построение модели структуры поверхности и получение структурных параметров поверхности с применением функции $g(R)$, методов стереографии и теории фрактальных кластеров.

Как показано авторами [16], реализация данного методического подхода позволяет успешно исследовать кластерную и микродоменную структуру поверхности различных полимерных материалов, в том числе и композиционных, критические явления, явления фазового расслоения, морфологию взаимопроникающих сетчатых структур, топологию активных центров на поверхности, а также установить корреляционную связь между свойствами и структурой поверхности на уровне активных центров и/или дефектов. Также следует отметить, что метод декорирования обладает рядом преимуществ перед другими электронно-микроскопическими методами исследования морфологии поверхности полимерных материалов и является уникальным в плане возможностей визуализации активных центров поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Повстугар, В.И. Строение и свойства поверхности полимерных материалов / В.И. Повстугар, В.В. Кодолов, С.С. Михайлова. – М. : Химия, 1988. – 192 с.
2. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Деллар. – М. : Мир, 1989. – 568 с.
3. Черепин, В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов : справочник / В.Т. Черепин, М.А. Васильев. – Киев : Наукова думка, 1982. – 400 с.
4. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М. : Мир, 1980. – 312 с.
5. Декорирование поверхности твердых тел / Г.И. Дистлер [и др.]. – М. : Наука, 1976. – 111 с.

6. Хирс, Дж. П. Образование зародышей при кристаллизации тонких пленок / Дж. П. Хирс, К.Л. Моазед. – М. : Мир, 1970. – Т. 4. – С. 123–166.
7. Точицкий, Э.И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок / И.Э. Точицкий. – Минск : Наука и техника, 1986. – 121 с.
8. Robins, J.L. Nucleation of metals crystals on ionic surfaces / J.L. Robins, T.N. Rodin // *Surface Sci.* – 1964. – Vol. 2. – P. 346–355.
9. Lewis, B. Nucleation and Growth of Thin Films / B. Lewis, J.C. Anderson. – N.Y. : Academic Press, 1979. – 267 p.
10. Bethge, H. Molecular processes during crystal growth from the vapour phase / H. Bethge, K.W. Keller, E. Ziegler // *J. Crystal Growth.* – 1968. – № 3/4. – P. 184–187.
11. Bethge, H. Nucleation and surface condition / H. Bethge // *J. Vac. Sci. and Technol.* – 1969. – № 6. – P. 460–467.
12. Дистлер, Г.И. Декорирование поверхности твердых тел / Г.И. Дистлер // *Активная поверхность твердых тел.* – М. : ВИНТИ. – С. 96–108.
13. Новиков, Д.В. Применение метода декорирования золотом для анализа структуры поверхности аморфного полимера / Д.В. Новиков, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов // *Журн. прикл. химии.* – 1990. – Т. 63, № 9. – С. 2013–2018.
14. Новиков, Д.В. Количественный анализ картин декорирования золотом поверхности аморфного полимера / Д.В. Новиков, А.В. Варламов, С.С. Мнацаканов // *Высокомолек. соед.* – 1991. – Т. 32Б, № 8. – С. 607–613.
15. Новиков, Д.В. О влиянии мезоморфного характера полимерной подложки на образование и рост декорирующих кристаллов золота / Д.В. Новиков, А.В. Варламов // *Поверхность.* – 1992. – № 6. – С. 117–120.
16. Новиков, Д.В. Применение метода декорирования золотом для построения структурной модели поверхности мезоморфного полимера / Д.В. Новиков, А.В. Варламов // *Поверхность.* – 1993. – № 10. – С. 95–99.
17. Влияние концентрации дубителя желатина – формальдегида на структуру поверхности желатинового подслоя для кинофотоматериалов / Д.В. Новиков [и др.] // *Журн. прикл. химии.* – 1997. – Т. 70, № 5. – С. 838–843.
18. Скейлинговое описание сетчатой структуры поверхности желатиновых пленок / Д.В. Новиков [и др.] // *Коллоидный журнал.* – 1999. – Т. 61, № 2. – С. 219–224.