

三氯乙酸刻蚀法观测尼龙球晶形态*

杨桂生 卢凤才

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

筛选出特效刻蚀剂——三氯乙酸溶液, 建立了简便、可靠且十分有效的表征本体尼龙-6球晶形态的方法, 借助 SEM 首次对 MC 尼龙及其改性样品的结晶形态进行了直接观测, 三维结构的球晶清晰可见, 球晶直径为几十微米。利用三氯乙酸及其溶剂与各种添加剂的物理或化学作用, 可有效地研究改性尼龙的球晶缺陷。

关键词 SEM、球晶形态、MC 尼龙、刻蚀剂

文献中研究尼龙-6的球晶形态结构主要是针对尼龙-6薄膜, 从溶液结晶得到的晶体^[1,2], 以及单晶^[3], 而很少见到描述本体尼龙-6结晶形态的报道, 尽管早就有证据证明球晶是本体尼龙-6的主要形态特征^[4]。最近, 曾用透射电镜 (TEM) 法^[5]研究 RIM NYLON-6等球晶超分子结构, 获得了满意的结果, 但因其采用复杂的包埋及低温切片技术, 因而限制了该法的应用。

遗憾的是, 至今很少见到从熔体结晶得到的本体尼龙-6的球晶形态 SEM 照片, 原因是缺少合适的刻蚀技术, 溶剂刻蚀法是最经典的刻蚀法, 且对许多聚合物简便易行, 但对 MC 尼龙这种分子量很大、结晶度很高的工程塑料^[6,7], 寻找合适的刻蚀剂以充分暴露其球晶部分或结晶缺陷而又不破坏其球晶结构便成了问题的关键。

本文以独特的寻找刻蚀剂方法, 采用筛选出的刻蚀剂——三氯乙酸溶液, 借助 SEM 首次实现了对 MC 尼龙球晶形态的直接观测, 且可获得多方面的结构信息, 这种方法还可用于研究各种改性 MC 尼龙的球晶结构^[8,9]。

选择刻蚀剂方法

通过分析文献, 我们发现了聚合物材料各种表面处理技术之间的关系, 如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 其电镀前表面处理剂与相应的聚合物用于 SEM 表征的刻蚀剂很相似^[10,11], 我们认为, 这种关系可推广到尼龙体系中。

Fig. 1 (图1) 中除了尼龙-6的 SEM 刻蚀剂以外, 其余均有文献报道。例如, 一般用于 PE、PP 电镀前处理剂和 SEM 刻蚀剂都是铬酸-硫酸体系^[10-12], 只不过具体操作条件如温度、时间等稍有差异, 再如正丙胺或其水溶液是 PET 的优良刻蚀剂^[13,14], 刻蚀后的样品既可用于电镀金属, 亦可用于显微观测。

* 1991年3月1日收到: 国家自然科学基金资助课题

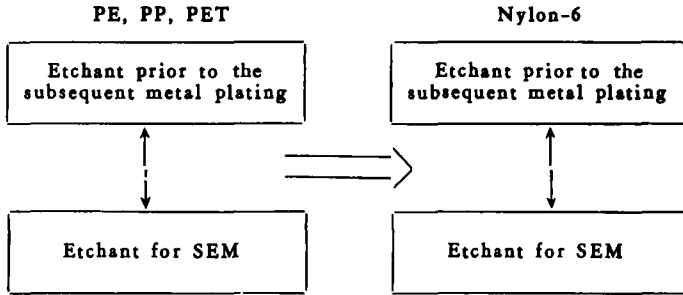


Fig. 1 Route to look for the etchant for nylon-6

因此,适用于 Nylon-6 的刻蚀剂可从其电镀前表面处理剂中^[15,16]筛选,实验证明,用三氯乙酸溶液,室温刻蚀是快速、简便、可靠的方法。

实 验 部 分

1. MC 尼龙及改性 MC 尼龙的制备

合成方法见文献[8]。

2. 溶液刻蚀

取 MC 尼龙或其改性制品的表面部分用丙酮或乙醇擦洗后,将其浸泡在刻蚀剂中,一定时间后,将其取出,在水中浸泡 5 分钟(即水洗),取出晾干。

本文所用三氯乙酸溶液浓度均为 15% 水溶液,或 15% 乙醇溶液,用后者,则用无水乙醇洗。

3. SEM 观测

将刻蚀过的样品,在真空中喷镀金膜,借助 HITACHI S-530 或 S-450 扫描电镜观察其球晶形态,并拍照。

结 果 和 讨 论

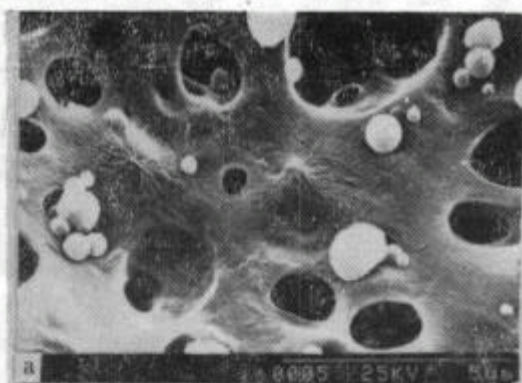
1. 最佳刻蚀剂的筛选

Fig. 2, Table 1 (图 2, 参见表 1) 为不同刻蚀条件下 MC 尼龙的球晶形态,当用尼龙的良溶剂(如 85% 甲酸溶液)去刻蚀 MC 尼龙时,溶液不仅溶解其无定形部分,而且也会破坏其结晶部分。图 a 即是甲酸刻蚀后的 MC 尼龙 SEM 照片,可见样品表面有许多孔洞,照片上球晶可能是溶剂挥发诱导重结晶所致^[11]。

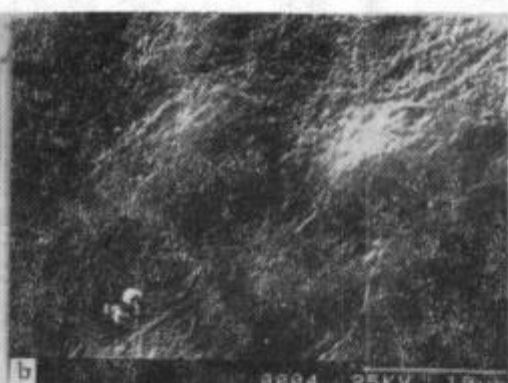
当用尼龙的非溶剂如乙酸作刻蚀剂,它连尼龙的非晶部分也不能完全溶解,因而无法观测到清晰的球晶,如 b。

当用我们筛选出的优良刻蚀剂——15% 三氯乙酸水溶液刻蚀尼龙时,它既能较完全地去除 NYLON-6 非晶部分,又不会影响其结晶部分,可以观测到非常清晰的球晶结构,如图 c、e、f。由图中可清晰地看到近于三维的球晶形态,球晶内部从晶核中心呈辐射状的螺旋型生长的晶带清晰可见,这与文献中报道的部分结晶聚合物典型的球晶形态完全一致^[17]。而对于尼龙-6 本体,这是用扫描电镜首次观察到。

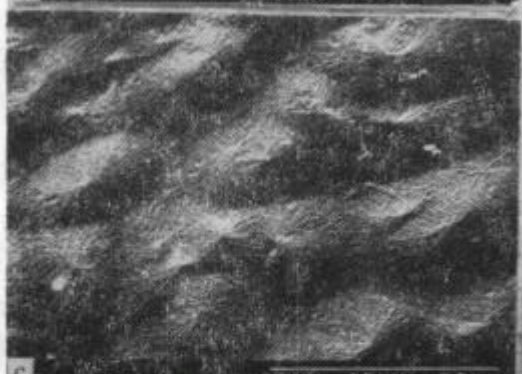
刻蚀剂处理后,有无水洗很关键。如 Fig. 2c-d (图 2c 与 d) 的唯一区别是后者无水



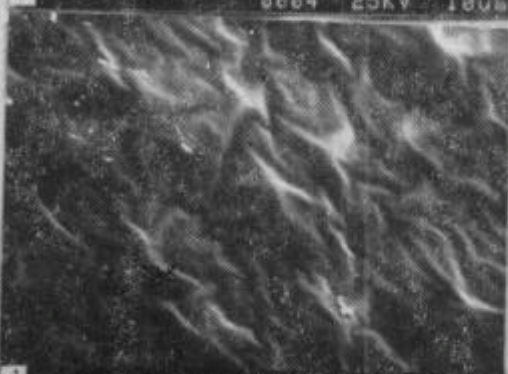
a 0005 25KV 50um



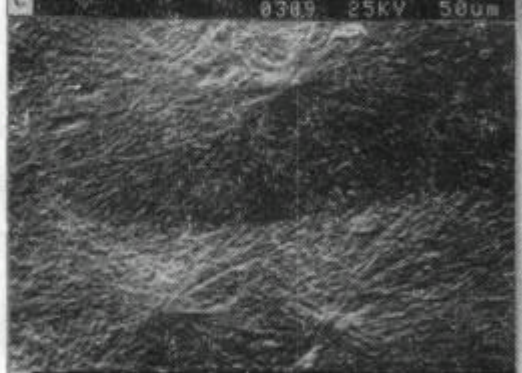
b 0004 25KV 18um



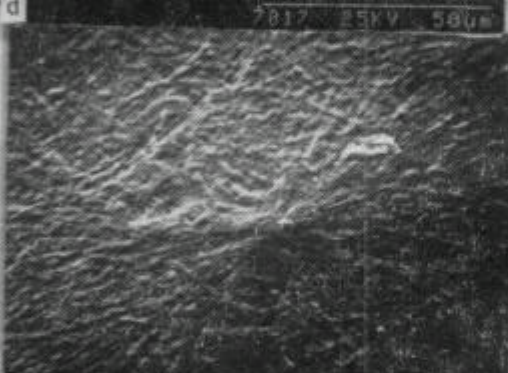
c 0309 25KV 50um



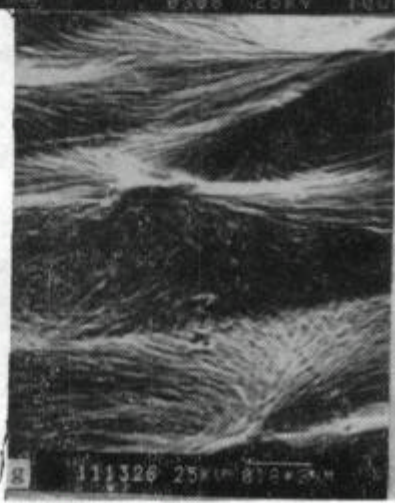
d 7017 25KV 50um



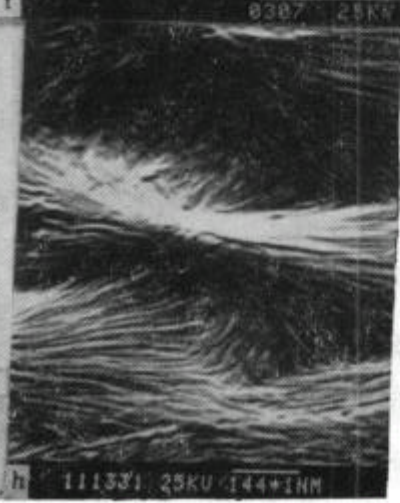
e 0308 25KV 10um



f 0307 25KV 10um



g 111320 25KV 144+11M



h 111331 25KV 144+11M

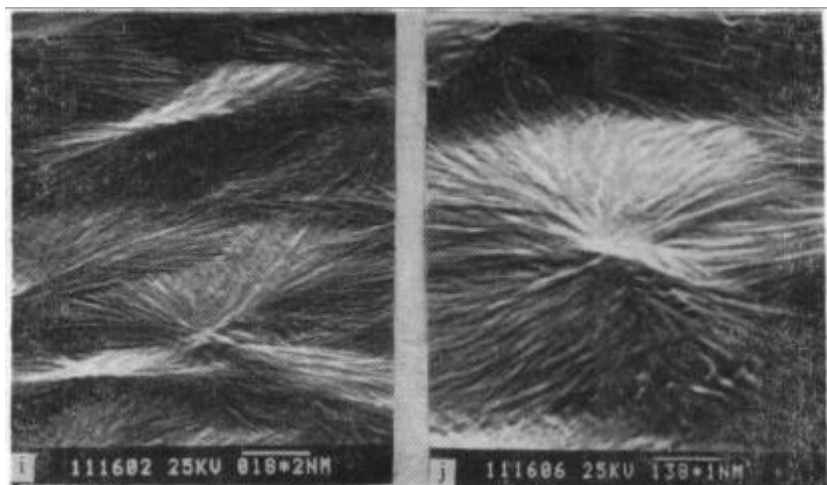


Fig. 2 Spherulitic morphology of MC nylon etched by different techniques

Table 1 Notes for Fig. 2

Photograph	Etchant	Etching Condition
a	85% w/w HCOOH/H ₂ O	soaked for 5 sec
b	37% w/w CH ₃ COOH/H ₂ O	soaked and boiled for 20 min
c, e, f	15% w/w CCl ₃ COOH/H ₂ O	soaked for 4 min
d	same as above	soaked for 4 min
g	15% w/w CCl ₃ COOH/C ₂ H ₅ OH	without the subsequent water-washing soaked for 5 min
h	same as above	soaked for 10 min
i	same as above	soaked for 20 min
j	same as above	soaked for 30 min

Notes: Photographs a—f were obtained on HITACHI S-530 SEM, others were obtained on HITACHI S-450 SEM. In photo g—j, "018*2NM" means $18 \times 10^2 \text{ nm}$ i. e. $1.8 \mu\text{m}$, and so on

洗。当没有水洗时,残留在尼龙-6表面的刻蚀剂三氯乙酸溶液随着水份的挥发浓度越来越大,当足够高时,它就会溶解尼龙的结晶部分,从而使球晶变得模糊。后来随着三氯乙酸的挥发,有诱导重结晶的嫌疑。

为了证明我们发明的刻蚀方法的可靠性,研究了不同刻蚀时间对球晶的影响。由 Fig. 2 (图 2) g—j 可见,从 5 分钟到 30 分钟,在这 25 分钟的跨度内,所有照片都显示清晰的球晶形态,除清晰度稍有差异外,它们都完全一致。极好的重复性和长时间跨度说明没有溶液诱导重结晶的可能,并且为实验的安全性提供了保障。

2. 刻蚀技术的讨论

采用我们提出的溶剂刻蚀技术,即 15% 三氯乙酸溶液,用 SEM 研究本体尼龙-6 的球晶结构,可以直接获得球晶大小及分布以及球晶完善程度等方面的信息 Fig. 2 (图 2) e、f 有“束状结构”,这是早期球晶的典型特征^[17,18],说明原样品的球晶生长不完善。

从图中可见,这些球晶的直径都在几十 μm 范围内,这么大的球晶似乎可以借助偏光

显微镜来观测。然而,用于偏光显微镜观测的样品必须是薄膜,通常是将尼龙试样在其熔点以上压制而成。事实上,这种制样过程改变了原来的聚集态结构,尤其对于铸型尼龙这种由单体经活性阴离子本体聚合制得的样品,其聚合结晶过程^[5]更是压膜过程无法模拟的。因此,偏光显微镜法观察的结果,不能准确反映原样品的真实结构,也就无法与该样品的其它结构信息及性能相关联。

本文提出的方法在不破坏原样品的前提下,经过简单的表面溶剂刻蚀,简便易行,结

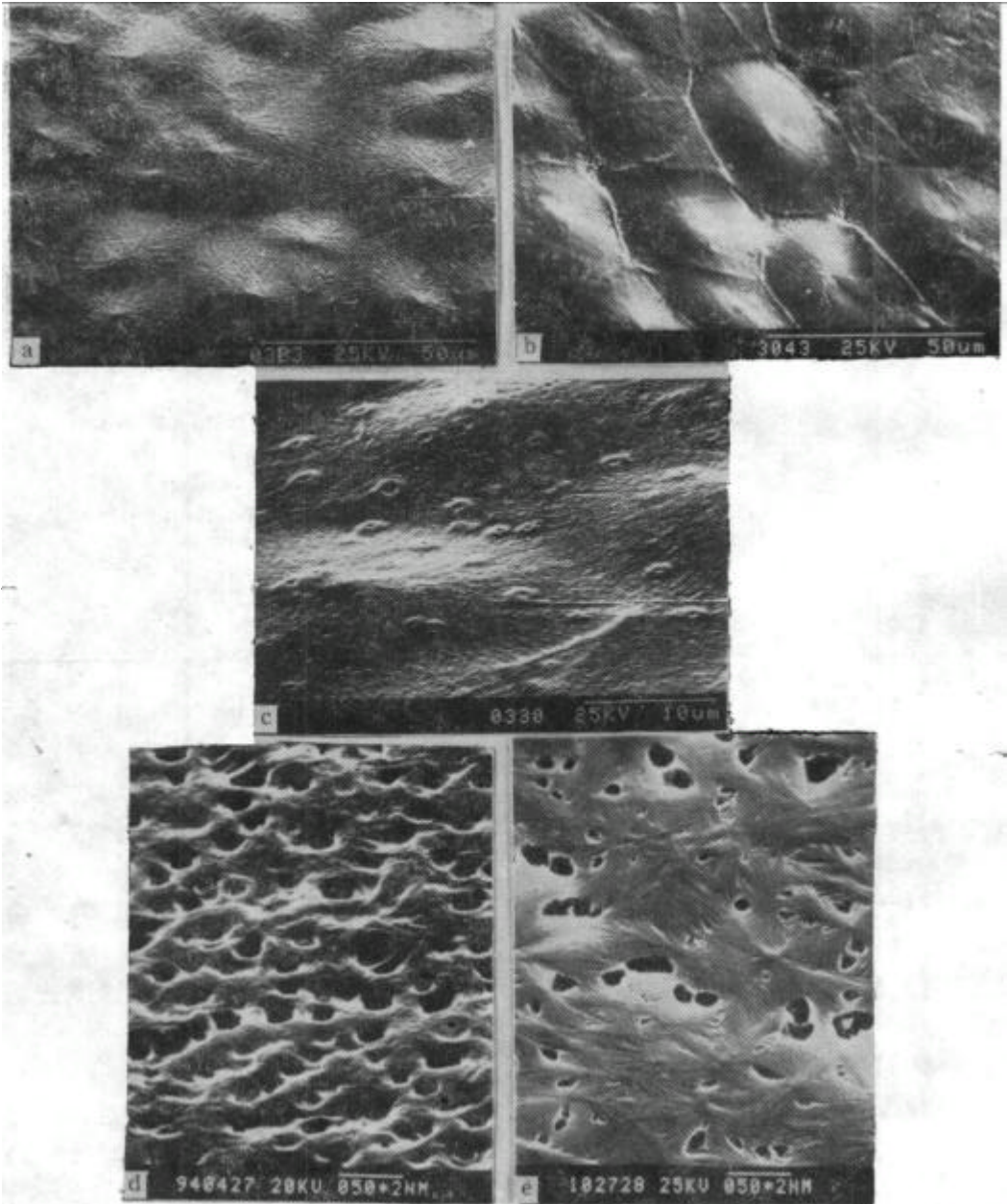


Fig. 3 Spherulitic morphology of modified MC nylons

Table 2 Notes for Fig. 3

Photograph	Sources of Samples	Etching Condition
a	MC nylon	soaked for 2 min
b	MC nylon modified by 0.2% PBI	soaked for 3 min
c	MC nylon modified by 0.5% PPQ	soaked for 4 min
d	MC nylon modified by 5.0% 2,4,6-trichlorophenol	same as above
e	MC nylon modified by 5.0% 2,3-diphenylquinoxaline	soaked for 7 min

Notes: Photographs a-c were obtained on HITACHI S-530 SEM, others were obtained on HITACHI S-450 SEM. Photograph e is for sample etched by 15% w/w $\text{CCl}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; others for 15% w/w $\text{CCl}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$

果可靠,而不涉及象 TEM 法那样复杂的制样技术^[4]。

从电镜照片中,还间接得到尼龙-6 样品结晶度方面的信息。在相同刻蚀条件下,球晶越清晰,则样品非晶部分越少,说明样品结晶度越高。

3. 改性 MC 尼龙形态

本方法不仅可用于研究纯 MC 尼龙的球晶形态,而且可用于研究各种改性 MC 尼龙的球晶形态与纯 MC 尼龙 Fig. 3a (图 3a)相比, PBI(Polybenzimidazole, 聚苯并咪唑)改性的 MC 尼龙^[8]球晶更完善,球晶更大且有明显的晶界,说明结晶部分减少同时, PBI 的引入没有产生新的相态。而 0.5% PPQ 聚苯基单醚喹啉啉 (Polyphenylquinoxaline) 改性的 MC 尼龙^[9]则出现了分相,其球晶除了更完善、更大以外,球晶之间还均匀地分布着大小为 $2\mu\text{m}$ 的晶粒,显然这些晶粒较尼龙的非晶部分强得多,因后者在刻蚀过程中已被溶解除去。

溶剂刻蚀实质上是溶解过程。以上体系中,刻蚀剂不能溶解改性 MC 尼龙的添加组分,此时,刻蚀过程仅是除去尼龙的非晶部分。而当刻蚀剂为添加组分的溶剂时,尤其当添加组分是小分子化合物时,由于其溶解速度比非晶尼龙大得多,则刻蚀过程就可清楚地显示改性样品的结晶缺陷。

Fig. 3 (图 3) d 是 5.0% 三氯苯酚改性的 MC 尼龙形态。由图可见,尼龙的球晶上均匀分布着直径约为 $2\mu\text{m}$ 的孔洞,这是由于三氯苯酚的酸性,在合成其改性的 MC 尼龙时催化剂氢氧化钠用量须增至 3.2% (以己内酰胺为基准摩尔比),而在刻蚀过程中,所用刻蚀剂为酸性溶液,所以改性尼龙制品中的三氯苯酚盐被溶解下来,这样,球晶照片上就出现了大量的孔洞。

再如,用 5% 的聚苯基单醚喹啉啉的双模型化合物 1,4-双(3-苯基喹啉啉)苯 (PQ) 改性 MC 尼龙,用 15% 三氯乙酸的无水乙醇溶液刻蚀,其 SEM 照片见图 3e。可见,球晶之间的晶界处出现孔洞,这是由于无水乙醇是 PQ 的溶剂,所以刻蚀剂不仅去除尼龙-6 的非晶部分,而且将 PQ 也抽提掉。这也说明 PQ 没有进入尼龙-6 的球晶中。

事实上,无论如何改变刻蚀条件如刻蚀时间,改性制品 3d 和 3e 的 SEM 照片上都将出现孔洞,这是因为刻蚀剂的溶剂分别是它们各自添加组分的溶剂。但这两种改性体系是有本质区别的。在样品 3d 中,不仅三氯苯酚钠盐会与 CCl_3COOH 反应,而且

CCl_3COOH 的所有溶剂也都是三氯苯酸及钠盐的溶剂。而样品 3e 则不同,改性剂 PQ 不仅不与三氯乙酸反应,同时 CCl_3COOH 的某些溶剂如水则不能溶解 PQ。所以当变化溶剂时,3d 样品 SEM 上都将出现孔洞,而 3e 则可无孔洞。

从以上的讨论可见,本文所选的特效刻蚀剂三氯乙酸溶液不仅简便易行,尤其利用它的物理和化学作用,为各种改性制品提供十分丰富的结构信息。而这正是其他刻蚀方法所不及的。

参 考 文 献

- [1] Schultz, E., *Faserforsch. Textiltech.*, 1975, 18, 309
- [2] Martinez-Salazar, J., Cannon, C. G., *J. Mater. Sci. Lett.*, 1984, 3, 693
- [3] Geil, P. H., *J. Polym. Sci.*, 1960, 44, 449
- [4] Galeski, A., Argon, A. S., Cohen, R. E., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 1195
- [5] Karger-Kocsis, J., Kiss, J., *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 1593
- [6] 中国科学院化学研究所编,铸型尼龙,科学出版社,1973
- [7] 时浦昌平,高分子(日),1974,23,119
- [8] Yang Guisheng, Lu Fengcai, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990, 8, 79
- [9] Yang Guisheng, Lu Fengcai, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1990, 8, 87
- [10] Mijovic, J. S., Koutsky, J. A., *Polym.-Plast Technol. Eng.*, 1977, 9, 139
- [11] Olley, R. H., *Sci. Prog., Oxf.*, 1986, 70, 17
- [12] Bassett, D. C., Vaughan, A. S., *Polym.*, 1986, 27,1472
- [13] Chu, C. M., Wilkes, G. L., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1974, B10, 551
- [14] Adams, G. C., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16, 222
- [15] Dillard, D. A., Maguire, E., Donovan, L. P., *Ger. Offen.*, 2, 948, 133
- [16] Dillard, D. A., Maguire, E., Donovan, L. P., *Ger. Offen.*, 2, 946, 343
- [17] Bassett, D. C., *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press: 1981, p19
- [18] 马德柱,高分子化学与物理专论,中山大学出版社,1984,p.169

SPHERULITIC MORPHOLOGY OF NYLON-6 ETCHED BY CCl_3COOH SOLUTION

YANG GUI SHENG, LU FENG CAI

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing. Post code: 100080*)

ABSTRACT

A handy, reliable and efficient etching method used to characterize the morphology of nylon-6, i.e. CCl_3COOH solution, was established. It was the first time that the crystal morphology of monomer casting nylon-6 and its modified samples was directly observed by means of SEM. Their spherulites of tens micron were three-dimensionally clear. The crystalline structure of modified MC nylons can be successfully studied by means of the physical or chemical effect of CCl_3COOH and its solvent on the modifying agents.

Key words SEM, Etching, CCl_3COOH , Spherulite of nylon-6