

УДК 539.311:541.64

О.К. Гаришин, И.А. Морозов, В.В. Шадрин

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ
С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА**

Методами атомно-силовой микроскопии проведено исследование рельефа и локальных механических свойств полимер-силикатных нанокompозитов. Основным объектом для изучения был выбран полиэтилен ПЭ 107-02К, наполненный ультратонкими слоистыми частицами модифицированной глины Cloisite 20A.

Разработана оригинальная методика подготовки поверхности образца к АСМ-сканированию. В результате специального режима термической обработки в полиэтилене происходило сначала расплавление кристаллитов, а затем их восстановление (рекристаллизация). Таким образом, кристаллитные образования на поверхности становились более заметными, а нанесенные при изготовлении образца микроповреждения исчезали.

В результате исследована наноструктура поверхности таких материалов. Построены АСМ-сканы рельефа, жесткости и адгезии. Установлено что наибольшая жесткость и практически нулевая адгезия характерны для частиц нанонаполнителя. Аморфная фаза была наименее жесткой, но обладала наибольшей адгезионной способностью. Жесткостные и адгезионные характеристики кристаллитов лежали где-то посередине. Кристаллиты, выходящие на поверхность образца, представляли собой образования из нескольких слабоизогнутых пачек параллельных пластин толщиной 30–60 нм с мягкой аморфной фазой в зазорах. Количество этих слоев варьировалось в пределах от 10 до 20 штук.

Ключевые слова: полимер-силикатные нанокompозиты, полиолефины, наноструктура, кристаллиты, атомно-силовая микроскопия, nanoидентификация.

O.K. Garishin, I.A. Morozov, V.V. Shadrin

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation

**EXPERIMENTAL STUDIES OF POLYMER-SILICATE
NANOCOMPOSITES USING AN ATOMIC FORCE MICROSCOPE**

The study of the relief and local mechanical properties of the polymer-silicate nanocomposites performed by atomic force microscopy. Polyethylene PE 107-02K, full ultra-thin layered particles of the modified clay Cloisite 20A, was selected as the main object of study.

The original technique of sample surface preparation to the AFM scan was developed. In the first place melting polyethylene crystallites, and then restore them (recrystallization) occurred in polyethylene by special heat treatment. Thus, the crystallite formations on the surface became more visible, and the micro damages caused in the sample manufacture disappeared.

As a result, the surface of nanostructure of such materials was studied. AFM scans of topography, hardness and adhesion were built. It is established that the highest stiffness and almost zero adhesion are characteristic for nanofiller particles. Amorphous phase was the least stiff, but had the greatest adhesion. Stiffness and adhesion characteristics of the crystallites were somewhere in between. Crystallites, leaving the surface of the sample, represent formation of several packs of slightly curved parallel plates with a thickness of 30–60 nm with a soft amorphous phase in the gaps. The number of these layers varied from 10 to 20 pieces.

Keywords: polymer-silicate nanocomposites, polyolefines, crystallite, nanostructure, atomic force microscopy (scanning force microscopy), nanoindentation.

Основным объектом экспериментальных исследований, представленных в данной работе, являются полимер-силикатные нанокомпозиты на основе полиэтиленовой матрицы и слоистого глинистого наполнителя (Na^+ -монтмориллонит). В настоящее время такие композиты достаточно широко применяются в промышленности, как в качестве конструкционных материалов, так и в других целях. Добавление в полимер даже малых порций (обычно 3–5 мас.%) силикатных нанопластинок позволяет значительно улучшить барьерные диффундирующие свойства материала, термическую стабильность, устойчивость к тепловому короблению [1–5]. Связано это скорее всего с тем, что в отличие от обычных композитов (их отдельные компоненты имеют микронные и субмикронные размеры) для наноматериалов характерна чрезвычайно высокая площадь межфазных границ, в результате чего их роль в формировании физических свойств материала становится определяющей. Это позволяет получить значительный выигрыш в улучшении тех или иных физических характеристик наноматериала при весьма незначительных концентрациях наполнителя. В нанокомпозитах объемная доля частиц составляет обычно всего несколько процентов, тогда как в обычных композитах она на порядок выше [6].

Впервые использовать сверхмелкий глинистый наполнитель было предложено еще в 1974 г. [7], но только в начале 2000 г. такие материалы стали пользоваться действительно широким спросом. Частицы наполнителя имеют форму ультратонких чешуек толщиной в несколько нанометров и характерным диаметром от десятков нанометров до 1 мкм в зависимости от месторождения минерала и условий его формирования. Эти пластинки могут образовывать кристаллиты (тактоиды) из параллельно расположенных частиц (обычно в пределах одного-двух десятков) [5].

В качестве матрицы использовали такой широко распространенный полимер, как полиэтилен. Это частично кристаллизующийся материал, и даже в чистом виде имеет сложную многоуровневую иерархическую структуру, то есть хорошо выраженную структурную неоднородность на нано-, мезо- и микроуровне [8].

Понятно, что для решения проблемы улучшения физических и механических характеристик столь сложных в структурном отношении композитов необходимы серьезные фундаментальные исследования их внутреннего строения. На сегодняшний день одним из наиболее перспективных инструментов для таких исследований является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Ее основное преимущество по сравнению с традиционной электронной микроскопией состоит в том, что атомно-силовой микроскоп позволяет получать информацию не только о топологии внутреннего строения материала, но и о его локальных физических свойствах (которые могут значительно отличаться от макроскопических характеристик) [9–12]. Атомно-силовой микроскоп позволяет непосредственно наблюдать такие микропроцессы, как появление дислокаций, возникновение сдвиговой нестабильности, фазовые переходы и многие другие явления, недоступные для ранее известных технологий [13].

Работа современного атомно-силового микроскопа возможна в одном из трех основных режимов: бесконтактном, контактном и полуконтактном. Бесконтактная атомно-силовая микроскопия основана на использовании вибрационной методики и применяется только для измерения топографии поверхности. В контактном режиме (силовая мода) острое зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания со стороны образца уравниваются силой упругости консоли (кантилевера). В полуконтактном режиме (прерывисто-контактная атомно-силовая микроскопия) острое зонда АСМ совершает колебания по заданному закону и слегка стучит по поверхности образца. Последние два режима представляют наибольший интерес, так как они позволяют получать данные не только о рельефе поверхности, но и ее механических свойствах.

Основным элементом атомно-силового микроскопа является кантилевер в виде консольной стальной балки с кремниевым щупом на свободном конце. Как правило, этот щуп (зонд) имеет форму конуса со

скругленной вершиной. Длина балки составляет около 100–200 мкм, высота конуса 1–3 мкм. Радиус вершины зонда (который и определяет разрешающую способность прибора) у современных кантилеверов варьируется от 10 до 50 нм.

В процессе работы зонд АСМ сканирует выбранную поверхность образца. Получаемые при этом экспериментальные данные представляют собой зависимости между координатами точек сканирования, силой реакции F , действующей на зонд, глубиной проникновения вершины щупа в исследуемый материал u и вертикальным смещением точки крепления консоли зонда z [14–15]. Эти результаты сами по себе (без дополнительных знаний о предмете исследований) малоинформативны, поэтому требуется их дальнейшая теоретическая расшифровка с привлечением различных физических и механических моделей. Особенно успешно данное направление развивается в науке о полимерах. Большинство полимеров, как правило, намного мягче, чем материал зонда АСМ, что позволяет последнему достаточно глубоко проникать внутрь образца при контакте. В результате, исследуя процесс внедрения зонда в образец, можно получать уникальные сведения о механических свойствах материала на наноструктурном уровне (нелинейная упругость, вязкие и пластические свойства).

Проведены экспериментальные исследования структуры полимеров полиолефиновой группы (термопластов) и композитов с силикатным нанонаполнителем на их основе. Цель работы состояла в изучении топологии и локальных механических свойств рассматриваемых материалов на наноуровне. Как показывает опыт, нано- и макросвойства структурно-неоднородных полимеров могут очень существенно различаться.

Основным объектом для изучения был выбран полиэтилен ПЭ 107-02К, наполненный ультратонкими слоистыми силикатными частицами модифицированной глины марки Cloisite 20А. По химическому составу это Na^+ -монтмориллонит, модифицированный поверхностно активными веществами (ПАВ). Степень наполнения исследуемых нанокомпозигов варьировалась от 0 до 15 мас.% ПЭ 107-02К – это широко распространенный промышленный полиэтилен низкой плотности ($0,91 \text{ г/см}^3$). Степень кристалличности составляет примерно 50 %, т.е. в нем существуют хорошо выраженные надмолекулярные образования – кристаллиты. Проведенные механические макроиспыта-

ния показали, что начальный модуль упругости в зависимости от концентрации частиц изменялся от 70 МПа (чистый полимер) до 180 МПа (наполнение 15 мас.%).

При исследовании наноструктуры таких материалов возникает одна серьезная проблема. В отличие от более мягких эластомеров, которые легко поддаются обработке стандартным режущим инструментом, поверхность полиэтиленового образца значительно труднее подготовить для АСМ-сканирования. К тому же хорошо выраженная пластичность, присущая термопластам, способствует появлению остаточных деформаций на разрезаемой поверхности образца (и изменению механических свойств поверхности по сравнению с внутренними областями). Известная технология выделения кристаллитов за счет облучения образца мощным потоком ультрафиолетового излучения («выжигание» аморфной фазы) была нам недоступна ввиду отсутствия соответствующего оборудования. Поэтому были разработаны и опробованы две альтернативные методики подготовки полимерной поверхности, которые можно условно назвать «холодная» и «горячая».

В первом случае полиэтиленовый образец сначала охлаждали в жидком азоте, а затем раскалывали на отдельные части. «Холодная» технология оказалась неудачной и не получила дальнейшего развития. Поверхности сколов были очень неровными, в материале появлялись микротрещины. Все это делало образцы слабо пригодными для качественного АСМ-сканирования.

Гораздо более перспективным оказался другой подход, когда полимер подвергался перед испытаниями специальной термической обработке. «Горячая» технология подготовки образцов для исследования на АСМ состояла в следующем. Образец в виде таблетки диаметром 5 мм и высотой 2–3 мм помещался в печь, нагревался до температуры, близкой температуре плавления (120–140 °С), и выдерживался определенное время (30 мин). Далее температура понижалась до 90–95 °С, и материал выдерживался еще два часа. В результате такой термической обработки в полиэтилене происходило сначала расплавление кристаллитов, а затем их восстановление (рекристаллизация). Таким образом, происходил «отжиг» материала. Убирались возможные при изготовлении образца повреждения на его поверхности, а кристаллитные образования становились более «рельефными».

Эксперименты проводили на атомно-силовых микроскопах Nano-DST и Bruker Icon. АСМ-сканирование проводилось в полуконтактном режиме наномеханического картирования (PeakForce QNM). В этом случае зонд движется с гармонической частотой 2 Гц в нормальной к образцу плоскости, «постукивая» о поверхность. Информация о локальных физических свойствах определяется из анализа амплитуды отскока и сдвига по фазе. Одновременно с рельефом строились карты таких механических характеристик поверхности образца, как адгезия F_{adh} и жесткость E_s . F_{adh} – это максимальная сила на обратном ходе зонда АСМ, когда происходит прерывание его контакта с поверхностью. $E_s = 3/4(1 - \nu_s^2)(F - F_{adh}) / (Ru^3)^{0,5}$ – измеряемый модуль по модели Дерягина–Мюллера–Торопова (в основе которой лежит решение Герца плюс учет адгезии между зондом и поверхностью образца). Здесь u – глубина внедрения зонда; F – сила на конце кантилевера; ν_s – коэффициент Пуассона образца.

В работе использовались два типа кантилеверов: 1) малой жесткости (спринг-константа $k = 0,32$ Н/м, радиус вершины $R = 4$ нм); 2) большой жесткости ($k = 3,4$ Н/м, $R = 10$ нм). Эксперименты показали, что в данном конкретном случае мягкие зонды дают более качественную картину при сканировании рельефа, тогда как более жесткие кантилеверы лучше использовать при определении механических свойств поверхности образца (это связано с большим различием в жесткости наполнителя и матрицы).

Для исследований были выбраны образцы ПЭ 107-02К с наполнением 0 и 15 мас.%. Сканировали квадратные области со стороной 1,5, 5 и 15 мкм. Большие, 15 мкм сканы использовались для получения общего представления о структуре материала – кристаллитные образования и включения на них видны плохо. На малых сканах эти структуры выявляются намного лучше – особенно на 1,5 мкм. В результате была проведена оценка размеров и формы как кристаллитов, так и силикатных включений, а также оценка их механических свойств.

На рис. 1, 2, 3 показаны АСМ-сканы рельефа, жесткости и адгезии для ПЭ 107-02К с 15 мас.% содержанием нанонаполнителя. Все три картинки построены для одного и того же участка поверхности размером $1,5 \times 1,5$ мкм.

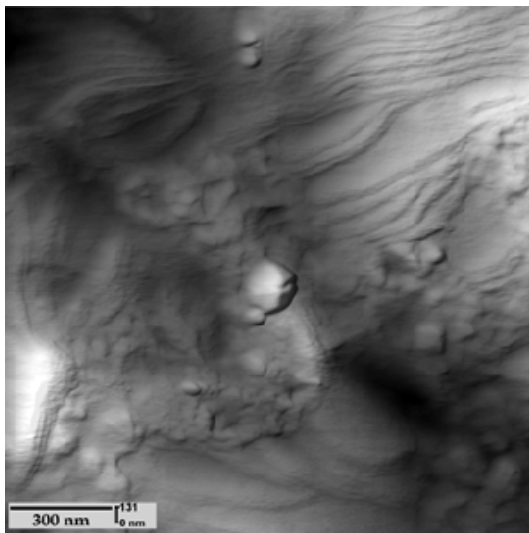


Рис. 1. АСМ-скан рельефа наполненного полиэтилена (15 мас.%). Впадины отображаются темным цветом, возвышенности – светлым. Светлое пятно в центре – силикатное включение. Полосы – кристаллитные образования с аморфной фазой между пластинами

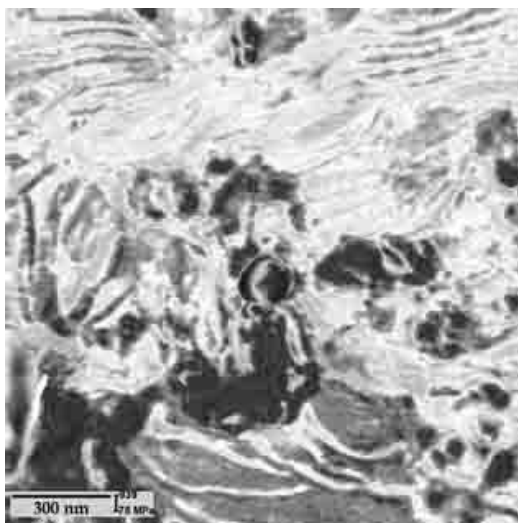


Рис. 2. АСМ-скан жесткости (E_s) наполненного полиэтилена (15 мас.%). Максимальные значения отображаются темным цветом, минимальные – серым, промежуточные значения – светлой окраской

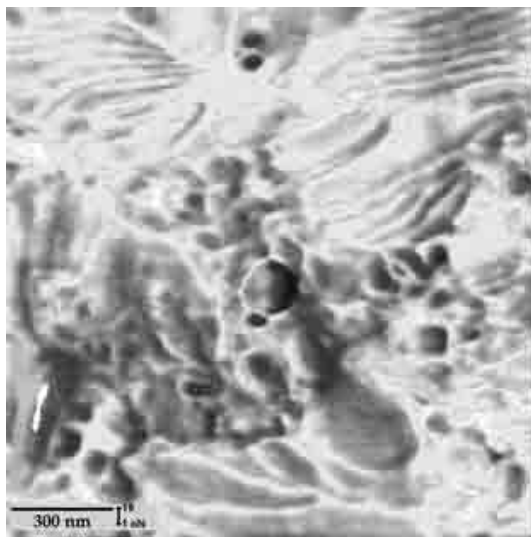


Рис. 3. АСМ-скан адгезии (F_{adh}) наполненного полиэтилена (15 мас.%).
Впадины отображаются темным цветом, возвышенности – светлым.
Промежуточные значения по возрастанию интенсивности окраски –
серым цветом

Реальные рисунки, полученные в результате сканирования на АСМ, цветные и шкала значений величин также цветная, поэтому на полученных прибором рисунках легче отождествлять числовые значения высоты неровности, и значения величины жесткости и адгезии.

Установлено что наибольшей жесткостью и наименьшей адгезией обладали частицы нанонаполнителя. Их жесткость достигала 1000 МПа. На самом деле она могла быть и выше, так как эти значения находились на пределе верхнего порога чувствительности кантилевера (конструктивная особенность прибора такова, что все, что выше, он показывает как 1000 МПа). Сила прилипания к силикатным включениям соответствовала примерно 0,1–2 нН, то есть практически отсутствовала. Аморфная фаза была наименее жесткой – 15–30 МПа, но обладала наибольшей адгезионной способностью – около 15–20 нН. Жесткостные и адгезионные характеристики кристаллитов лежали где-то посередине: примерно 300 МПа и 7 нН соответственно.

Частицы наполнителя на сканах имеют форму плоских «монеток» с характерным диаметром порядка 80–100 нм.

Кристаллиты, выходящие на поверхность образца, представляют собой образования из нескольких слабоизогнутых пачек параллельных

пластин толщиной 30–60 нм. Количество этих слоев варьируется в пределах от 10 до 20 штук.

Если сравнивать топологию наполненного и ненаполненного ПЭ (судя по имеющимся картинкам), можно сделать вывод что наличие частиц наполнителя слабо влияет на процесс кристаллизации. Для ответа на этот непростой вопрос необходимо проведение более детальных и тщательных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства промышленности инноваций и науки Пермского края (гранты 11-08-96001 p_урал_a и 13-08-00065) и Программы ОЭММПУ РАН 12-Т-1-1004.

Библиографический список

1. Fengge G. Clay/polymer composites: the story // *Materials Today*. – 2004. – No. 11. – P. 50–55.

2. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle / N. Sheng, M.C. Boyce, D.M. Parks, G.C. Rutledge [et al.] // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – P. 487–506.

3. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин / А.К. Микитаев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев, М.А. Микитаев // Исследовано в России: электронный журнал. – URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/083.pdf> – 2004a.

4. Нанокompозитные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью / А.К. Микитаев, А.А. Каладжян, О.Б. Леднев, М.А. Микитаев [et al.] // Исследовано в России: электронный журнал. – URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/129.pdf> – 2004b.

5. Supercritical Carbon Dioxide-Processed Dispersed Polystyrene-Clay Nanocomposites / M. Manitiu, R.J. Bellair, S. Horsch, E. Gulari [et al.] // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41 (21). – P. 8038–8046.

6. Чвалун С.Н. Полимерные нанокompозиты // *Природа*. – 2000. – № 7. – С. 22–30.

7. Shepherd P.D., Golemba F.J., Maine F.W. Clay layers // *Adv. Chem. Ser.* – 1974. – Vol. 41. – P. 134–141.

8. Олейник Э.Ф. Пластичность частично кристаллических гибкоцепных полимеров на микро- и мезоуровнях // *Высокомолекулярные соединения*. – 2003. – Т. 45, № 10. – С. 1–129.

9. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение, 2003. – 112 с.
10. Giessib F.J. AFM's path to atomic resolution // *Materials Today*. – 2005. – Vol. 8, no. 5. – P. 32–41.
11. Schuh C.A. Nanoindentation studies of materials // *Materials Today*. – 2006. – Vol. 9, no. 5. – P. 32–40.
12. Bhushan B. *Nanotribology and nanomechanics*. – Springer, 2005. – 1148 p.
13. Fischer-Cripps A.C. *Nanoindentation*. – Springer, 2002. – 217 p.
14. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Н. Новгород: Изд-во Ин-та физики микроструктур РАН, 2004. – 115 с.
15. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Sci.* – 1992. – Vol. 7, no. 6. – P. 1564–1583.

References

1. Fengge G. Clay/polymer composites: the story. *Materials Today*, 2004, no. 11, pp. 50-55.
2. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 2004, vol. 45, pp. 487-506.
3. Mikitaev A.K., Kaladzhyan A.A., Lednev O.B., Mikitaev M.A. Nanokompozitny'e polimerny'e materialy' na osnove organoglin [Nanocomposite polymer materials based on organoclays]. *Issledovano v Rossii*, 2004, available at: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/083.pdf>.
4. Mikitaev A.K., Kaladzhyan A.A., Lednev O.B., Mikitaev M.A., Davy'dov E'.M. Nanokompozitny'e polimerny'e materialy' na osnove organoglin s povy'shennoj ognestoykost'yu [Nanocomposite polymer materials based on organoclays with high fire resistance]. *Issledovano v Rossii*, 2004, available at: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/129.pdf>.
5. Manitiu M., Bellair R.J., Horsch S., Gulari E., Kannan R.M. Supercritical Carbon Dioxide-Processed Dispersed Polystyrene-Clay Nanocomposites. *Macromolecules*, 2008, vol. 41 (21), pp. 8038-8046.

6. Chvalun S.N. Polimernye nanocomposity [Polymeric nanocomposites]. *Priroda*, 2000, no. 7, pp. 22-30.
7. Shepherd P.D., Golemba F.J., Maine F.W. Clay layers. *Adv. Chem. Ser.*, 1974, vol. 41, pp. 134-141.
8. Olejnik E.F. Plastichnost chastichno kristallicheskix gibkoczepnyx polimerov na mikro i mesourovne [Plasticity of partially crystalline flexible chain polymers in micro-and meso-levels]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 2003, vol. 45, no. 10, pp. 1-129.
9. Golovin Yu.I. Vvedenie v nanotechnologii [Introduction to nanotechnology]. Moscow: Mashinostroenie, 2003. 112 p.
10. Giessib F.J. AFM's path to atomic resolution. *Materials Today*, 2005, vol. 8, no. 5, pp. 32-41.
11. Schuh C.A. Nanoindentation studies of materials. *Materials Today*, 2006, vol. 9, no. 5, pp. 32-40.
12. Bhushan B. Nanotribology and nanomechanics. *Springer*, 2005. 1148 p.
13. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation. *Springer*, 2002. 217 p.
14. Mironov V.L. Osnovy skaniruyushhej zondovoi mikroskopii [Fundamentals of the scanning probe microscopy]. *Nizhegorodskij Institut fiziki mikrostruktur Rossijskoy akademii nauk*, 2004. 115 p.
15. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Sci.*, 1992, vol. 7, no. 6, pp. 1564-1583.

Об авторах

Гаришин Олег Константинович (Пермь, Россия) – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред Института механики сплошных сред УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1, e-mail: gar@icmm.ru).

Морозов Илья Александрович (Пермь, Россия) – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред Института механики сплошных сред УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1, e-mail: imorozov@icmm.ru).

Шадрин Владимир Васильевич (Пермь, Россия) – ведущий инженер лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред

Института механики сплошных сред УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1, e-mail: shadrin@icmm.ru).

About the authors

Garishin Oleg Konstantinovich (Perm, Russian Federation) – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, senior research associate of the Laboratory of micromechanics of structurally heterogeneous media, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS (1, Akademik Korolyov st., 614013, Perm, Russian Federation, e-mail: gar@icmm.ru).

Morozov Ilya Alexandrovich (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, research associate of the Laboratory of micromechanics of structurally heterogeneous media, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS (1, Akademik Korolyov st., 614013, Perm, Russian Federation, e-mail: imorozov@icmm.ru).

Shadrin Vladimir Vasilyevich (Perm, Russian Federation) – leading engineer of Laboratory of micromechanics of structurally heterogeneous media, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS (1, Akademik Korolyov st., 614013, Perm, Russian Federation, e-mail: shadrin@icmm.ru).

Получено 24.04.13