

УДК 531.728:678.019.24:620.182.2

## МОРФОЛОГИЯ ПОЛИВИНИЛОВЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАМИ

**М.И. Игнатовский, А.В. Кравцевич**

*ГНУ «Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения НАН Беларуси»,  
пл. Тизенгауза, 7, 230023, тел. 152-720100, факс 152-738185, Гродно, Беларусь  
E-mail: mii\_by@mail.ru*

*Рассматривается применение зондовой микроскопии для анализа свойств поверхности полимерного композита, формирующейся из водного раствора, в зависимости от наполнения наномодификатором.*

### **Введение**

Исследованы полимерные плёнки, наполненные микро- и наноразмерными частицами. Для изготовления тонких пленок применяли поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 со средней степенью полимеризации 1100–1600. Молекулы ПВС имеют следующее строение:  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ . В водных растворах ПВС с относительно высоким содержанием ацетатных групп возникают ассоциаты мицеллярного типа, содержащие равное число ( $\sim 10$ ) молекул полимера. При этом ПВС образует в воде достаточно устойчивую пространственную сетку либо из физических, либо из химических (ковалентных или ионных) связей.

### **Микронаполненные полимерные пленки**

В качестве наполнителя применялся алюминиевый порошок, который получают распылением жидкого алюминия струей смеси азота с кислородом. Размер получаемых при этом частиц  $1 \div 1000$  мкм, средний размер –  $150 \div 200$  мкм. Вследствие большой активности алюминия по отношению к кислороду частицы порошка всегда окислены. Содержание оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зависит от удельной поверхности частиц, образовавшихся при распылении.

Исследования пленок проведены при помощи АСМ «NT-206» в динамическом режиме сканирования. Для обработки снимков применялась программа SurfaceView. Детали лучше проявлялись на фазовом контрасте, чем на топографических снимках.

На рис. 1 приведено распределение фазового контраста для образцов плёнок с различной концентрацией наполнителя – порошка алюминия 0.5 % (а); 10 % (б). Как можно рассмотреть на рис. 1, а, в плёнке с меньшей концентрацией наполнителя присутствует сотообразная, практически регулярная структура. Размер ячеек около 100 нм. На АСМ-снимке (рис. 1, б) образца с большей концентрацией наполнителя структура также обнаруживается (линейные размеры ячеек сравнимы с аналогичными размерами рис. 1, а), однако она сильно смазана.

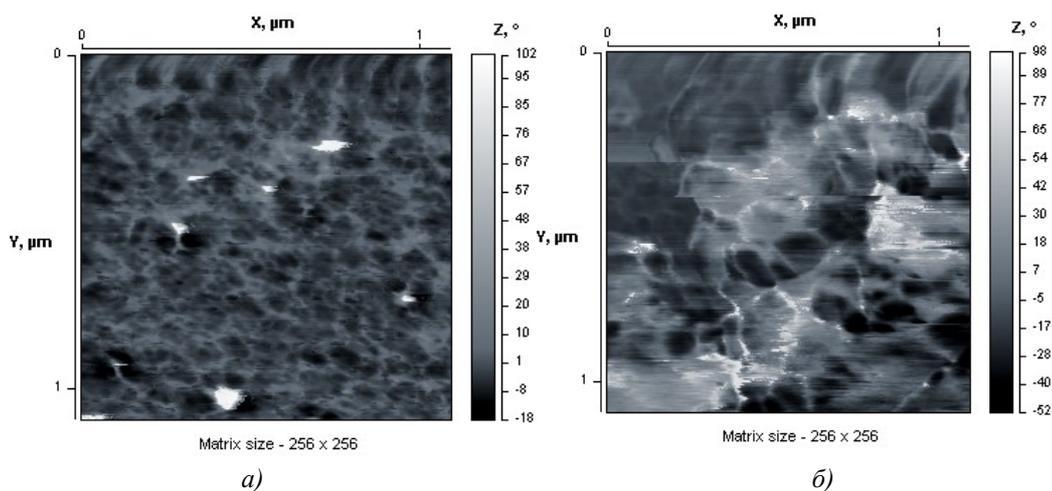


Рис. 1. Изображения фазового контраста плёнок ПВХ с концентрацией порошка алюминия: 0.5 % (а) и 10 % (б)

На рис. 2 приведены 2D и 3D топографические изображения поверхности плёнки ПВХ + Al.

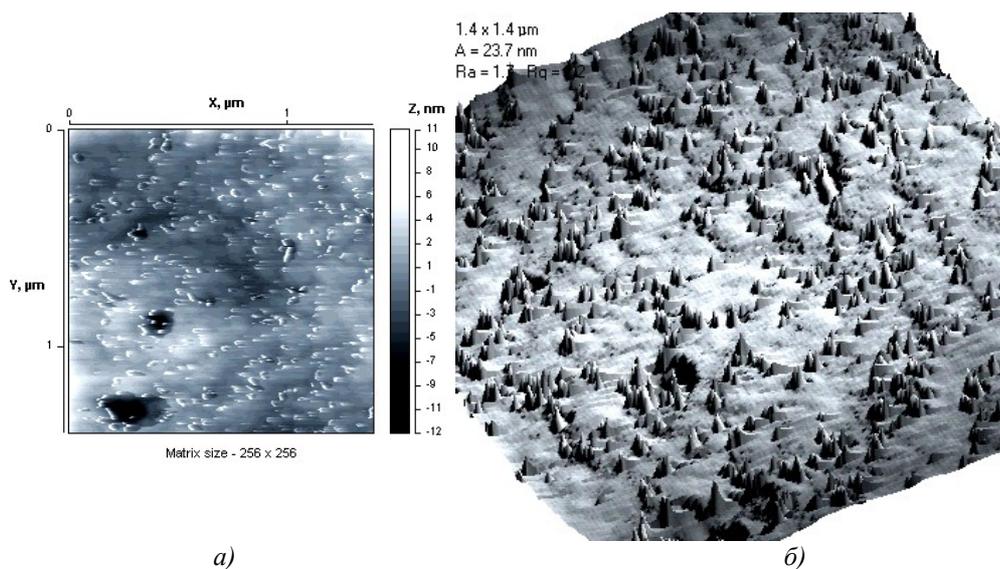


Рис. 2. ПВХ + Al. а) 2D и б) 3D изображения топографии с использованием моделирования света

Профилограмма этого участка представлена на рис. 3. Верхняя линия на профилограмме отображает изменение фазы, а нижняя – топографии. Девиации обеих линий графика практически совпадают. Линейные размеры инородных для основной поверхности объектов в нормальном направлении  $\approx 4$  нм, а в латеральном  $\approx 70$  нм. Поверхность имеет чётко выраженный ориентационный угол (рис. 3, б).

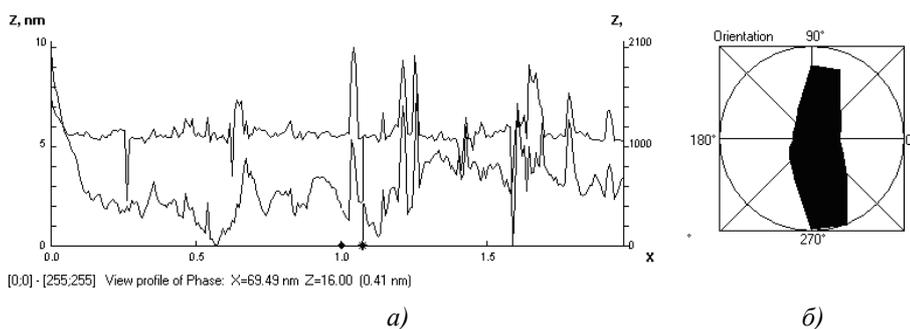


Рис. 3. ПВС + Al. а) гистограмма высот; б) диаграмма угла ориентации неровностей поверхности

### Нанонаполненные полимерные пленки

Проводились АСМ-исследования поверхности матрицы из ПВС, модифицированной нанонаполнителями при помощи прибора «NT–206», в статическом (коммерческие кремневые иглы CSC–12) и динамическом (NSC–11) режимах.

Важной стадией процесса создания твёрдых полимеров является формирование их поверхностей. Согласно основным термодинамическим принципам, система стремится к образованию поверхности с минимальной свободной поверхностной энергией. Можно указать на два наиболее важных фактора, влияющие на формирование свойств поверхности в полимерных системах: энергетика поверхности и подвижность молекулярных цепей [1].

Изучение морфологии поверхности ПВС-плёнок, модифицированных наночастицами, методом АСМ в статическом режиме позволило выявить различия в их строении в зависимости от концентрации наполнителя. Было проведено селективное сканирование поверхности, при котором отсеивались участки со следами динамических деформаций, вызванных различными типами девиаций в процессе приготовления плёнок в растворах, и последующей длительной (в течение 36 ч) сушкой (рис. 4). Для анализа и количественной оценки выбирались участки, плоскостность которых не нарушалась объектами, занимающими более 10 % площади апертуры окна сканирования.

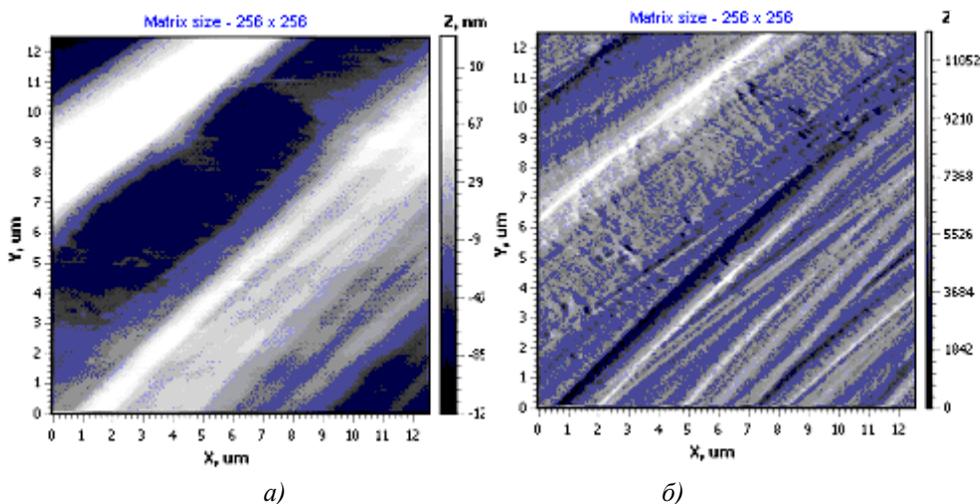


Рис. 4. АСМ-изображение плёнки ПВС со следами деформации: а) топография; б) изгиб консоли

АСМ-изображения поверхности чистого ПВС показывают, что мелкий рельеф может практически отсутствовать, однако наблюдается слоистость, выражающаяся в платообразных светлых участках на снимке (рис. 5).

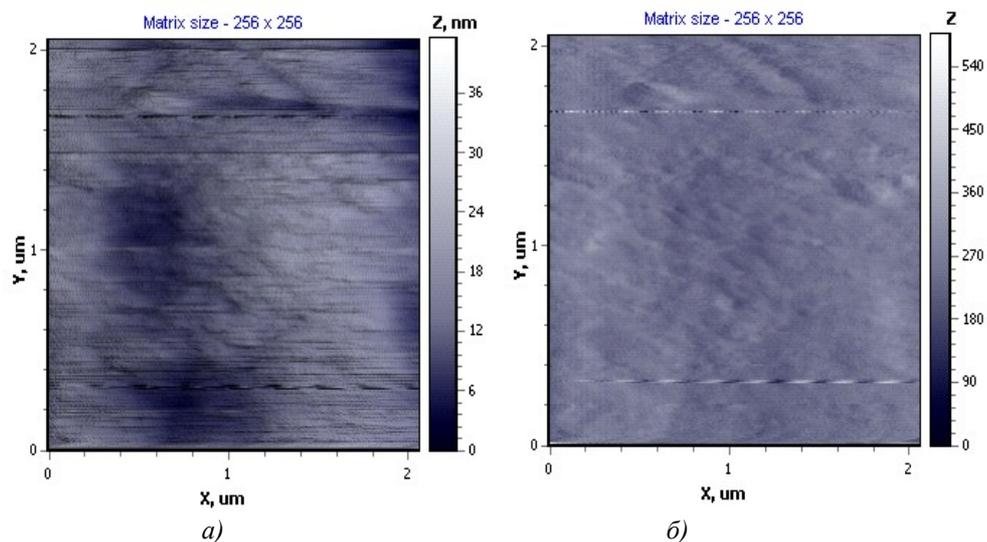


Рис. 5. АСМ-изображение плёнки ПВС: а) топография; б) изгиб консоли

Подобные образования могут также иметь связь не только с рельефом, но и с разной степенью кристалличности участков поверхности. На мелкомасштабном снимке присутствуют обычно менее десяти сферических образований. Диаметр сферических объектов колеблется в пределах от 150 до 450 нм. На крупномасштабном снимке никакие дополнительные поверхностные структуры не проявляются.

АСМ-изображения поверхности плёнки ПВС, модифицированной 0.5 % нанонаполнителя, показывают присутствие мелкого рельефа – сферических образований (рис. 6).

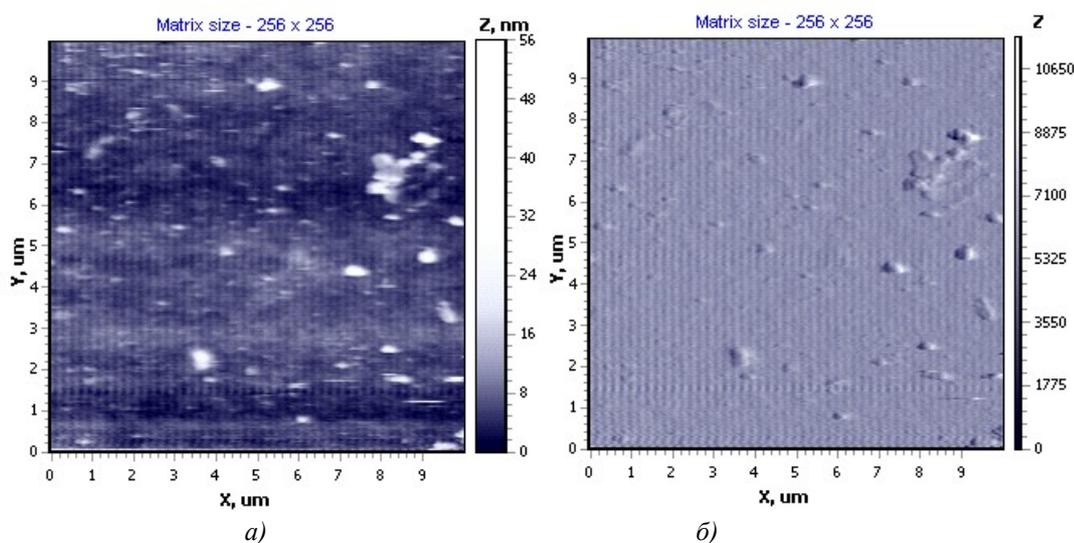


Рис. 6. АСМ-изображение плёнки ПВС + 0.5 % нанонаполнителя: а) топография; б) изгиб консоли

На крупномасштабных снимках тоже можно заметить сферические частицы. Характер их расположения даёт возможность утверждать, что они не являются чужеродными частицами (загрязнением), занесёнными после завершения процесса плёнокообразования. Диаметр сферических объектов колеблется в пределах от 50 до 500 нм. На крупномасштабном снимке начинает проявляться нанозернистость рельефа.

АСМ-изображения поверхности плёнки ПВХ, модифицированной 1.6 % нанонаполнителя, не показывают ощутимого роста количества сферических образований по сравнению с модифицированной 0.5 % нанонаполнителя (рис. 7). Однако на крупномасштабных снимках заметен ярко выраженный нанорельеф: зёрна со средним диаметром 150 ÷ 200 нм. Хорошо видно, что нанорельеф имеет сходную природу со сферическими образованиями, наблюдаемыми на рис. 6.

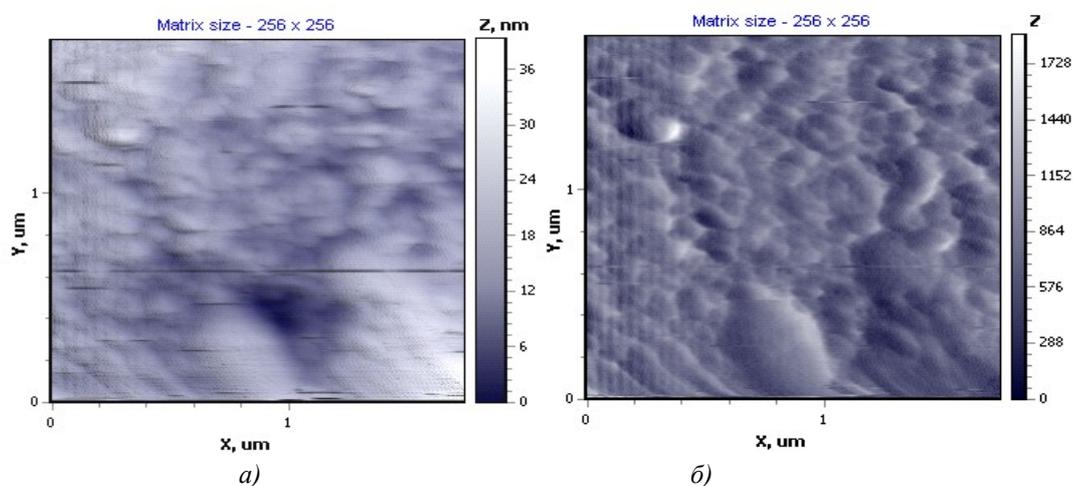


Рис. 7. АСМ-изображение плёнки ПВХ + 1.6 % нанонаполнителя: а) топография; б) изгиб консоли

Изменение морфологии в сторону роста структур на поверхности композита с увеличением процента содержания нанонаполнителя иллюстрирует его влияние на энергетику поверхности. Даже для полимеров, слабо набухающих в воде, гибкость макромолекул на границе раздела может быть достаточно высокой по сравнению с объёмом, что обуславливает минимальную межфазную энергию [2]. Абсорбционное взаимодействие полимерных молекул с поверхностью твёрдой частицы можно рассматривать как процесс, приводящий к перераспределению межмолекулярных сил и образованию дополнительных узлов физической структурной сетки [3].

АСМ-изображения поверхности плёнки ПВХ, модифицированной 3.0 % нанонаполнителя рис. 8, показывают значительный рост количества сферических образований по сравнению с поверхностью плёнок, модифицированных 1.6 % нанонаполнителя (рис. 7). Можно проследить интересный эффект выстраивания сферических образований в линии, предположительно имеющий природу, связанную с динамической деформацией, вызванной различными типами девиаций в процессе приготовления плёнок в растворах. На крупномасштабных снимках крупные зёрна (250 ÷ 400 нм) преобладают над нанорельефом, однако он также заметен на снимке топографии.

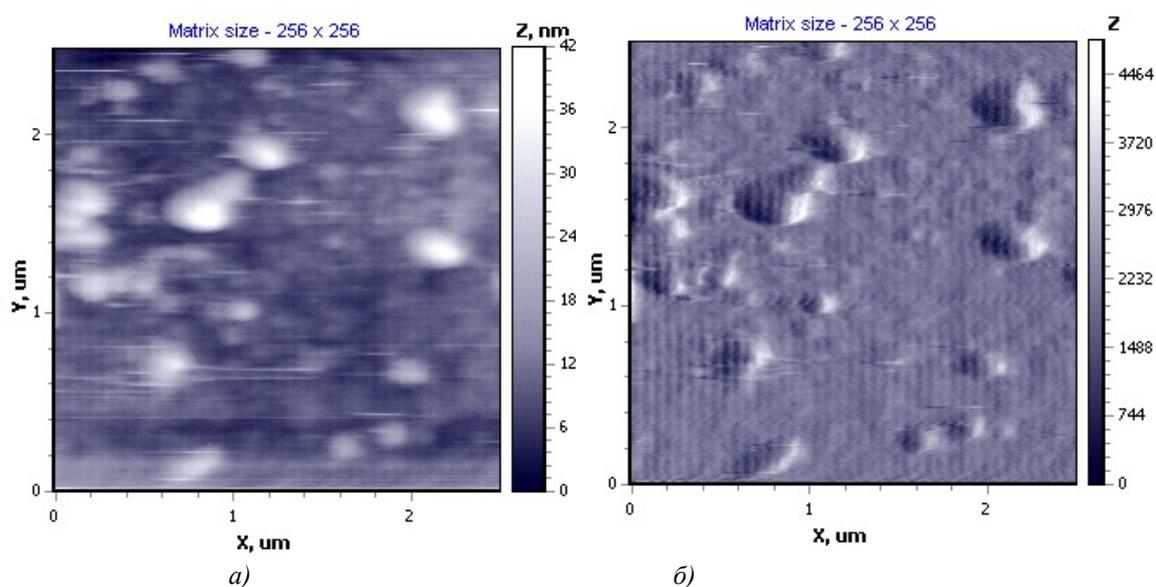


Рис. 8. АСМ-изображение плёнки ПВХ + 3.0 % нанонаполнителя: а) топография; б) изгиб консоли

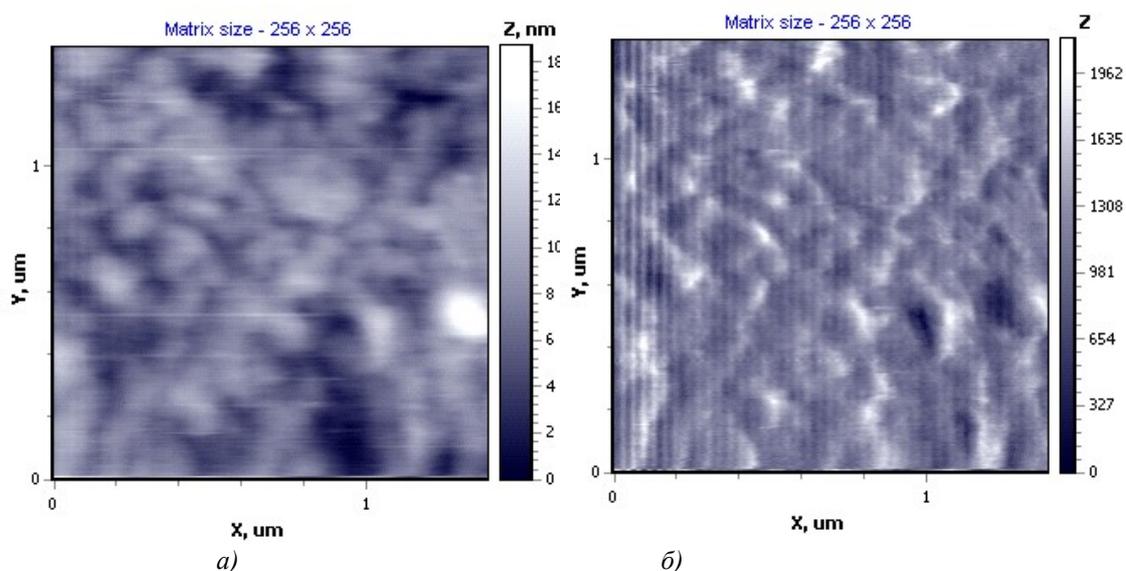


Рис. 9. АСМ-изображение плёнки из ПВХ + 5.6 % нанонаполнителя: а) топография; б) изгиб консоли

АСМ-изображения поверхности плёнки ПВХ, модифицированной 5.6 % нанонаполнителя, показывают разнообразный рельеф, в котором сферические образования сливаются, создавая новые уровни неровностей (рис. 9). На крупномасштабных снимках преобладают равномерно распределённые крупные зёрна размером  $200 \div 300$  нм.

Изображения поверхности плёнки ПВХ, модифицированной 11.0 % нанонаполнителя, подтверждают тенденцию структурирования поверхности равномерной сетчатой текстурой из сфер (рис. 10).

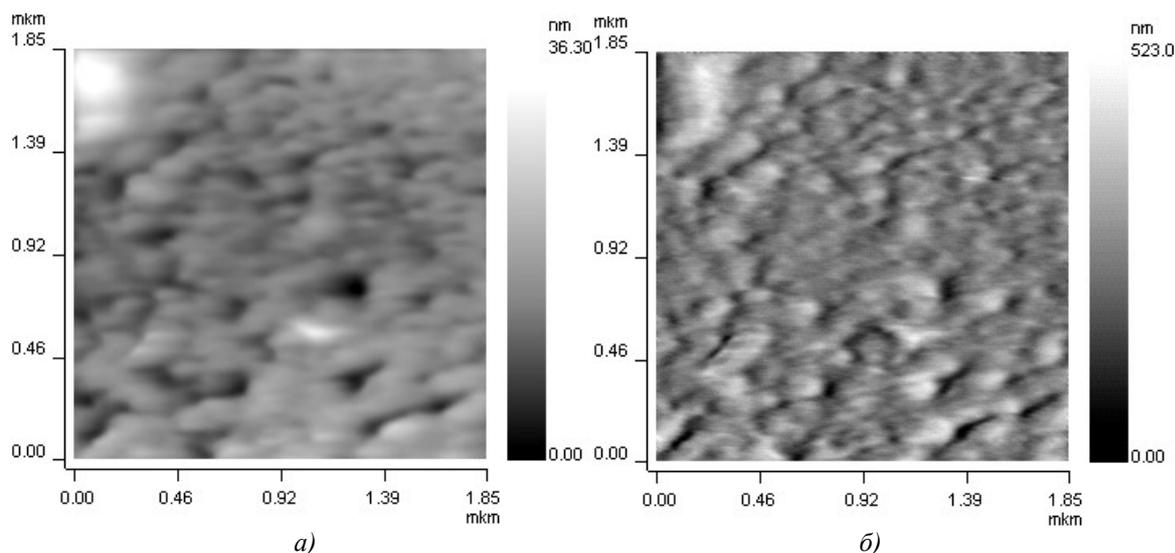


Рис. 10. АСМ-изображение плёнки ПВХ + 11.0 % нанонаполнителя: а) топография; б) изгиб консоли

Для четырех диапазонов площади апертур окна сканирования получено среднее арифметическое отклонения неровностей Ra. Показано, что существует зависимость роста шероховатости поверхности от увеличения содержания нанонаполнителя в композиционном материале (рис. 11).

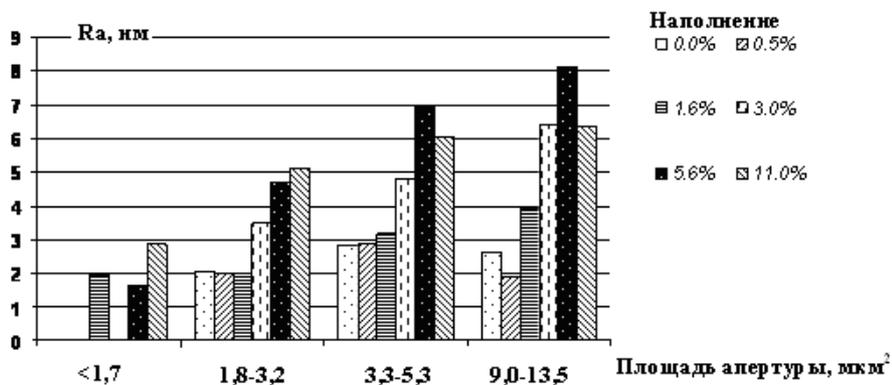


Рис. 11. Зависимость Ra от наполнения композита

## Заключение

Как следует из [4], свойства полимерных композитов определяются изменением структуры полимерной матрицы при введении дисперсного наполнителя, а не собственно свойствами последнего. Эта концепция предполагает, что роль наполнителя сводится только к изменению структуры полимерной матрицы и ее фиксации в видоизмененном состоянии.

Для малых апертур окна сканирования (до 3 нм<sup>2</sup>) среднее арифметическое отклонения неровностей Ra становится максимальным при самых больших значениях наполнения композита. Это объясняется с помощью визуальной оценки АСМ-изоб-

ражений поверхностей плёнок; увеличение процентного содержания наночастиц приводит к покрытию поверхности равномерной сетчатой структурой из наноразмерных сфер.

Для площадей апертур окна сканирования, больших  $3 \text{ нм}^2$ , максимальное значение  $R_a$  достигается при 5.6 % наполнения, а затем несколько снижается, что может быть объяснено большим количеством крупных сфер, которые не образуются при большом наполнении, а равномерно распределяются, заполняя всю площадь исследуемого образца.

### **Литература**

1. Повстугар В.И. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 192 с.
2. Берлин А.А. Пенопласты на основе реакционноспособных олигомеров. М.: Химия, 1978. 295 с.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
4. Новиков В.У., Козлов Г.В. // Механика композитных материалов. 1999. Т. 35, № 3. С. 269–290.