

А. Е. Заикин

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НАНОПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ ПРИ ПОМОЩИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Ключевые слова: полимерный композит, наполнитель, диспергирование, размер частиц, сканирующая зондовая микроскопия.

Предложена методика препарирования, сканирования образцов и обсчета полученных данных, позволяющая при помощи сканирующего зондового микроскопа наблюдать картину распределения частиц нанонаполнителя и получать численные данные о размере этих частиц в полимерной матрице.

Keywords: polymer composite, filler, dispersion, particle size, scanning probe microscopy.

The technique of preparation, scanning and counting of samples of the data, allowing a scanning probe microscope to observe the distribution pattern of nano-filler particles and obtain numerical data on the size of the particles in the polymer matrix.

Введение

подавляющее большинство современных полимерных композиционных материалов (ПКМ) содержат различные дисперсные наполнители (Нп), такие как тальк, технический углерод, белая сажа, аэросил, каолин, карбонат кальция, различные пигменты (оксиды цинка, титана, органические пигменты и т.д.) слоистые и волокнистые силикаты (асбест, слюда, волостонит) и др. К таким композициям относятся всевозможные резины, лакокрасочные материалы, трубные и кабельные композиции, смесевые и динамические термоэластопласты, формовочные пластмассы.

Получают такие ПКМ путем смешения Нп с расплавом полимера. В процессе такого смешения происходит разрушение крупных агломератов Нп, состоящих из тысяч и даже миллионов первичных частиц, до более мелких агломератов или первичных частиц. Чем меньше становится агломерат, тем сложнее дальнейшее его измельчение [1-3].

Добиться качественного диспергирования и равномерного распределения частиц Нп в полимерной матрице задача очень непростая [1, 3, 5-7, 9-11]. Эта задача усложняется с уменьшением размера частиц, и становится особенно сложной при размере частиц менее 1 мкм, и крайне сложной при размере частиц менее 0,1 мкм [1, 3, 5-7, 9-11].

Вместе с тем, степень диспергирования Нп оказывает значительное влияние на многие свойства ПКМ, и в первую очередь на деформационно-прочностные, реологические, стойкость к световому и УФ-старению, к растрескиванию и др. [1-9]. Поэтому при производстве наполненных полимерных композиций приходится уделять немало внимания качеству диспергирования Нп. Как минимум, качество диспергирования приходится контролировать.

Однако, сам контроль дисперсности Нп в полимерах является весьма серьезной проблемой [1, 6]. Оптическая микроскопия позволяет на численном уровне контролировать качество диспергирования Нп с размером частиц не менее 1 мкм. При меньших размерах частиц необходима электронная просвечивающая микроскопия. Однако

использование электронной микроскопии ограничено малой доступностью оборудования, и большой трудоемкостью препарирования полимерных образцов [6]. Поэтому весьма актуальна задача разработки более доступных методов оценки качества диспергирования частиц высокодисперсных Нп в ПКМ.

Более доступным методом, позволяющим измерять размеры в десятки и сотни нанометров, является сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). Однако в литературе отсутствует описание методики получения количественных данных о размерах частиц высокодисперсного твердого порошка в полимерной матрице. Поэтому разработка такой методики является весьма актуальной.

Проблема применения зондовой микроскопии для этих целей состоит в том, что она не позволяет наблюдать структуру объема материала, а показывает только рельеф поверхности образца. К сожалению, рельеф поверхности полимерного композита определяется в основном методом и условиями формирования этой поверхности. Чаще всего он отражает рельеф той поверхности, на которой был сформирован.

Чтобы применить СЗМ для оценки качества диспергирования Нп необходимо научиться по рельефу поверхности образца судить об распределении твердых частиц Нп в объеме материала. Напрямую это невозможно.

Какие возможны подходы, для решения поставленной задачи?

Первый, наиболее очевидный способ, это сделать срез материала, например, при помощи микротомы, и образовавшуюся поверхность просканировать при помощи СЗМ. Игла СЗМ глубже вдавливается в более мягкий полимер, чем в твердый Нп [12]. Большая разность твердостей Нп и полимера может позволить СЗМ «увидеть» частицы наполнителя в виде выступающей поверхности. Но для применения такого подхода необходимо при резании получить ровную гладкую поверхность. Нужно, чтобы нож микротомы разрезал как полимер, так и частицы наполнителя. Но для большинства высокодисперсных наполнителей, таких как технический углерод, оксид кремния, оксид титана,

и многих других, это сделать не удастся [1, 2, 6]. Нож либо вырывает частицы из полимерной матрицы, либо огибает их [6]. В результате срез получается не ровный, и неровности поверхности не соответствуют размерам частиц Нп.

Второй возможный подход, это расколоть материал при температуре ниже температуры его хрупкости, и сканировать поверхность скола. Этот подход применим только при условии, что растущая трещина, подойдя к частице наполнителя пройдет строго по границе раздела полимер – наполнитель, и при этом обнажиться не менее половины поверхности частицы. Понятно, что гарантировать такое для большинства наполненных полимеров невозможно.

Третий подход, селективно удалить слой полимера с поверхности на определенную глубину, не затронув частицы наполнителя. Затем получить при помощи СЗМ рельеф поверхности, и проанализировать размеры выступающих частичек. Наиболее очевидный способ травления это селективное растворение полимера подходящей низкомолекулярной жидкостью. Но из-за особенностей растворения высокомолекулярных соединений это сделать не удастся. Сетчатые полимеры не растворимы. Растворение термопластичных полимеров идет исключительно через стадию сильного набухания всего образца. Молекулы растворителя должны настолько «раздвинуть» макромолекулы полимера, чтобы они могли высвободиться из зацепления. В результате в процессе растворения образец полностью теряет форму, и растворение не идет с поверхности образца, а образец растворяется полностью.

Вместе с тем, известен [13, 14] способ удаления поверхностных слоев с полимерных материалов, в том числе и с сетчатых полимеров. Это воздействие на поверхность полимерного образца плазмой, имеющей температуру близкую к комнатной [12]. Считается, что под действием плазмы происходит деструкция поверхностных слоев полимера с образованием газообразных продуктов, которые отводятся потоком газа [12, 13]. Для селективного удаления полимера необходимо, чтобы скорость деструкции полимера значительно превышала скорость деструкции Нп. Представляло интерес исследовать возможность использования такого подхода для определения размеров частиц Нп в ПКМ.

Экспериментальная часть

Исследовали размеры частиц наполнителя в полимерах. В качестве наполнителя использовали технический углерод и оксид кремния. Технический углерод (ТУ) марки П234 по ГОСТ 78885, характеризующийся удельной адсорбционной поверхностью 109 м²/г и размером первичных агрегатов – 28 нм. Оксид кремния марки Росил-175 (Р175) по ТУ 2168-038-00204872-2003, характеризующийся удельной адсорбционной поверхностью 160-190 м²/г и размером частиц около 20 нм. В качестве полимерного связующего использовали полиэтилен высокого давления марки

15803-020 по ГОСТ16337, характеризующийся показателем текучести расплава 2,3 г/10 мин, и полистирол марки 525 по ТУ2214-126-05766801-2003 производства ОАО «Нижнекамскнефтехим», характеризующийся показателем текучести расплава 9,2 г/10 мин.

ПКМ получали смешением расплава полимера с наполнителем на лабораторном двухроторном смесителе фирмы “Brabender” объемом смесительной камеры 50 см³. Смешение вели при температуре 170°C в течение 7 мин.

Методика препарирования образцов включала два этапа. Первый этап - формования гладкой и ровной поверхности полимерного образца путем его прессования в расплаве на гладкой твердой поверхности. Второй этап: травление полученной поверхности полимерного образца в разряде низкотемпературной безэлектродной высокочастотной плазмы.

Прессование осуществлялось в форме открытого типа с шероховатостью формообразующей поверхности не более 30 нм на базовой длине 10 мкм. Для предотвращения прилипания полимера к металлической поверхности формы между полимерным материалом и формой прокладывали пленку из полиэтилентерефталата толщиной 100 мкм с шероховатостью поверхности не более 15 нм на базовой длине 10 мкм. Шероховатость поверхности пленки проверялась при помощи СЗМ. Прессование проводили при температуре 180°C, давлении 7-8 МПа, время выдержки под давлением 5 мин. Охлаждение образца осуществлялось в форме под давлением со скоростью 20-30°C в мин за счет подачи холодной воды.

Получали пластинку ПКМ толщиной 1±0,1 мм с шероховатостью поверхности не более 15 нм на базовой длине 10 мкм. Шероховатость поверхности полученной пластины контролировали при помощи зондового микроскопа.

Травление образцов осуществляли под действием низкотемпературной плазмы безэлектродного высокочастотного разряда (ПБВР) на лабораторной установке, которая по конструкции аналогична установке, описанной в литературе [13]. Газовой средой являлся воздух. Частота питающего генератора составляла 40,68 МГц, выходная мощность генератора - 90 Вт, она регулировалась изменением напряжения на аноде выходной лампы, и контролировалась по анодному току этой лампы. Вакуум в разрядной камере поддерживался 5-10 мм рт. ст. при помощи форвакуумного насоса и напускного игольчатого вентиля. Время травления меняли от 3 до 30 мин. Для предотвращения перегрева поверхности образца и более полного удаления газов деструкции полимера чрез каждые 10 мин делали перерыв в тралении на 5 мин, для чего отключали подачу высокочастотного напряжения на разрядную камеру. После травления поверхность пластинок обдували струей сжатого воздуха для удаления возможных пылевидных образований. После этого пластинки помещали в

эксикатор на сутки для стекания электрических зарядов, образующихся при травлении.

Скорость травления материалов в ПБВР измеряли по изменению их массы в зависимости от времени травления. Навеску наполнителя помещали для этого на часовое стекло. Для предотвращения погрешностей в измерении, связанных с наличием адсорбированной влаги в образцах, их предварительно сушили в вакуумном шкафу при 130°C, остаточном давлении 1-5 кПа в течение 1 часа.

Рельеф поверхности пластин из ПКМ и шероховатость их поверхности измеряли на СЗМ марки Solver P47H производства ЗАО NT-MDT с максимальной площадью сканирования 50×50 мкм. Сканирование производили в полуконтактной моде кантилеверами с резонансной частотой 120-180 кГц и радиусом закругления острия 10 нм. Для каждого образца сканировали и обсчитывали по 10 случайно выбранных участков размером приблизительно 7×7 мкм каждый.

Расчет количества и определение размеров выступающих над поверхностью частиц вели при помощи программного приложения «Grain Analysis», входящего в поставку СЗМ Solver P47H.

Обсуждение результатов

На первом этапе исследований измеряли скорость травления полимеров и наполнителей плазмой БВР.

Измерения показали, что скорость потери массы при травлении составляет для ПЭВД 0,22 мг/см²·ч, для ПС – 0,19 мг/см²·ч. Если считать, что травлению подвергается только одна сторона полимерной пластинки, обращенная к разрядной камере, поскольку второй стороной пластинка была прижата к стальной поверхности, то скорость травления для ПЭВД составляет 0,68 нм/с, для ПС – 0,47 нм/с.

Скорость потери массы техническим углеродом составила 0,01 мг/г·ч. Если считать, что травится вся поверхность технического углерода, которая равна 109 м²/г, то скорость травления составит 1·10⁻⁸ мг/см²·ч, или 1,5·10⁻⁸ нм/с. Если для травления доступен только 1 % поверхности технического углерода, то скорость травления составит 1,5·10⁻⁶ нм/с. Значимое для аналитических весов уменьшение массы оксида кремния за 1 час травления обнаружить не удалось.

Таким образом, скорость травления ПЭ и ПС в плазме БВР при указанных условиях несопоставимо выше скорости травления технического углерода и оксида кремния. Это позволяет селективно удалять поверхностные слои полимеров с пластинки ПКМ, не затрагивая частицы наполнителя.

Зная скорость травления полимеров, и приняв размер интересующих нас частиц Нп от 20 до 1000 нм, находим ориентировочное время травления образцов в интервале от 2 до 30 мин.

Сканирование при помощи СЗМ пластинок ПКМ показало, что травление приводит к появлению на поверхности грануловидных

образований с размером 50 – 400 нм (рис. 1). С увеличением времени травления количество таких образований растёт (рис. 2).

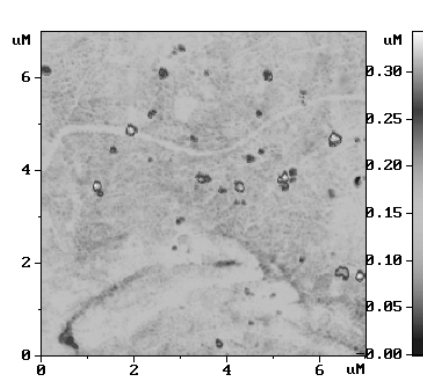


Рис. 1 - Рельеф поверхности ПЭ, содержащего 2,5% масс. ТУ, после ее травления в течение 3 мин

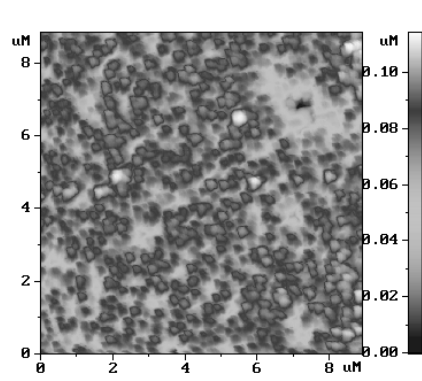


Рис. 2 - Рельеф поверхности ПЭ, содержащего 2,5% масс. ТУ, после ее травления в течение 30 мин

Для образцов, не содержащих Нп, такие образования после травления на поверхности не наблюдаются. На поверхности ПЭ после травления наблюдаются другие более мелкие образования в виде неправильных эллипсоидов и сфероидов размером 50-110 нм, занимающие всю поверхность. Такие мелкие образования наблюдаются на всех как ненаполненных, так и наполненных образцах ПЭ между отмеченными выше более крупными грануловидными образованиями. Исходя из размеров и расположения мелких образований, их можно отнести к кристаллитам ПЭ. При травлении кристаллические области ПЭ вытравливаются медленнее, чем аморфные, в результате получается рельеф, отражающий размеры кристаллических образований. На поверхности пластин из ПС таких мелких образований не обнаружено.

Эти факты свидетельствуют, что грануловидные образования с размером 50 – 500 нм это частицы наполнителя, обнажающиеся в процессе вытравливания полимерной матрицы.

На полученном рельефе вели расчет количества грануловидных частиц для каждого размерного интервала. Расчет осуществляли при помощи программного приложения Grain Analysis. Для каждой частицы определяли занимаемую ей площадь (S_i) на анализируемой поверхности.

Для дальнейшего расчета принимали два упрощения: - частица имеет сферическую форму; - доля площади, занимаемая частицей на поверхности, пропорциональна доле объема, занимаемому частицей в материале.

Исходя из площади и предположения сферичности частицы, рассчитывали ее диаметр $d_i = (4S_i/\pi)^{0.5}$. Все частицы делили на группы по диаметру с интервалом 10 нм. Далее считали суммарную площадь всех частиц и площадь частиц в каждом размерном интервале, и находили объемную долю частиц каждого размера от общего объема всех частиц (для каждого образца суммировались данные, полученные с 10 случайно выбранных участков размером около 7×7 мкм). По этим данным строили дифференциальную кривую распределения частиц по размерам (рис. 3 – 4).

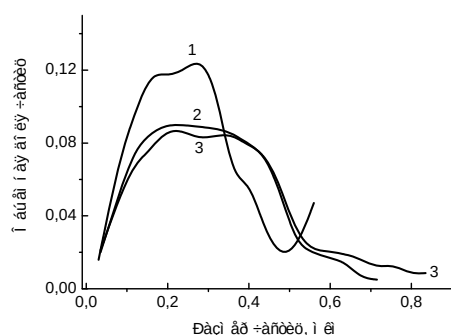


Рис. 3 - Дифференциальная кривая распределения агломератов технического углерода по размерам в ПЭ. Время травления: 1 - 3 мин, 2 - 15 мин, 3 - 30 мин

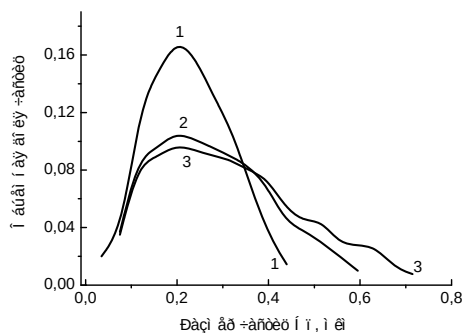


Рис. 4 - Дифференциальная кривая распределения агломератов P175 по размерам в ПС. Время травления: 1 - 3 мин, 2 - 15 мин, 3 - 30 мин

Из кривых видно, что время травления влияет на получаемые расчетные значения распределения частиц по размерам. При малых временах травления дифференциальная кривая смещена в сторону большей доли мелких частиц. Увеличение времени травления ведет к уменьшению доли мелких частиц, увеличению доли крупных частиц, появлению более крупных частиц, которых не было при малых временах травления, и

смещению среднего размера частиц в сторону больших размеров.

Это обусловлено тем, что при малых временах травления, порядка 3 мин, глубина травления составляет около 100 нм. Из-за этого большая часть частиц не успевает обнажиться до половины своего диаметра. Над поверхностью пластинки выступает только верхняя часть частицы, имеющая размер меньше экваториального диаметра. В результате при малых временах травления получаются неверные, заниженные значения размеров частиц.

С увеличением времени травления все большая доля частиц обнажается до своего экватора и глубже. Игла кантилевера не может «заглянуть» под частицу Нп, поэтому СЗМ не видит поднутрения, если таковые имеются. В результате мы наблюдаем экваториальный размер частиц, который нас и интересует. При еще больших временах травления обнажаются до своего экватора и становятся полностью видны еще более крупные частицы.

При времени травления 30 мин глубина травления составляет около 1000 мкм. В этом случае теоретически можно увидеть полный размер частиц с диаметром 2000 нм, если таковые находились непосредственно у поверхности отпрессованной пластинки. В исследованных образцах (рис. 3, 4) таких частиц обнаружено не было.

Понятно, что при дальнейшем увеличении времени травления будет обнажаться еще больше частиц. Это увеличивает объем проанализированного образца, а значит и выборку, что должно привести к более точному определению размеров частиц Нп.

Но нельзя не учесть и некоторое отрицательное влияние слишком большого времени травления на интересующие нас результаты. Оно связано с накоплением на поверхности образца большого количества частиц. Так, при времени травления 30 мин площадь, занимаемая частицами Нп на поверхности образ, превышает 25 % (рис. 2), тогда как материал содержит всего 2,5 масс. % Нп.

Накопление частиц с большой толщины образца может привести к их слиянию в более крупные агломераты, что исказит истинную картину распределения частиц по размерам.

Возможно накопление на поверхности образца плохо закрепленных частиц, которые при сканировании могут передвигаться иглой кантилевера, налипать на нее, и искажать результаты измерений. Для удаления слабо прикрепленных частиц, поверхность образцов после травления обдувалась струей сухого сжатого воздуха. Но механическое воздействие кантилевера на частицы даже при полуконтактном режиме измерения может быть более сильным, чем воздействие струи воздуха.

Необходимо отметить заведомо понятные ограничения и недостатки метода. Ясно, что при любых временах травления имеется некоторое количество не полностью обнаженных частиц Нп, которое ведет к увеличению доли мелкой фракции.

Это необходимо учитывать при анализе полученных данных. Ограничение метода связано со сравнительно небольшим объемом анализируемого объема образца. В наполненных твердыми порошками ПКМ всегда имеется небольшая доля частиц с размерами 10 – 500 мкм. Таких частиц, как правило, немного. Их считают поштучно при помощи оптических методов. Предложенный метод не позволяет увидеть эти частицы из-за их большого размера, превышающего размер области сканирования.

Видно, что имеются некоторые неопределенности в методике эксперимента, которые требуют дополнительного изучения. Вместе с тем, данные, полученные при временах травления 15 и 30 мин очень близки. Следовательно, предложенный метод позволяет получить данные о распределении наночастиц Нп в ПКМ.

Достоинством метода является его относительная простота и доступность по сравнению с электронной микроскопией.

Литература

1. W.M. Hess, J. Wiedenhaefer, Rubber World, **186**, 16, 15–27 (1982).
2. J.H. Smuckler, P.M. Finnerty, В сб. Filler and Reinforcements of Plastics. Washington, D.S., 1974, P.171–185.
3. W.F. Verhelst, K.G. Wolthuis, A. Voet, J-B. Donnet, Rubber Chem. Technol., **50**, 4, 735–746 (1977).
4. Дж. Менсон, Л. Сперлинг, Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, 440 с.
5. A.Voet, J. appl. polymer sci., **15**, 1, 327–373 (1980).
6. У.М. Гесс, В сб. Усиление эластомеров, М.: Химия, 1968, С.169–187.
7. B.B. Boonstra, A.J. Medalia, Rubber Age, **92**, 6, 892–902 (1963).
8. А.Е. Заикин, В.П. Архиреев, Вестник Казан. технол. ун-та, 2001, прил., с. 47 - 65.
9. А. Е. Заикин, В. В. Молокин, ЖПХ. 74, 7, 1166-1169 (2001).
10. Р.В. Торнер, Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1977, С.202–235.
11. А.Е. Заикин, М.Ф. Галиханов, Принципы создания полимерных композиционных материалов. Казань, КГТУ, 2001, 136 с.
12. T. Alshuth, Rh. Schuster, S. Kammer, Kautschuk Gummi Kunststoffe 47, 10, 702-808, (1994)
13. Е.В. Лебедев, Ю.С. Липатов, Л.И. Безрук. В сб. Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка. 1975. С.3–17.
14. М.Г. Бердичевский, В.В. Марусин. Нанесение покрытий, травление и модифицирование полимеров с использованием низкоэнтальпийной неравновесной плазмы: Обзор, РАН Новосибирск: Ин-т теплофизики, 1993, 107 с.