

УДК 539.24 + (539.211 + 539.217.3) : 678.743.22

А.С. Кочеткова, Н.Ю. Ефимов, Е.А. Соснов

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ
МИКРОСКОПИИ**

A.S. Kochetkova, N.Yu. Efimov, E.A. Sosnov

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
26 Moskovsky Pr., St. Petersburg, 190013, Russia

**THE INVESTIGATION OF PVC-BASED NANOCOMPOSITES BY ATOMIC
FORCE MICROSCOPY**

Методами атомно-силовой микроскопии изучена морфология поверхности пленочных композиционных материалов на основе поливинилхлорида (ПВХ) с введенным в них нанодисперсным оксидом алюминия Al_2O_3 (исходный и модифицированный фосфороксидными и кремний-органическими структурами). Полученные результаты сопоставлены с паропроницаемостью исследуемых материалов. Высказано предположение о влиянии химической природы поверхности наполнителя на паропроницаемость композита.

НАНОКОМПОЗИТ. ПОЛИВИНИЛХЛОРИД. АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ. НАНОДИСПЕРСНЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ.

The morphology of surface of film composite materials based on PVC with injected nanodispersed Al_2O_3 (original and modified by phosphorus-oxide and silicon-organic structures) were investigated by Atomic Force Microscopy. The results were compared with the water vapor permeability of tested materials. It was suggested about the influence of the chemical nature of the filler surface on the water vapor permeability of the composite.

NANOCOMPOSITE. POLYVINYL CHLORIDE. ATOMIC FORCE MICROSCOPY. NANO-DISPERSED ALUMINA.

Полимерные пленки активно используются во всех отраслях техники, строительстве, сельском хозяйстве, в быту и т. п. Столь широкое применение полимерных материалов связано как с доступностью сырья для их производства [1], так и с возможностью комбинирования полимеров с веществами другой природы и структурами, позволяющей получать композиционные

материалы с комплексом заранее заданных необходимых функциональных свойств [2].

В зависимости от сферы применения к функциональным характеристикам пленок предъявляются различные требования по термостабильности, оптическим, физико-механическим, электрофизическим, барьерным свойствам, стойкости к различным



видам излучения и т.п. Повлиять на указанные параметры можно как воздействием на полимеры (физическими методами [3–5], химическим модифицированием исходного сырья [1] или поверхности готового полимера [6, 7]), так и введением в состав полимерной матрицы наполнителей, способных направленно изменять свойства получаемого композита [2].

Целью работы являлось исследование методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) морфологии поверхности композиционных материалов на основе поливинилхлорида, содержащего наноразмерные частицы оксида алюминия, и определение влияния наполнителя на паропроницаемость полученных композитов.

Композиционный материал получали гомогенизацией в смесителе Vorwerk Thermomix TM31 наполнителя (1 % масс.) в расплаве ПВХ марки ПВХ-С-5868-ПЖ [8] с последующей экструзией и каландрованием в пленку толщиной 230 мкм. В качестве наполнителя использовали нанодispersный порошок оксида алюминия марки Aeroxide® Alu C (Sigma-Aldrich # 718475; диаметр частиц 13 нм) как исходный, так и химически модифицированный.

Для регулирования функциональных свойств наполнителя (придания поверхности Al_2O_3 гидрофильных или гидрофобных свойств) на поверхности нанодispersного оксида алюминия, термообработанного при $350^\circ C$ в течение пяти часов для удаления физически сорбированной воды, по методу молекулярного наслаивания [9, 10] были синтезированы фосфороксидные и кремний-органические структуры. Синтез осуществляли путем однократной газофазной обработки Al_2O_3 при $200^\circ C$ парами оксохлорида фосфора $POCl_3$ и диметилдихлорсилана $Si(CH_3)_2Cl_2$ с последующим парофазным гидролизом непрореагировавших атомов хлора.

Морфологию поверхности композитов исследовали с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия). Измерения проводили в конструктиве АСМ в полуконтактном режиме (tapping mode), с использованием кремниевых кантилеверов марки NSG-01. Сканирование поверхности образцов проводили в двух режимах:

измерения топографии;

фазового контраста (ФК), позволяющего из анализа изменений фазового сдвига амплитудно-частотной характеристики кантилевера выявить различия в составе участков поверхности образца, вызываемые адгезионными взаимодействиями между зондом и поверхностью [11]. Данный режим сканирования позволяет получать дополнительную информацию о составе поверхностного слоя, отображая неочевидные контрасты свойств материалов.

Оценку паропроницаемости пленочных образцов осуществляли в соответствии с ОСТ 6-10-407-76.

Морфология поверхности пленки ПВХ и композиционных материалов на его основе, содержащих 1 масс.% нанодispersного оксида алюминия, представлена на рис. 1. Сопоставляя результаты сканирования композитов с морфологией ПВХ, необходимо отметить, что топография поверхности материалов практически идентична (шероховатость поверхности всех образцов, определяемая на участке размером 10×10 мкм, в соответствии с ГОСТ Р 8.700-2010, колеблется в интервале 8–12 нм). Различия между полимерной пленкой и композитами на ее основе проявляются только в режиме ФК. Так, фазовый контраст, наблюдаемый при сканировании ПВХ, составляет $\sim 8^\circ$ и обусловлен рельефом поверхности полимера. Введение наполнителя приводит к увеличению сигнала ФК до $25\text{--}40^\circ$ в зависимости от типа наполнителя, что может быть вызвано появлением второй фазы, существенно отличающейся по адгезионным свойствам от ПВХ. При этом наибольший контраст наблюдается на расположенных на поверхности композита наноразмерных выступах, – по-видимому, вытесненных из полимерной матрицы на поверхность частиц Al_2O_3 . При детальном исследовании поверхности композитов в режиме ФК установлено, что нанодispersный Al_2O_3 коалесцирует с образованием округлых частиц диаметром от 20 до 100 нм, которые могут образовывать агломераты с латеральными размерами до 250 нм, выступающие над поверхностью полимера на высоту от 8 до 40 нм, в то время как наночастицы модифицированного (как фосфороксидными, так и кремний-органическими структурами) наполнителя не агломерируют.

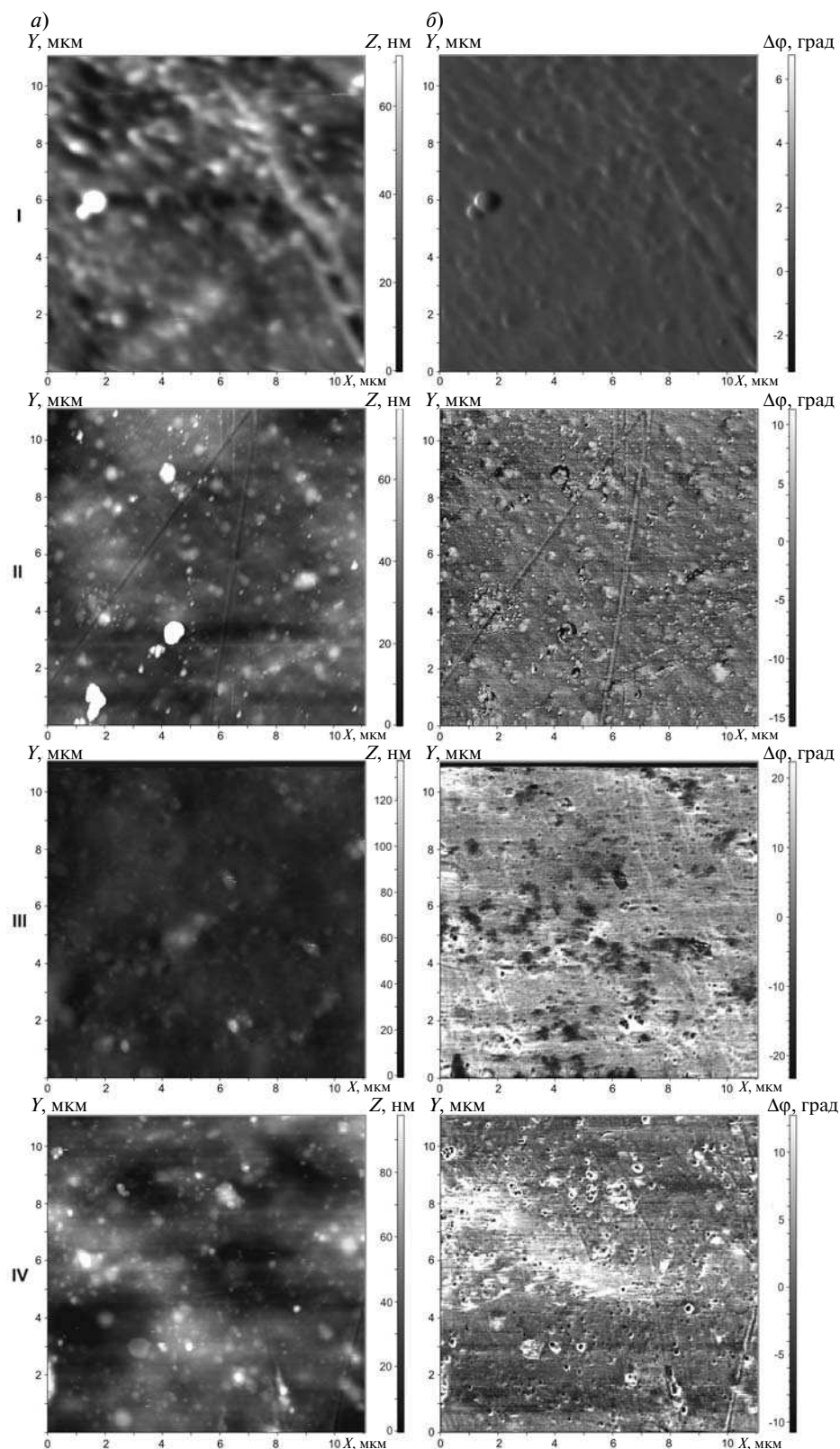


Рис. 1. АСМ-реконструкция поверхности пленки ПВХ (I) и композитов, содержащих 1 масс.% Al_2O_3 : исходного (II) и модифицированного фосфороксидными (III) и кремний-органическими структурами (IV); а – топография поверхности, б – сканирование в режиме фазового контраста

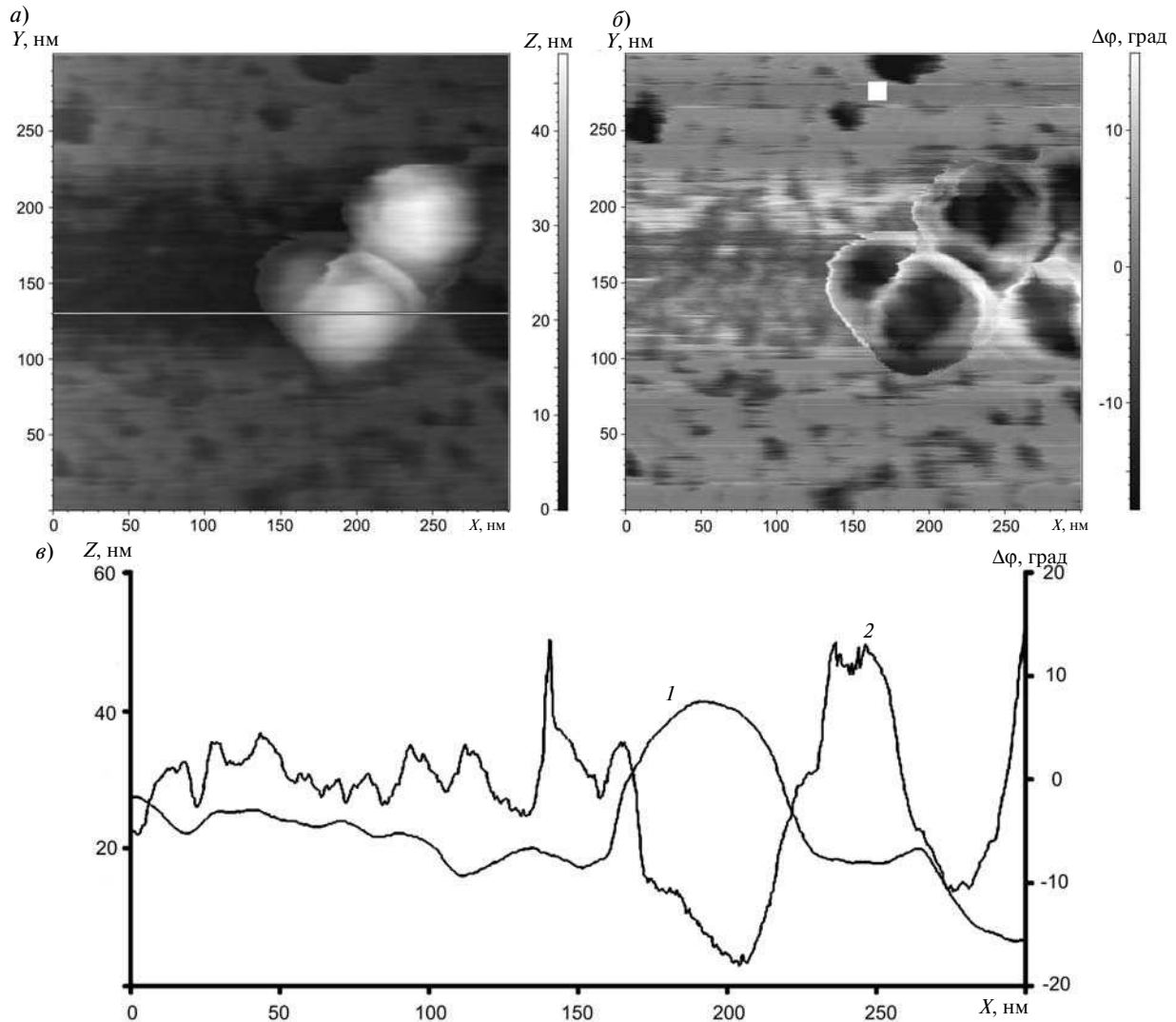


Рис. 2. АСМ-реконструкция поверхности композита, содержащего 1 масс.% наноразмерного Al_2O_3 : *a* – топография поверхности; *б* – сканирование в режиме фазового контраста; *в* – сечение поверхности в области, указанной на рис. *a*; *1* – топография, *2* – фазовый контраст

Необходимо отметить, что частицы наполнителя, вытесненные на поверхность композита, не имеют прочной связи с полимерной основой материала и способны удаляться с поверхности с частичным разрушением приповерхностных слоев наночастиц. На рис. 2 представлено АСМ-изображение участка поверхности композита, где топографическое изображение выявляет наличие двух частиц наполнителя, тогда как сканирование в режиме ФК указывает на наличие еще одного участка, адгезионные свойства которого аналогичны свойствам частиц оксида алюминия (рис. 2, б). Сечение поверхности композита (рис. 2, в) позволило установить, что

третий участок, обладающий отличными от полимера адгезионными свойствами, располагается на внутренней части округлого углубления в полимерной матрице, размеры которого соответствуют размерам частиц Al_2O_3 .

Паропроницаемость (VP) композитов на основе ПВХ

Наполнитель	Модификатор	VP, мг/(м ² ·сут)
Al ₂ O ₃	–	50
	–	28
	POCl ₃	100
	Si(CH ₃) ₂ Cl ₂	49

Сопоставление морфологии поверхности композитных пленок с их паропроницаемостью, результаты измерения которой представлены в таблице, показало, что введение в состав ПВХ даже малого (1 масс.%) количества нанодисперсного наполнителя позволяет направленно изменять функциональные свойства полимерной матрицы.

Известно, что проницаемость полимерных пленок может быть описана с помощью диффузионно-сорбционной теории [12], согласно которой процесс проникновения паров или газов через материал происходит в три стадии: сорбция паров или газов на поверхности пленки, диффузия через полимер и десорбция.

В свою очередь, влияние наполнителей на проницаемость полимерных пленок определяется следующими параметрами [12, 13]:

концентрация наполнителя;

геометрические факторы (форма, размер, распределение наполнителя по сечению композита); путь газов или паров, диффундирующих через пленку, увеличивается за счет вынужденного огибания частиц наполнителя (рис. 3);

свойства поверхности наполнителя; морфология и состав поверхности вводимых частиц (наличие на поверхности гидрофильных или гидрофобных группировок) влияют на наличие и интенсивность связей между полимером и наполнителем, агломерацию, полноту смачивания полимером частиц, адсорбционные свойства наполнителя по отношению к диффундирующему газу или пару [12].

На основе вышеизложенного, с учетом данных атомно-силовой микроскопии можно предположить, что в случае введения в ПВХ не-

модифицированного Al_2O_3 паропроницаемость композита снижается как за счет сорбционной активности наполнителя, так и за счет изменения геометрии материала. При диффузии сквозь композиционный материал на основе ПВХ молекулы воды вынуждены огибать распределенные во внутренних слоях композита агломераты частиц Al_2O_3 (размер которых, по данным АСМ, в 10–20 раз больше размера исходных наночастиц), вследствие чего значительно увеличивается диффузионный путь и, соответственно, снижается скорость диффузии воды.

Введение наполнителя с кремний-органическими группировками, придающими поверхности Al_2O_3 гидрофобные свойства, не оказывает влияния на паропроницаемость композита благодаря инертности модифицированного наполнителя по отношению к парам воды [14] и хорошим совмещением с полимерной матрицей вследствие неполярности модификатора. Отсутствие агломератов большого размера (геометрический размер частиц здесь в среднем около 100 нм) также имеет значение, поскольку между частицами меньшего размера молекулам воды гораздо проще проникать в глубь композитной пленки.

При введении же наночастиц с фосфороксидными группировками на поверхности проницаемость композита возрастает в два раза по сравнению с исходным ПВХ. Указанное явление может быть вызвано двумя причинами.

Во-первых, формирующиеся в ходе химического модифицирования наполнителя фосфороксидные структуры обладают высокой гидролитической активностью [15]. Это приводит к образованию гидратной оболочки вокруг привитых группировок за счет адсорбции паров воды из воздуха, вследствие чего количество сорбата на поверхности композита существенно выше, чем у чистого полимера.

Во-вторых, большая разница в полярности поверхностей вводимых частиц и полимерной матрицы приводит к изменению механизма диффузии (вместо объемной диффузии через полимерную сетку возможна поверхностная: «проскальзывание» молекул сорбата вдоль поверхности контактирующих частиц наполнителя [12]).

Таким образом, проведенные исследования показали, что вводимый в расплав поливи-

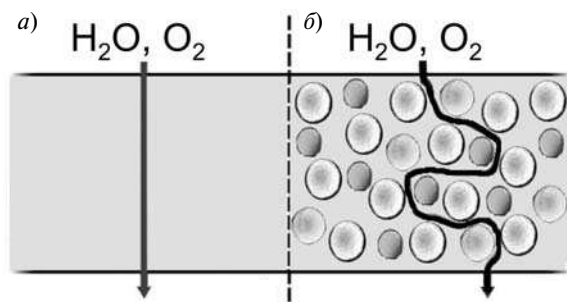


Рис. 3. Схема пути диффузии газов или паров воды через полимерную пленку:
а – чистый полимер; б – композитная пленка, содержащая наночастицы наполнителя



нилхлорида нанодисперсный оксид алюминия слабо взаимодействует с полимерной матрицей. Однако, несмотря на это, химическая природа поверхности наполнителя оказывает суще-

ственное влияние на функциональные свойства композита. Изменяя состав поверхности наполнителя, можно изменять свойства полимерной композиции в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кочнев, А.М.** Модификация полимеров [Текст] / А.М. Кочнев, С.С. Галибеков. — Казань: Казанский гос. техн. ун-т., 2008. — 533 с.
2. **Шевченко, В.Г.** Основы физики полимерных композиционных материалов [Текст] / В. Г. Шевченко. — М.: Изд-во МГУ, 2010. — 98 с.
3. **Рыбкин, В.В.** Низкотемпературная плазма как инструмент модификации поверхности полимерных материалов [Текст] / В.В. Рыбкин // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — Т. 6. — № 3. — С. 58 — 63.
4. **Пономарев, А.Н.** Плазмохимическое модифицирование полимеров [Текст] / А.Н. Пономарев, В.Н. Василец, Р.В. Тальрозе // Химическая физика. — 2002. — Т. 21. — № 44. — С. 96 — 102.
5. **Кравец, Л.И.** Модификация свойств полимерных мембран под воздействием низкотемпературной плазмы [Текст] / Л.И. Кравец, С.Н. Дмитриев, А.Б. Гильман // Химия высоких энергий. — 2009. — Т. 43. — № 3. — С. 227 — 234.
6. **Трифонов, С.А.** Влияние химического модифицирования поверхности полиэтилена галогенидами фосфора, бора, титана, ванадия и кремния на его паропроницаемость [Текст] / С.А. Трифонов, Е.А. Соснов, Ю.С. Белова [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80. — № 8. — С. 1374 — 1379.
7. **Дьякова, А.К.** Влияние химического модифицирования на структурно-энергетические характеристики поверхности пленок полиэтилена и поливинилхлорида [Текст] / А.К. Дьякова, С.А. Трифонов, Е.А. Соснов, А.А. Малыгин // Журнал прикладной химии. — 2009. — Т. 82. — № 4. — С. 628 — 634.
8. **ГОСТ 14332-78.** Поливинилхлорид суспензионный. Технические условия [Текст]. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. — 19 с.
9. **Алесковский, В.Б.** Химия надмолекулярных соединений [Текст] / В.Б. Алесковский. — СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 1996. — 256 с.
10. **Малыгин, А.А.** Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения [Текст] / А.А. Малыгин // Журнал прикладной химии. — 1996. — Т. 69. — № 10. — С. 1585 — 1593.
11. **Magonov, S.N.** Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy [Текст] / S.N. Magonov, V. Elings, M.-H. Whangbo // Surf. Sci. — 1997. — Vol. 375. — No. 2-3. — P. L385 — L391.
12. **Рейтлингер, С.А.** Проницаемость полимерных материалов [Текст] / С.А. Рейтлингер. — М.: Химия, 1974. — 272 с.
13. **Duncan, T.V.** Applications of nanotechnology in food packaging and food safety. Barrier materials, antimicrobials and sensors [Текст] / T.V. Duncan // J. Colloid Interface Sci. — 2011. — Vol. 363. — No. 1. — P. 1 — 24.
14. Химия привитых поверхностных соединений [Текст] / Под ред. Г.В. Лисичкина. — М.: Физматлит, 2003. — 592 с.
15. **Ван Везер, Фосфор и его соединения** [Текст] / Ван Везер. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. — 642 с.

КОЧЕТКОВА Анна Сергеевна — студентка кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26
annywka_08@list.ru

ЕФИМОВ Никита Юрьевич — аспирант кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26
boom1988@inbox.ru

СОСНОВ Евгений Алексеевич — кандидат химических наук, доцент кафедры химической нанотехнологии и материалов электронной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26
sosnov@liti-gti.ru