

УДК 541.64.539.3

## ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННАЯ ПРИСТАВКА ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. А. В. Краев\*, С. А. Саунин\*\*, М. Е. Алексеев\*\*,  
В. А. Сафонов\*\*, Р. В. Тальрозе\*\*\*

\*Advanced Quantum Technologies Inc.  
Novato, California, USA

\*\*Закрытое акционерное общество НТ-МДТ  
124460 Зеленоград, строение 167

\*\*\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 28.12.2006 г.  
Принята в печать 09.03.2007 г.

Разработана и создана приставка для сканирующего зондового микроскопа, позволяющая проводить анализ полимерных образцов, подвергнутых растягивающей деформации при различных температурах, непосредственно в микроскопе. Продемонстрирована возможность получения качественных изображений одного и того же микроскопического контрольного участка  $2.5 \times 2.5$  мкм при разных температурах ( $25\text{--}175^\circ\text{C}$ ) и абсолютной деформации образца, более чем на три порядка превышающей размер контрольного участка.

### ВВЕДЕНИЕ

Высокая потребность современной промышленности в высокоориентированных полимерных материалах и композитах на их основе обуславливает непрекращающийся интерес к изучению морфологических и иных физико-химических изменений в полимерах под воздействием деформации растяжения. Линейные размеры характерных структурных единиц в полимерных материалах находятся в пределах от нескольких нанометров (поперечный размер ламелей) до единиц или даже десятков микрон (сферолиты в кристаллических полимерах). В настоящий момент наиболее адекватными с точки зрения разрешающей способности и удобства методами изучения морфологии полимерных материалов являются электронная микроскопия (ЭМ) и сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). Последняя обладает целым рядом существенных преимуществ по сравнению с ЭМ. Так, для работы сканирующего зондового микроскопа не требуется вакуум. Кроме того, исследование диэлектрических материалов, каковыми являются большинство полимеров, методом СЗМ не требует никакой специальной подготовки в отличие от

ЭМ, где приходится насыщать образцы солями тяжелых металлов (в случае просвечивающей ЭМ) или наносить на поверхность проводящий слой во избежание накопления статического заряда (при сканирующей ЭМ). Также стоит отметить, что СЗМ является неразрушающей методикой в отличие от ЭМ (особенно просвечивающей ЭМ).

Еще до начала массового использования сканирующих зондовых микроскопов были реализованы методики непосредственного изучения морфологических изменений полимерных материалов под действием деформации растяжения с помощью ЭМ. В данном случае растягивающее устройство помещали внутрь электронного микроскопа [1, 2]. Первые сканирующие зондовые микроскопы не позволяли подобной интеграции в силу малых размеров, особенностей сканирования или недостаточной механической устойчивости. Поэтому первые эксперименты по исследованию методом СЗМ морфологических изменений в полимерах под действием деформации растяжения проводили на образцах, деформированных в отдельном от зондового микроскопа устройстве. Такой подход, реализованный в работах [3, 4], обладал целым рядом существенных недостатков: было абсолютно невозможно наблю-

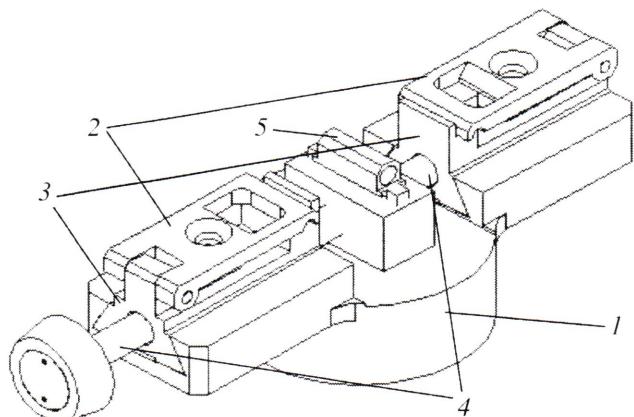
E-mail: rталроze@ips.ac.ru (Тальрозе Раиса Викторовна).

дать за изменениями морфологии какого-то конкретного участка образца; кроме того, в связи с необходимостью переноса образца из растягивающего устройства в зондовый микроскоп исследовали образцы со снятым механическим напряжением, что неизбежно обедняло возможности методики.

Появление сканирующих зондовых микроскопов, предназначенных для сканирования больших образцов (серия Dimension, "Digital Instrument"), впервые позволило осуществить СЗМ-измерения морфологических изменений полимеров под действием растягивающих усилий непосредственно в сканирующем зондовом микроскопе [5–7]. К сожалению, авторы упомянутых работ не приводили подробного описания растягивающих устройств, которые использовали в соответствующих экспериментах. В связи с этим остается неясным, была ли у них возможность проводить деформацию и СЗМ-анализ полимеров при повышенной температуре. По состоянию на сегодняшний день нам не удалось найти в опубликованной литературе работ по СЗМ-анализу изменения структуры полимеров в результате растягивающих деформаций, приложенных к образцу при разной температуре с помощью растягивающего устройства, расположенного непосредственно в зондовом микроскопе.

Основная цель представленной работы – создание прототипа растягивающего устройства, способного деформировать образцы полимерных пленок или волокон в диапазоне температур от комнатной и до 180°C и имеющего возможность интегрирования в сканирующий зондовый микроскоп, а также анализ устойчивости подобной системы для получения качественных СЗМ-изображений полимерных образцов, находящихся под воздействием механических напряжений как при комнатной, так и при повышенной температуре.

В качестве образца для испытаний разработанного прототипа была выбрана мембрана из полипропилена Celgard 2400 (образец любезно предоставлен "Celgard LLC"). Такой выбор обусловлен двумя причинами: во-первых, пленка Celgard 2400 весьма четко структурирована, что существенно облегчает СЗМ-анализ морфологических изменений при деформации; во-вторых, в силу такого структурирования Celgard 2400 является достаточно сложным объектом для исследо-

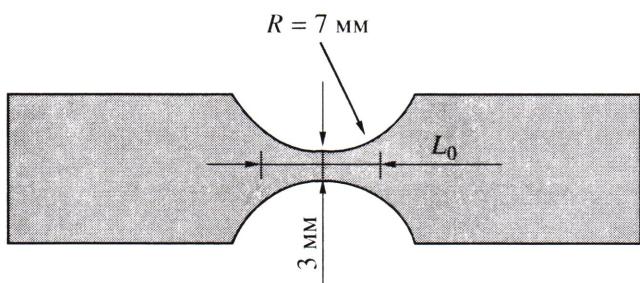


**Рис. 1.** Схема растягивающего устройства: 1 – основание, 2 – зажимы, 3 – подвижные платформы, 4 – приводящий винт с правосторонней и левосторонней резьбой, 5 – выпуклое ложе образца с встроенным нагревателем и датчиком температуры.

вания методом СЗМ [8]. Получение устойчивых качественных СЗМ-изображений Celgard 2400 при различных степенях деформации и разных температурах служило бы подтверждением успешного интегрирования разработанного растягивающего устройства в сканирующий зондовый микроскоп.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растягивающее устройство оригинальной конструкции, разработанное для настоящего исследования, представлено на рис. 1. Устройство состояло из основания с направляющими типа "ласточкин хвост"; двух зажимов, прикрепленных к соответствующим подвижным платформам, способным перемещаться вдоль направляющих; винта с участками правосторонней и левосторонней резьбы на разных концах и проходящего через соответствующие отверстия в подвижных платформах; выпуклого нагревателя со встроенным датчиком температуры, жестко фиксированного на основании и являющегося одновременно ложем для образца. Центральная часть винта имела увеличенный диаметр и вставлялась в соответствующий паз в основании, что обеспечивало свободное вращение винта, но препятствовало его перемещению в аксиальном направлении. Когда винт поворачивался (вручную) по часовой стрелке, подвижные платформы расходились, тем самым обеспечивая растягивающую деформацию образца, закрепленного в соответствующих зажи-

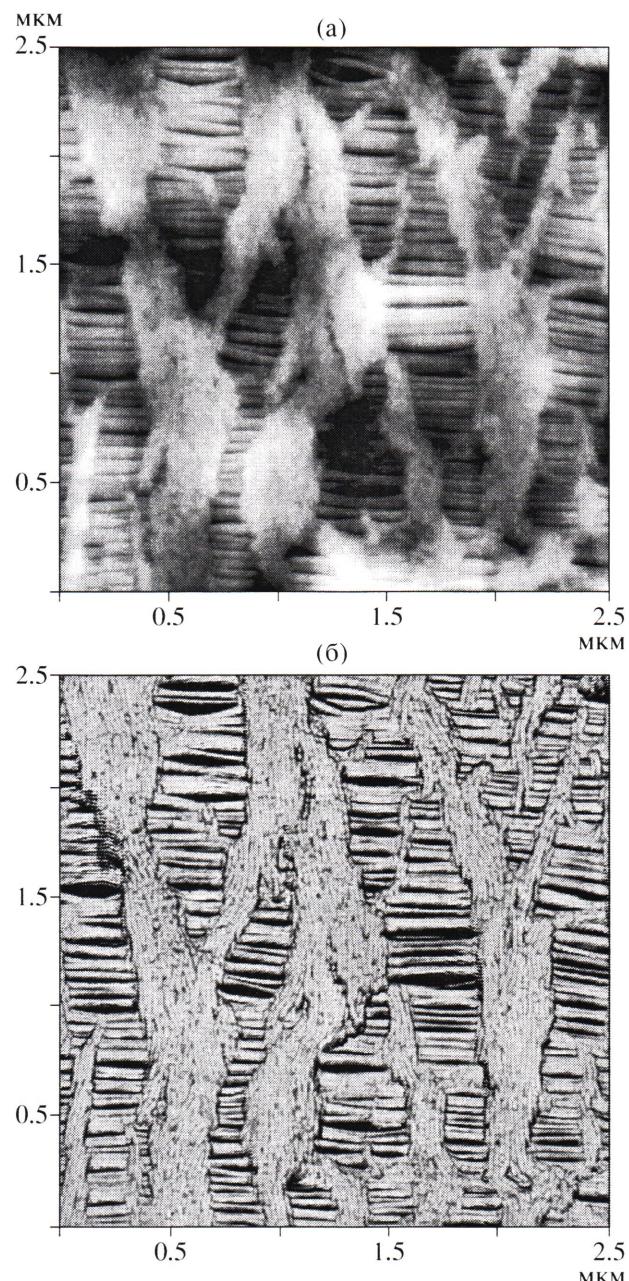


**Рис. 2.** Форма образца. Характерная длина  $L_0$  равна 12 мм.

макс. Благодаря тому, что место контакта образца и выпуклого нагревателя располагалось выше мест крепления образца в зажимах, обеспечивался надежный механический и тепловой контакт нагревателя и деформируемого образца.

Растягивающее устройство с образцом устанавливали на место сменного нижнего сканера в сканирующем зондовом микроскопе “Интегра” (НТ-МДТ, Зеленоград), а СЗМ-измерения проводили в режиме сканирования зондом с помощью универсальной высокотемпературной измерительной головки “СМЕНА” со встроенными датчиками положения сканера. Кантилеверы, использовавшиеся для измерений (NSG-01, НТ-МДТ), имели резонансную частоту около 150 кГц и жесткость порядка 5.5 Н/м. Точность поддержания температуры нагревателя составляла  $2 \times 10^{-2}$  К.

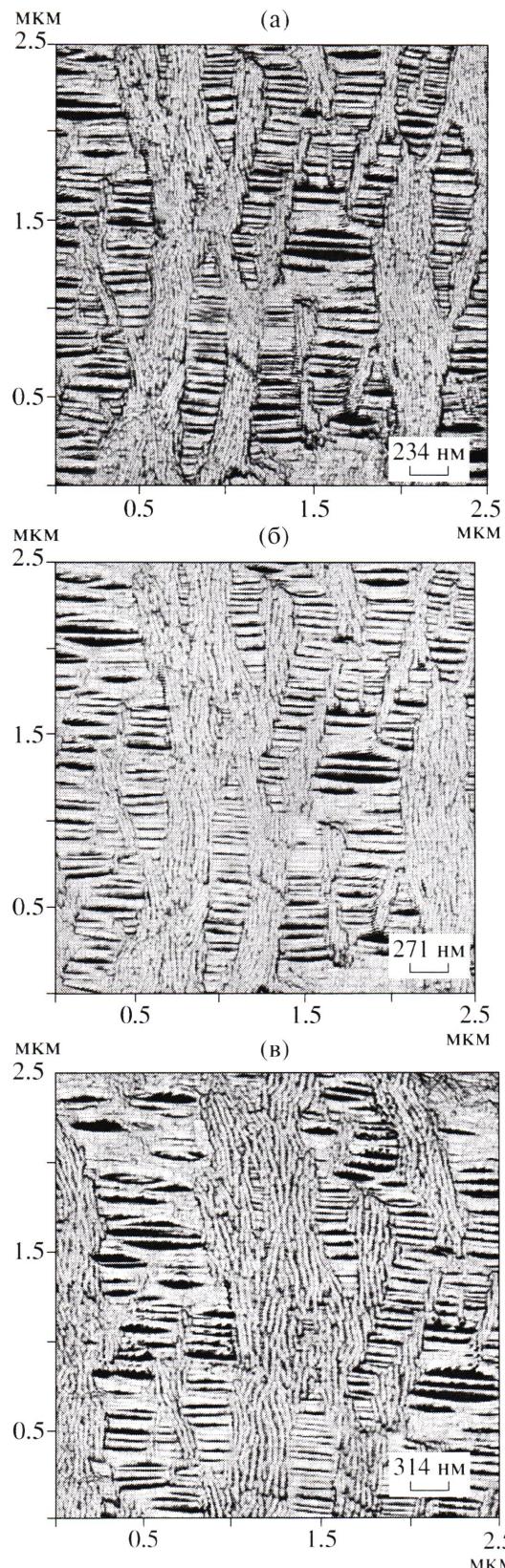
Форма образцов пленок Celgard 2400, использовавшихся в работе, приведена на рис. 2. Продольная ось образца совпадала с направлением высокоориентированных фибрillлярных структур. Стоит отметить, что модуль упругости Celgard 2400 вдоль фибр по крайней мере на порядок превышает его модуль в поперечном направлении. Благодаря выбранной форме образца при растягивающей деформации в центральной части пленки не образовывалось складок, а высокая симметрия деформации обеспечивала возможность обнаружить выбранную область ( $2.5 \times 2.5$  мкм) на всех стадиях деформации. В то же время в связи с существенной анизотропией модуля упругости эффективная длина образца  $L_0 \approx 12$  мм и соответствующее соотношение длины к ширине было достаточно большим (~4).



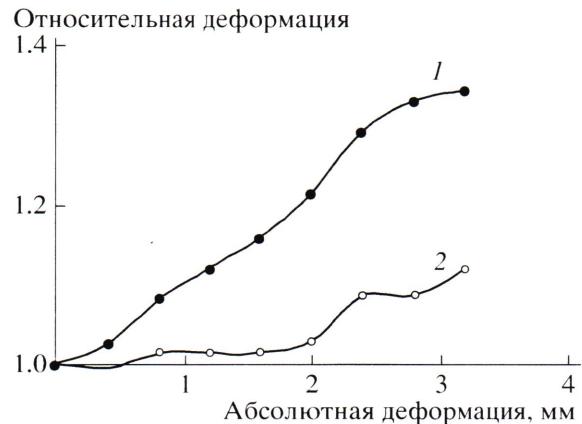
**Рис. 3.** Топография (а) и фазовое изображение (б) исходной пленки Celgard 2400.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось ранее, Celgard 2400 является сильно структурированной мембраной и обладает весьма характерной морфологией. На рис. 3 представлены характерная топография и соответствующее фазовое изображение участка пленки Celgard 2400. Хорошо видно, что пленка представляет собой систему высокоориентированных фибрillлярных нитей, разделенных ост-



**Рис. 4.** Фазовое изображение одного и того же участка пленки Celgard 2400: а – исходная пленка, б – пленка, растянутая при 25°C на 1.6 мм (12.5%), в – пленка, растянутая при 25°C на 3.2 мм (25%).

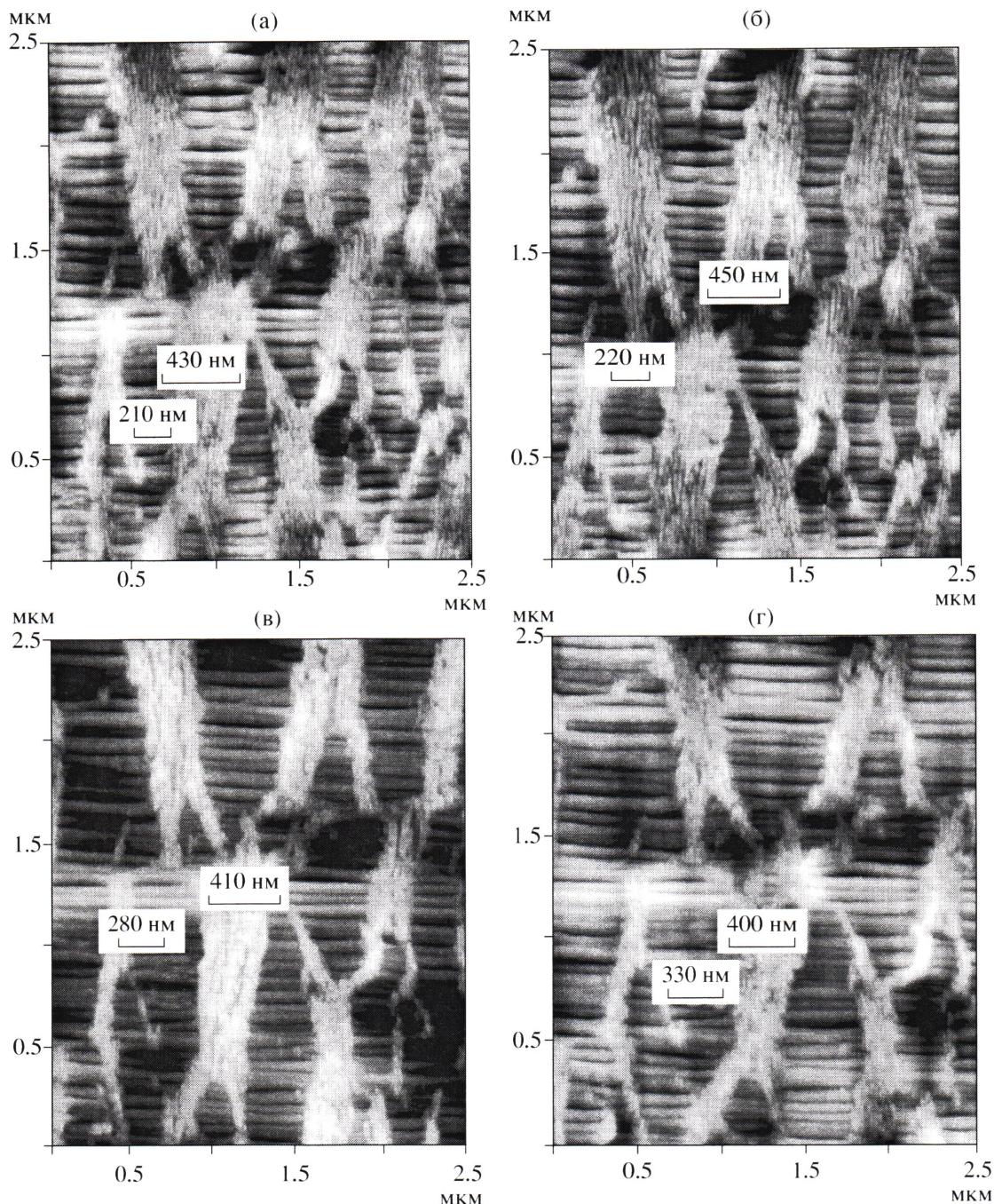


**Рис. 5.** Зависимость ширины типичной ламелярной структуры (1) и типичного расстояния между соседними ламелярными структурами (2) от деформации.

ровками с ярко выраженной ламелярной структурой.

В первом эксперименте мы проверили механическую устойчивость интегрированной системы сканирующий зондовый микроскоп–деформирующее устройство при комнатной температуре. Образец пленки Celgard 2400 был установлен в растягивающее устройство и ступенчато подвергался растягивающей деформации с шагом  $\Delta L = 0.4$  мм, вращение винта осуществляли вручную при отведенном от образца кантилевере. Скорость деформации составляла  $\sim 0.4$  мм/с. После каждого приращения растягивающей деформации снимали топографическое и фазовое изображение одной и той же области размером  $2.5 \times 2.5$  мкм. Максимальная деформация, достигнутая в первом эксперименте, составляла 3.2 мм. С учетом того, что исходная длина  $L_0$  была около 12 мм, максимальная относительная деформация составляла 25%. Как следует из рис. 4, на всех стадиях деформации удалось записать четкие (разрешение не хуже 10 нм, т.е. порядка радиуса кончика зонда) СЗМ-изображения деформируемой пленки.

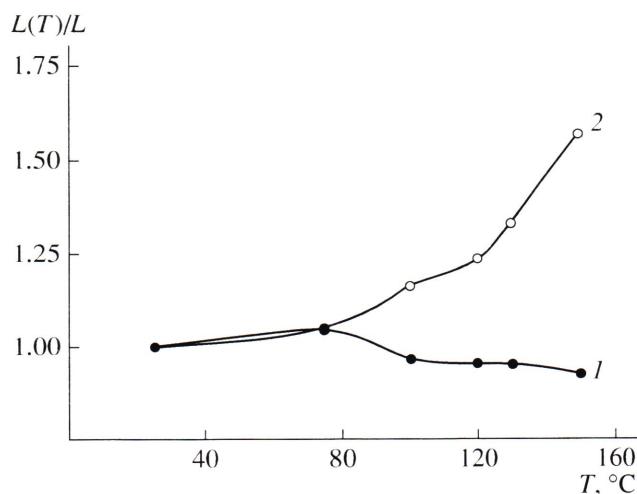
Анализ размеров ламелярных островков и расстояний между соседними островками при различной степени деформации (рис. 5) позволяет утверждать, что при комнатной температуре удлинение образца осуществляется в основном за счет деформации ламелярных структур, что согласуется с результатами [5].



**Рис. 6.** Топография одного и того же участка пленки Celgard 2400, растянутой на 3.2 мм (25%) вдоль исходной оси ориентации фибрилл при 25 (а), 75 (б), 130 (в) и 150°C (г).

В следующем эксперименте была исследована устойчивость испытываемого прибора при повышенных температурах. В данном случае образец пленки Celgard 2400 был растянут при комнатной температуре до деформации  $\Delta L = 3.2$  мм. После этого образец нагревали и сканировали один и тот же участок размером  $2.5 \times 2.5$  мкм при разной температуре вплоть до 150°C.

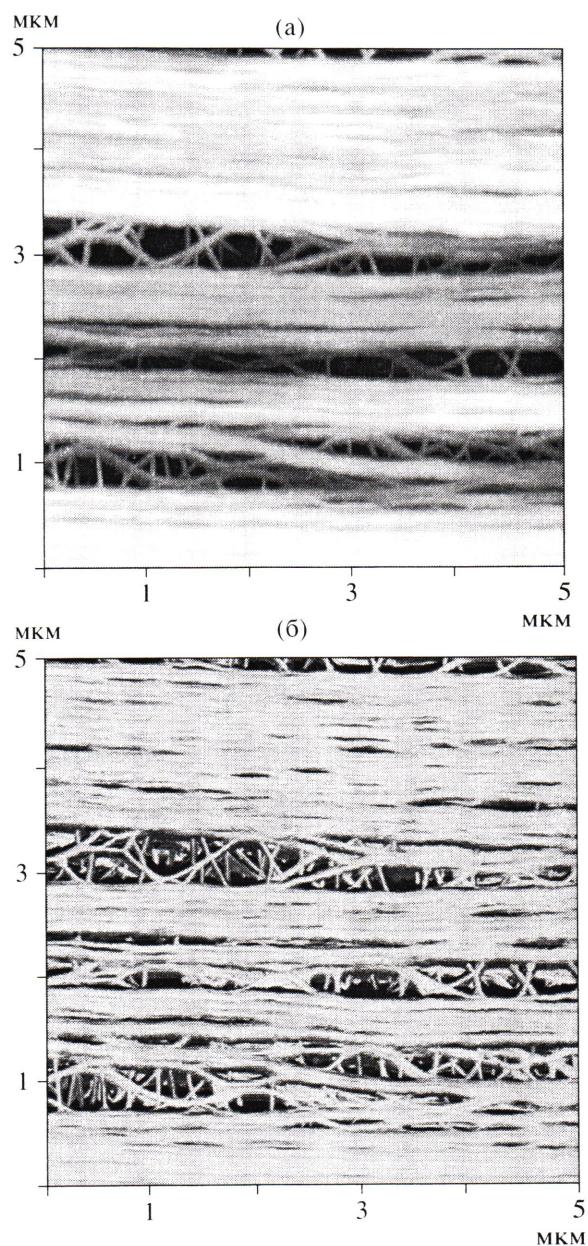
На рис. 6 видно, что и при повышенных температурах прибор позволял проводить высококачественные СЗМ-измерения со столь же хорошим пространственным разрешением, как и при комнатной температуре. Также удалось обнаружить довольно любопытную температурную зависимость морфологических изменений в процессе релаксации деформированной пленки Celgard



**Рис. 7.** Температурная зависимость относительного размера  $L(T)/L(25^{\circ}\text{C})$  типичной ламелярной структуры (1) и типичного расстояния между соседними ламелярными структурами (2).

2400. При увеличении температуры до  $75^{\circ}\text{C}$  относительное удлинение фибриллярных нитей и ламелярных островков было практически одинаковым. Однако дальнейшее повышение температуры до  $100^{\circ}\text{C}$  привело к довольно неожиданному для нас результату (рис. 7): ламелярные островки начали сжиматься, в то время как расстояние между ними, т.е. длина фибриллярных образований, существенно увеличилось. Такое поведение сохранялось вплоть до  $150^{\circ}\text{C}$ . После того как измерения при этой температуре были закончены, образец нагревали до  $175^{\circ}\text{C}$  (температура плавления) и охлаждали до комнатной температуры. В результате плавления и последующего охлаждения под воздействием остаточного механического напряжения образец представлял собой достаточно однородную систему фибрилл, ориентированных в направлении исходной деформации (рис. 8).

Успех описанных экспериментов делает перспективным дальнейшее совершенствование растягивающего устройства. Самыми необходимыми, на наш взгляд, улучшениями должны стать установка шагового двигателя для повышения точности задания величины деформации и полноценного контроля за скоростью деформации, установка датчиков растягивающего усилия и увеличение размеров нагревателя. Последнее позволит изучать образцы с достаточно большим соотношением длины к ширине (10 : 1), что необходимо



**Рис. 8.** Топография (а) и фазовое изображение (б) участка пленки Celgard 2400, полученные при  $25^{\circ}\text{C}$  после плавления ( $175^{\circ}\text{C}$ ). В процессе охлаждения образец находился под действием растягивающих усилий.

при проведении аккуратных исследований деформации полимерных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан прототип растягивающего устройства, интегрированный в сканирующий зондовый микроскоп и позволяющий подвергать полимерные материалы растягивающей деформации

при различных температурах. На примере пленки Celgard 2400 продемонстрирована возможность получения высококачественных СЭМ-изображения морфологических изменений, происходящих с полимерной пленкой в результате деформации растяжения в диапазоне температур от 25 до 150°C. Продемонстрирована возможность вести наблюдение за одним и тем же контрольным микроскопическим участком 2.5 × 2.5 мкм при абсолютной деформации, более чем на три порядка превышающей размер контрольного участка, и соответствующей ей относительной деформации около 25%.

Авторы выражают искреннюю признательность доктору Kim Kangasniemi за помощь в получении пленок Celgard 2400, Ю.А. Боброву за помощь в организации измерений, а также Г.К. Ельяшевич за полезные обсуждения экспериментальных результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim G.M., Michler G.H., Gahleitner M., Fiebig J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 60. № 9. P. 1391.
2. Kim G.M. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 3. P. 1095.
3. Nie H.-Y., Walzak M.J., McIntyre N.S. // *Polymer*. 2000. V. 41. № 6. P. 2213.
4. Nie H.-Y., Walzak M.J., McIntyre N.S. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2004. V. 13. № 4. P. 451.
5. Hobbs J.K. // *Macromol. Symp.* 2001. V. 167. № 1. P. 1.
6. Michler G.H., Godehardt R. // *Cryst. Res. Technol.* 2000. V. 35. № 6–7. P. 863.
7. Michler G.H., Adhikari R., Henning S. // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 10. P. 3281.
8. Магонов С. // Частное сообщение.

## A Temperature–Deformation Unit for Scanning Electron Probe Microscopy of Polymers

**A. V. Kraev<sup>a</sup>, S. A. Saunin<sup>b</sup>, M. E. Alekseev<sup>b</sup>, V. A. Safonov<sup>b</sup>, and R. V. Talrose<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Advanced Quantum Technologies Inc.,  
Novato, California, USA

<sup>b</sup> NT-MDT Closed Corporation,  
stroenie 167, Zelenograd, 124460 Russia

<sup>c</sup> Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: rtalrose@ips.ac.ru

**Abstract**—An attachment to a scanning probe microscope was designed and constructed. The attachment allows analysis of polymer specimens subjected to tensile drawing at different temperatures directly in the microscope. High-quality images can be obtained for the same microscopic reference region with a size of 2.5 × 2.5 μm at different temperatures (ranging from 25 to 175°C) and an absolute elongation of the specimen more than three orders of magnitude above the size of the reference region.

Сдано в набор 09.07.2007 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 18.0

Подписано к печати 11.09.2007 г.

Усл. кр.-отт. 4.8 тыс.

Тираж 260 экз.

Зак. 653

Формат бумаги 60 × 88<sup>1/8</sup>

Уч.-изд. л. 18.0

Бум. л. 9.0

Учредители: Российской академии наук,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90  
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерperiодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6