

**МБОУ «Лицей №2» города Чебоксары**

**Исследование физических свойств барьерных пленок с  
нанокompозитами глины.**

**Классификатор 7 «Нanomатериалы вокруг нас»**

**7.1 Nanоматериалы в быту**

Балденкова Дарья Ивановна  
ученица 10 класса МБОУ «Лицей №2» города Чебоксары  
Лаврентьев Александр Анатольевич  
Ученик 10 класса МАОУ «Гимназия №5» города Чебоксары

Научный руководитель: Лаврентьев Анатолий Генрихович  
учитель физики МБОУ « Лицей №2»

## Оглавление

1	Введение	2 стр.
2	Состав и структура барьерных пленок со слоем нанокompозита глины Danplex Nano	3 стр.
3	Исследование поверхностей пленок с нанокompозитами глины и алюминиевой фольги с помощью СЗМ NanoEducator при нормальных условиях.	3 стр.
	<ul style="list-style-type: none"><li>• Физические принципы работы СЗМ</li><li>• Получение СЗМ изображения поверхности пленки с алюминиевой фольгой и с нанокompозитами глины</li><li>• Анализ полученных изображений и теоретическое обоснование</li></ul>	3 стр. 4 стр. 5 стр.
4	Экспериментальное исследование физических свойств гибких упаковок на основе фольги и нанокompозитов глины	5 стр.
5	Исследование структуры поверхностей деформированных образцов.	7 стр.
6	Экспериментальное определение коэффициента теплопроводности полиэтиленовой пленки на основе нанокompозитов	8 стр.
7	Исследование влияние высоких температур на поверхность образцов	9 стр.
8	Рентгеновская спектроскопия	10 стр.
9	Заключение	11 стр.
10	Библиографический список	11 стр.
11	Приложения	12 стр.

## **Введение.**

Сегодня упаковка играет очень важную роль при выборе потребителем того или иного товара. При упаковке многих материалов на передний план выходит гибкая упаковка на основе полиэтилена. Наряду с привлекательностью упаковки стоят такие немаловажные характеристики, как степень сохранности естественных свойств продукта, защиты его от таких внешних факторов, как свет, газ, влага, тепло и механические повреждения, прочность, свариваемость, термостойкость, жесткость или эластичность, барьерные свойства, химическая стойкость и т.д. Обеспечить комплекс полезных свойств конечной упаковки для пищевых и непищевых продуктов однослойные упаковки с одним полимерным материалом не могут. Это должен быть многослойный материал.

Поэтому, в настоящее время, бурный рост пищевой промышленности и розничных сетей привели к резкому повышению интереса российского рынка упаковочных материалов к выпуску барьерных материалов с различными свойствами защиты продуктов.

Многослойные полимерные пленки доминируют среди барьерных материалов, используемых в упаковочной промышленности.

На сегодняшний день алюминиевая фольга является наиболее популярным барьерным материалом, используемым в гибкой упаковке. (См. приложение 1).

Однако недостатки её использования, такие как высокая стоимость сырья, сложность вторичной переработки, высокое энергопотребление на производстве, приводят к уменьшению применения алюминиевой фольги в качестве барьерного материала. Кроме этого невозможно подвергать продукцию температурной обработке и разогревать, не распаковывая, в СВЧ-печах.

Им на смену приходят полимерные плёнки с добавлением нанокompозитов (в частности, силикатной наноглины), повышающих барьерные свойства упаковочного материала. (Приложение 1)

**Предметом нашего исследования** стали барьерные пленки со слоем нанокompозита (в частности наноглины) Danplex Nano. Серийный выпуск продукции планируется сначала этого года компанией ЗАО «Danaflex» города Казань. Экспериментальные образцы были изготовлены в Германии компанией KAMPF. Они были предоставлены нашему руководителю Лаврентьеву А.Г. во время стажировки преподавателей «Школьной Лиги РОСНАНО» в Казани в октябре 2011 года (см. Приложение 2).

**Целью данной работы** является сравнение физических параметров традиционной упаковки на основе фольги и с нанокompозитами глины.

### **Задачи:**

- Экспериментально исследовать основные физические свойства гибкой упаковки на основе нанокompозитов глины и сравнить их с традиционными пленками;
- Исследовать изменение структуры поверхности образца при изменении внешней нагрузки и температурной среды.

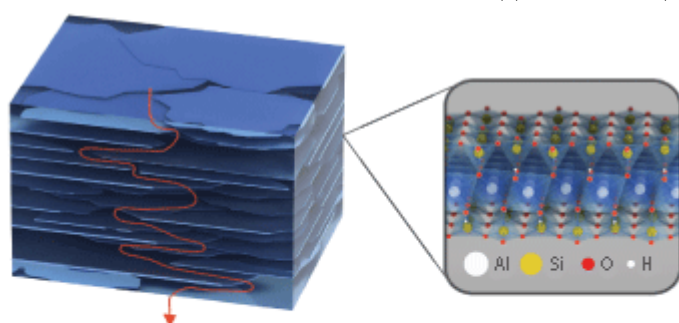
Для исследования поверхностей образцов использован сканирующий зондовый микроскоп «NanoEducator» в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ). В экспериментах использованы традиционное оборудование из школьной лаборатории : динамометр, штанген-циркуль, термометр, калориметр, секундомер, миллиметровая линейка, штатив, нагревательный элемент.

**Актуальность работы заключается** в том, что информация о физических исследованиях образцов и их производстве широкому кругу недоступны, поэтому мы решили в школьных условиях протестировать физические свойства пленки. В ближайшее время эти пленки должны занять свое достойное место на рынке.

## Состав и структура барьерных пленок со слоем нанокompозита глины Danplex Nano

Пластики с повышенными барьерными свойствами могут быть востребованы в различных сферах. Нанокompозиты обладают прекрасным потенциалом применения в барьерных целях, но в настоящее время уровень их коммерциализации достаточно низок.

В результате исследований выяснилось, что нанокompозиты, в частности на основе наноглины, значительно повышают барьерные свойства и обладают определенными преимуществами перед традиционными материалами. Барьерное применение нанокompозитов уже имеет некоторый коммерческий успех, при этом многие возможности их использования находятся на стадии разработки или утверждения.



Проникновение газов, прежде всего кислорода, затруднено слоистой структурой, образованной нанокompозитом в толще пленки.

Строение монослоя наноглины.

Наноглины, в большинстве случаев, основаны на монтмориллонитовых глинистых минералах. Монтмориллонит – это глина серо – бело –розового цвета, образовавшаяся в результате выветривания из кремний – содержащегося вулканического туфа посредством действия кремнево – кислых бактерий, лишайников и грибов. Минерал наименовали по названию французского города Монтмориллон, где впервые было найдено его

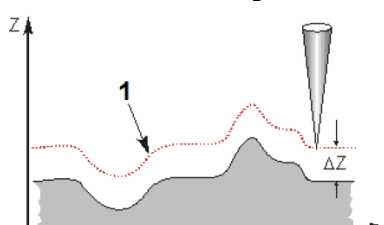
месторождение. Структура монтмориллонита представляет собой гидратизированный диоктаэдр-трёхслойный силикат. Его кристаллы имеют зёрна размером менее 1-2 микрометра, а также имеет сложную слоистую, пластинчатую структуру, которая существует в форме агломерированных узлов пластинок. Отдельные пластинки обладают толщиной около одного нанометра и длиной менее микрометра, что придает им высокое относительное удлинение в диапазоне от 100:1 до 300:1. При хорошем расслоении и диспергировании пластинок с высоким относительным удлинением в полимере они образуют извилистые пути, затрудняющие проникновение молекул сквозь композитный полимер за счет увеличения расстояния переноса молекул. [Ссылка 3].

### Этапы работы:

#### 1. Исследование поверхностей пленок с нанокompозитами глины и алюминиевой фольги с помощью СЗМ NanoEducator при нормальных условиях.

В начале визуальную информацию о поверхности пленок получили через камеру с двухсоткратным увеличением. На поверхности упаковки наблюдался идеально ровный рельеф. Для более детального изучения используется сканирующий зондовый микроскоп «NanoEducator».

##### 1.2 Физические принципы работы СЗМ.



В основе сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии лежит взаимодействие между твердотельным зондом, приближенным к объекту исследования на некоторое малое расстояние  $l$ , где  $l$  – характерная длина затухания взаимодействия «зонд-

объект». Для получения изображения поверхности объекта, а также пространственного распределения его физико-химических свойств используются прецизионные системы механического сканирования зондом относительно образца (или образцом относительно зонда), причем система автоматического регулирования стабилизирует параметры наноконтакта между зондом и объектом в процессе сканирования. Природа взаимодействия между зондом и объектом весьма разнообразна, что и определяет разнообразие типов СЗМ или методов измерений. Наиболее распространенными являются методы сканирующей туннельной микроскопии и атомно - силовой микроскопии.

## 2.2. Устройство прибора NanoEducator

На рисунке 2.2.1 представлен прибор NanoEducator.



образом, чтобы величина взаимодействия оставалась постоянной в процессе сканирования.

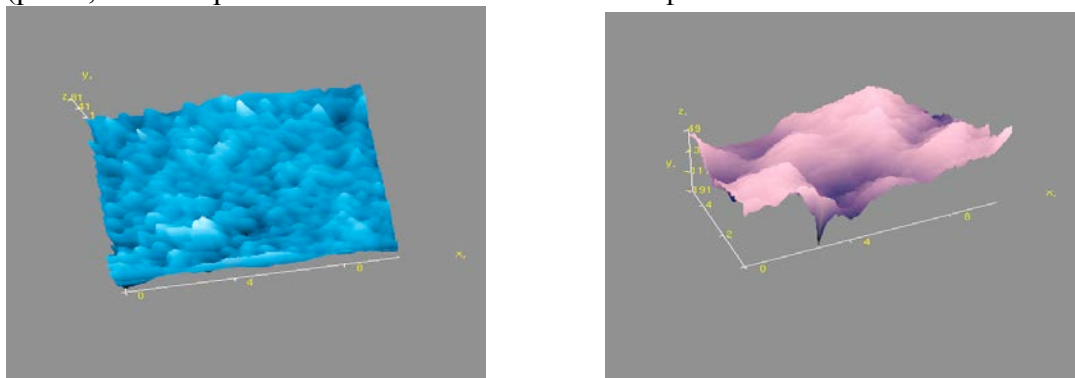
Информация, полученная с помощью сканирующего зондового микроскопа, хранится в виде СЗМ кадра – двумерного массива целых чисел  $Z_{ij}$  (матрицы).

Визуализация СЗМ кадров производится средствами компьютерной графики, в основном, в виде двумерных яркостных (2D) и трехмерных (3D) изображений. При 2D визуализации каждой точке поверхности  $Z=f(x,y)$  ставится в соответствие тон определенного цвета в соответствии с высотой точки поверхности. При 3D визуализации изображение поверхности  $Z=f(x,y)$  строится в аксонометрической перспективе с помощью пикселей или линий.

## 1.2. Получение СЗМ изображения поверхности пленки с алюминиевой фольгой и с нанокompозитами глины.

Перед началом сканирования при помощи винта ручного подвода зондовый датчик с подготовленным зондом был подведён визуально к исследуемому образцу на расстояние \(\approx 1\) мм между концом острия зонда и образцом. Затем была определена и установлена рабочая частота колебаний зондового датчика с укрепленным на нём зондом. Далее для полного взаимодействия острия зонда с образцом, остриё зонда было подведено к образцу при помощи контролируемой процедуры сближения зонда и образца до захвата взаимодействия. При этом расстояние взаимодействия составляет около 1 ангстрема. Контролируемая процедура сближения зонда и образца осуществлялась при помощи относительного удлинения сканера и специального программного обеспечения. После захвата взаимодействия зонда с образцом было выполнено сканирование образца. Во время сканирования получены 2-х и 3-х мерные СЗМ изображения образца. Для работы использовали режим АСМ в полуконтактном режиме.

(рис.1, 3D изображение пленки с алюминиевой фольгой и нанокompозитами глины).



### 1.3 Анализ полученных изображений и теоретическое объяснение.

Сканы можно сравнить с поверхностью обычной однослойной пленки, полученной с помощью растровой электронной микроскопии ( Приложение 4.) Наши образцы имеют похожую пористую поверхность, которая получается из мелких гранул игольчатой формы размерами порядка 200нм. Поверхность с алюминиевой фольгой первоначально более гладкая, с нанокompозитами глины-волнообразная.

## 2. Экспериментальное исследование физических свойств гибких упаковок на основе фольги и нанокompозитов глины.

На данном этапе экспериментальным путем исследовалось влияние наполнителя из наночастиц глины на модуль упругости пленки при растяжении, и сопоставлялось с показаниями растяжения традиционной пленки с алюминиевой фольгой. Исследования проводились при статистическом воздействии растягивающей силы, при комнатной температуре 19°C. Определялись такие параметры как: предел прочности, модуль Юнга, выполнение закона Гука, текучесть. Для сравнения физических параметров построена диаграмма растяжения пленки на основе нанокompозитов глины и с применением алюминиевой фольги. Схема установки приведена в приложении (Приложение 5)

**Таблица 1. Параметры исследуемых материалов (при комнатной 19°C температуре).**

Образец	Ширина (мм)	Длина образца (мм)	Толщина (мм)
С алюминиевой фольгой	3,8	140	0,1
На основе нанокompозитов глины	3.5	140	0,1

**Таблица 2. Исследование плёнки на основе алюминиевой фольги.**

F (Н)	$\Delta L$ (мм)	$\delta \cdot 10^6$ (Па)	$\epsilon$
1	0,04	0	0
2	0,07	2,63	0,29
3	0,1	5,26	0,50
4	0,2	7,23	0,71
5	0,2	11,21	1,43

6	0,3	13,16	1,79
7	0,4	15,79	2,14
8	0,5	18,15	2,86
9	0,7	21,05	3,57
10	0,9	23,7	5,00
10	0,9	23,7	5,71
11	1,4	28,95	

Диаграмма растяжения

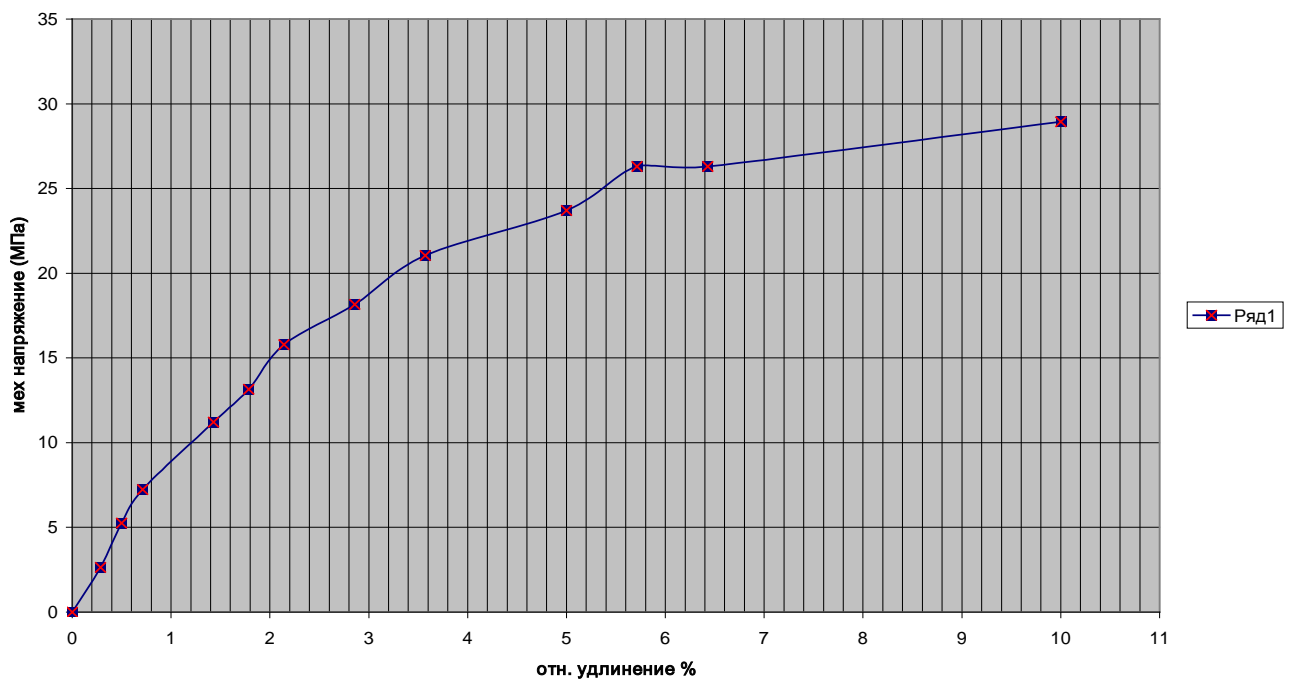


Диаграмма растяжения пленки с алюминиевой фольгой.

Предел прочности равен 28,95 МПа. Модуль Юнга рассчитывали по формуле 1.

$$E = \frac{F}{s\varepsilon} \quad \text{где } F \text{ – максимальная сила, при которой выполняется закон Гука(3Н);}$$

$$S \text{– первоначальная площадь сечения } (0,38 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2)$$

Подставив данные в расчетную формулу получили модуль Юнга  $E = 1,1 \text{ ГПа}$ .

Таблица 3. Исследование пленки на основе нанокompозитов глины.

F (Н)	$\Delta L$ (мм)	$\delta \cdot 10^6$ (Па)	$\varepsilon$
0	0	0	0,00
1	0	0	0,00
2	0,025	5,71	0,18
3	0,05	8,57	0,36
4	0,1	11,43	0,71

5	0,15	14,29	1,07
6	0,2	17,14	1,43
7	0,3	20,00	2,14
8	0,45	22,86	3,21
9	0,7	25,71	5,00
10	1,32	28,57	9,43
11	2,8	31,43	20,00
12	3,3	34,29	23,57
13	4,8	37,14	34,29
14	6,3	40,00	45,00

**Диаграмма растяжения пленки на основе нанокompозитов.**



Предел прочности для пленки с применением нанокompозитов глины около 40 МПа .  
 Модуль упругости рассчитаем по формуле 1.  $E = 1,2 \text{ ГПа}$ .

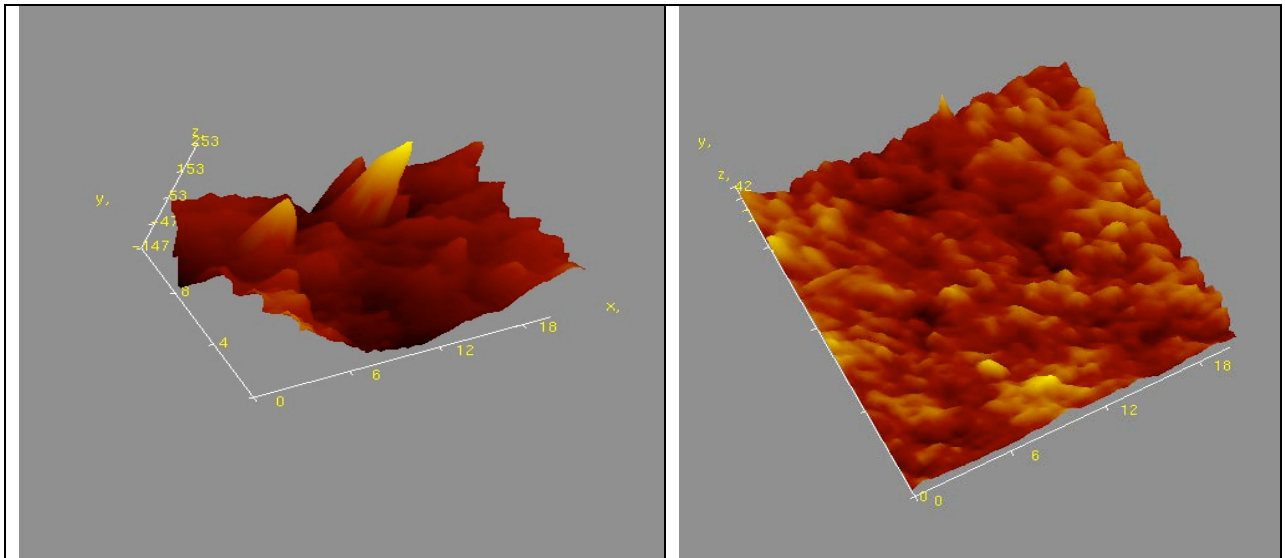
Пленки на основе нанокompозитов глины оказались более упругими, остаточная деформация возникает при более высоких напряжениях, модуль упругости оказался лучше, чем с алюминиевой фольгой.

### 3. Исследование структуры поверхностей деформированных образцов.

С помощью сканирующего зондового микроскопа «Nano Educator» в режиме АСМ исследовали изменение структуры поверхности образцов в зоне разрыва (в зоне образования шейки).

Рис. 2. Поверхность деформированной пленки на основе нанокompозитов глины(а) и алюминиевой фольги (б)





На поверхностях образцов образуются мелкие разрывы порядка 1 мкм. На алюминии они в большем количестве. При дальнейших нагрузках они скорее всего становятся центрами разрыва пленки. Пленка с нанокompозитами глины (а) более не ровная, но точек разрыва в них меньше.

#### 4. Экспериментальное определение коэффициента теплопроводности полиэтиленовой пленки на основе нанокompозитов.

Для определения коэффициента теплопроводности материала воспользовались формулой Фурье

$Q = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \Delta t$  где  $\chi$  коэффициент теплопроводности,  $S$  площадь поверхности, и  $\Delta T / \Delta x$  градиент температуры, которую поддерживаем постоянной.

$$\chi = \frac{\Delta x Q}{\Delta T \Delta S \Delta t} \quad (2)$$

Схема установки показана (Приложение 7). Температуру с одной стороны поддерживаем 100 градусов по Цельсию за счет кипения воды, а с другой стороны вода с температурой на 5 градусов ниже температуры окружающего воздуха. Температуру измеряли с помощью датчика определения температуры “L-micro”. По данным зависимости температуры воды от времени построили график зависимости (приложение 8) температуры холодной воды по времени до поры, пока температура не станет выше на пару градусов температуры окружающего воздуха. В этом случае минимальны потери получаемой энергии. Вода постоянно помешивается.

$\Delta T = 100^\circ\text{C} - 17^\circ\text{C} = 83^\circ\text{C}$  изменение температуры по обе стороны полиэтиленовой пленки

$Q = (C_b m_b + C_a m_a) (t_2 - t_1)$  – количество теплоты, полученное водой и корпусом сосуда.

Для нахождения времени строим касательную к графику зависимости температуры от времени.  $\text{tg } \varphi = \frac{(t_2 - t_1)}{\Delta t}$

$t_2 = 19^\circ\text{C}$   $t_1 = 13^\circ\text{C}$  интервал времени  $\Delta t = 8$  сек.  $C_b$ ,  $C_a$  теплоемкости воды и алюминия.

Подставив все данные в формулу получаем коэффициент теплопроводности равным

0, 2 Вт/(к \*м).

Благодаря наличию наночастиц глины теплопроводность полиэтиленовой пленки меньше чем у традиционных.

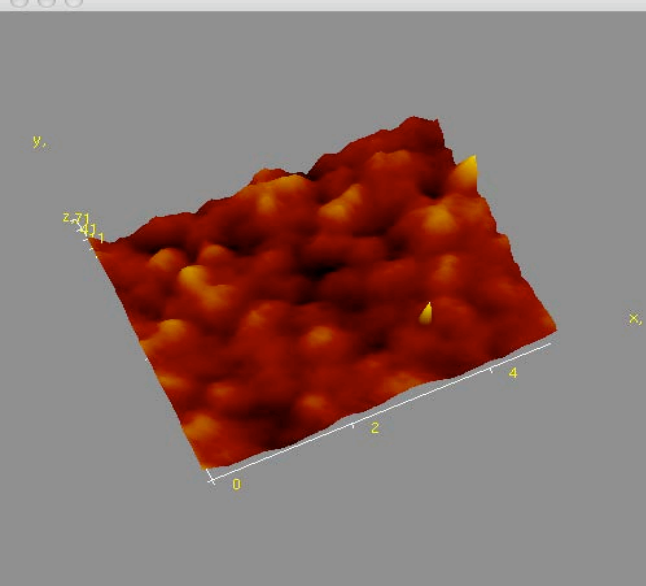
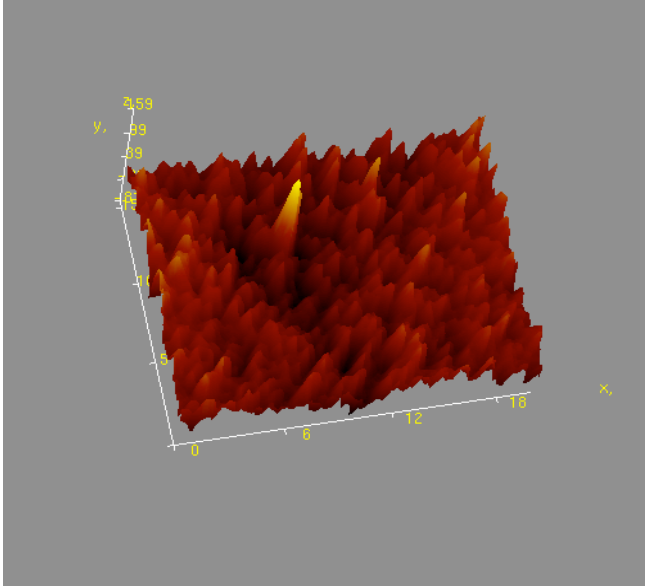
### 5. Исследование влияние высоких температур на поверхность образцов.

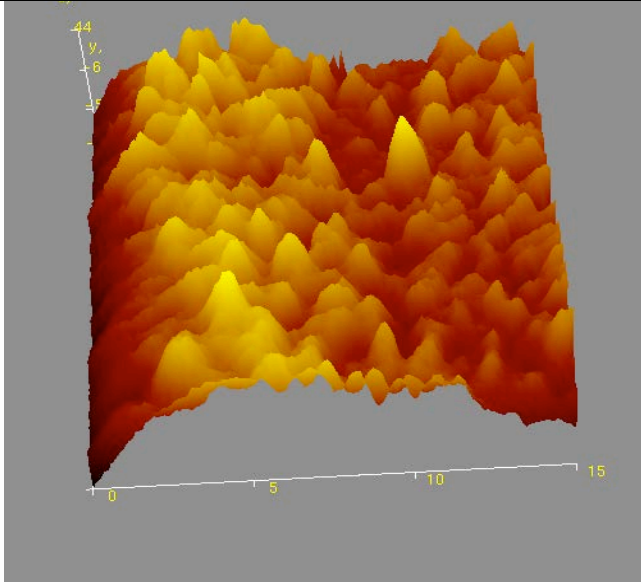
Так как отсутствие фольги в составе пленки позволяет использовать микроволновую печь для разогрева продукта, сделаны исследование поверхностной структуры пленки после термической обработки в микроволновой печи.

Дана сравнительная характеристика параметров до и после нагрева на 3 минуты.

**В таблице 3 приведены сканы изображений размеров 20X 20 мкм, за исключением первого образца с размером 5X 5 мкм для более детального исследования первоначальной деформации.**

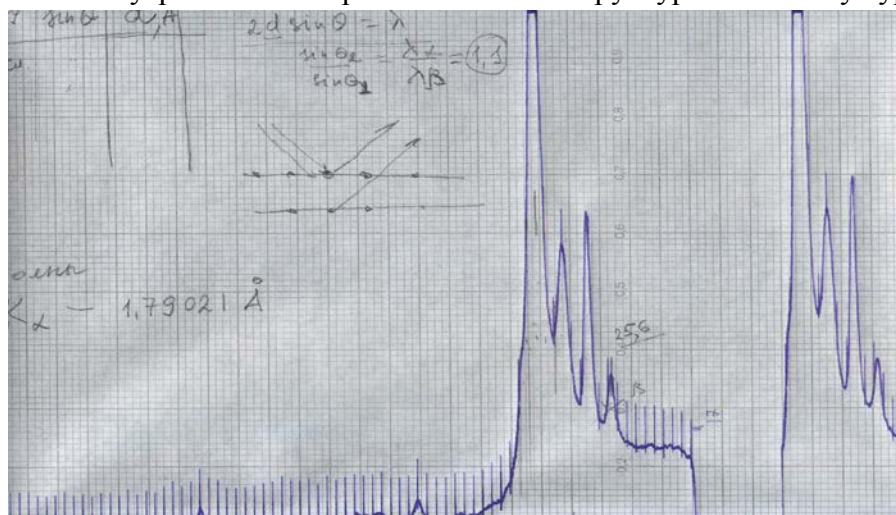
Таблица 3.

Время нагрева	СЗМ изображение	Особенности
1 минута		Начинает увеличиваться расстояние между гранулами. Заметны точки отрыва гранул.
2 минуты		Размеры гранул увеличиваются в высоту, расстояние между гранулам соотносимы с шириной гранул и равны порядка 300 нм.

3 минуты		<p>Поверхность образца более деформирована. Появляется волнообразный рельеф. Продолжается укрупнение гранул, и они постепенно образуют сплошной слой у основания. Закрываются точки отрыва гранул.</p>
----------	--	--

### 6 Рентгеновская спектроскопия образца.

Для доказательства того, что внутри пленки имеются кристаллические структуры получили спектры рентгеновских лучей за счет отражения от слоев кристаллической решетки внутри полиэтиленовой пленки. Исследование провели на базе Чувашского Государственного университета им. И.Н.Ульянова. По спектрам можно определить, что внутри имеются кристаллические структуры. Используя уравнение **Брэгга –**



**Вульфа**  $2d \sin \alpha = \kappa \lambda$  можно определить  $d$  и по базе данных расшифровать спектры. Расшифровка не представлена в работе из-за времени, но было доказано, что внутри имеются кристаллы.

### Вывод по работе.

- ▶ Экспериментально доказали, что физические свойства пленки на основе нанокomпозитов глины по многим параметрам превосходят традиционные. У них выше предел упругости, предел прочности, материал более пластичный.
- ▶ Удалось сравнить изменение поверхности материалов с нанокomпозитами глины и с алюминиевой фольгой на микро уровне при изменении внешней нагрузки и термообработке. При помещении в СВЧ – печь основной рельеф поверхности изменяется незначительно, что говорит о термоустойчивости упаковки и возможности экспресс обогрева продукта. Пленка обладает стабильностью физико-механических и барьерных характеристик вне зависимости от внешних факторов.
- ▶ Все эти свойства достигается за счет добавления нанокomпозитов глины. В школьных условиях нам не удалось проверить барьерные эффекты пленки (кислородопроницаемость). Сравнительная информация об этих характеристиках можно узнать на сайте компании <http://www.danaflex.info> Будущее барьерных

пленок с нанокompозитами глины очень перспективно в качестве упаковочного материала.

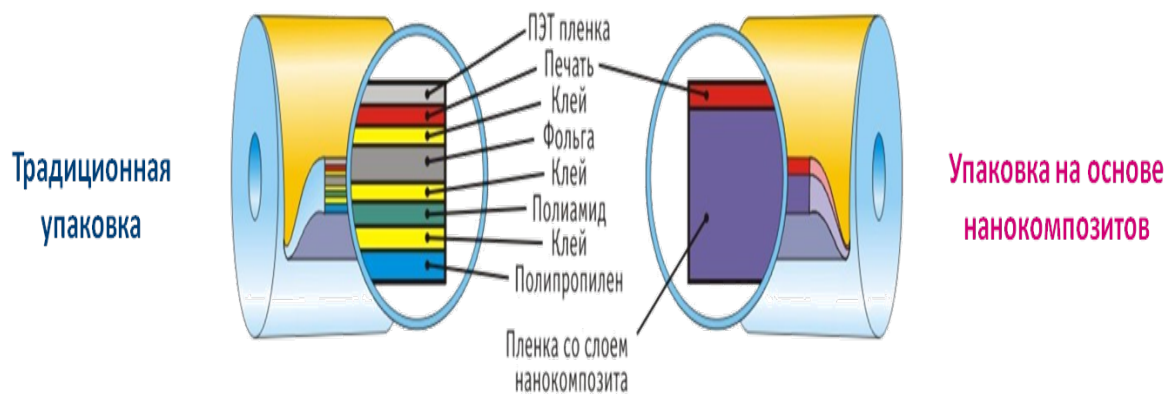
Литература:

1. <http://www.kunghsing.ru/polyethylene>
2. <http://www.danaflex.info>
3. <http://www.newchemistry.ru>
4. <http://www.visualscience.ru/rusnano/nanogliny-infographics>
5. <http://www.metaclay.ru>
6. <http://www.NanoNewsNet.ru/news/2011/rosnano-uralplastic-n-zapustili-zavod-po-vypusku-gibkoi-polimernoi-upakovki-modifitsirovan>

## Приложения

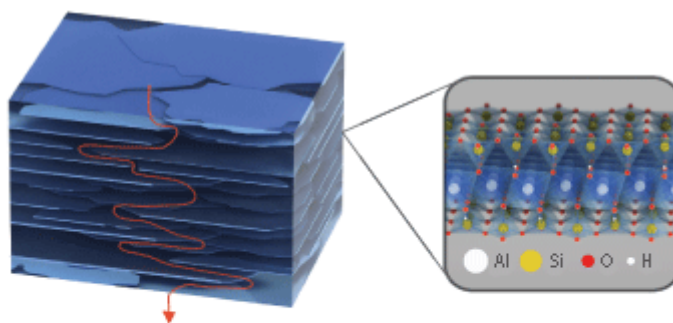
### Приложение 1.

Многослойные пленки на основе фольги и нанокompозитов глины.



### Приложение 3

Структура нанокompозитов глины в образце



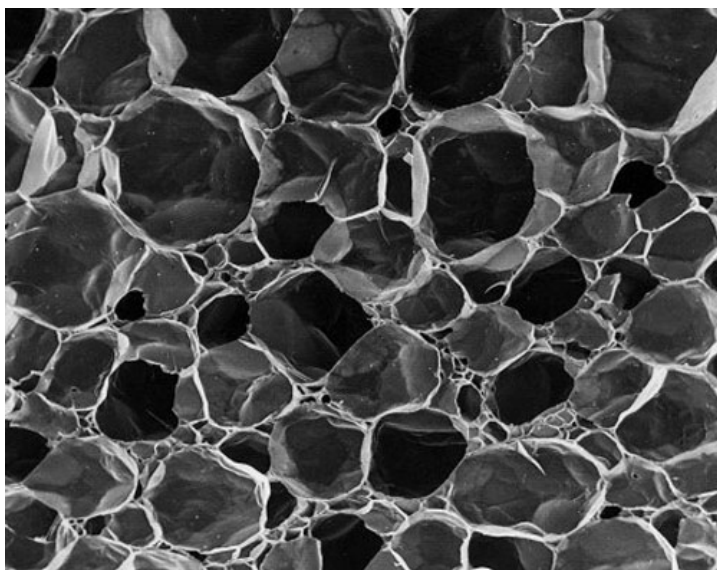
Проникновение газов, прежде всего кислорода, затруднено слоистой структурой, образованной нанокompозитом в толще пленки.

Строение монослая наноглины.



### Приложение 3

**Изображение поверхности обычной однослойной пленки с помощью растровой электронной микроскопии.**



**Источник**  
<http://www.kunghsing.ru/polyethylene>

### Приложение 4

Схема установки для определения предела прочности и модуля Юнга образцов.



## Приложение 5.

Определение коэффициента теплопроводности пленки.



## Приложение 6

График зависимости температуры нагреваемой воды от времени теплопередачи.

