

Maria Raimo, Clara Silvestre  
 Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri  
 CNR - Pozzuoli (NA). raimo@mail.irtemp.na.cnr.it

## MICROSCOPIA A FORZA ATOMICA applicata ai materiali polimerici



In questo articolo sono descritti i principi della microscopia a forza atomica (AFM), tecnica microscopica ad elevata risoluzione.

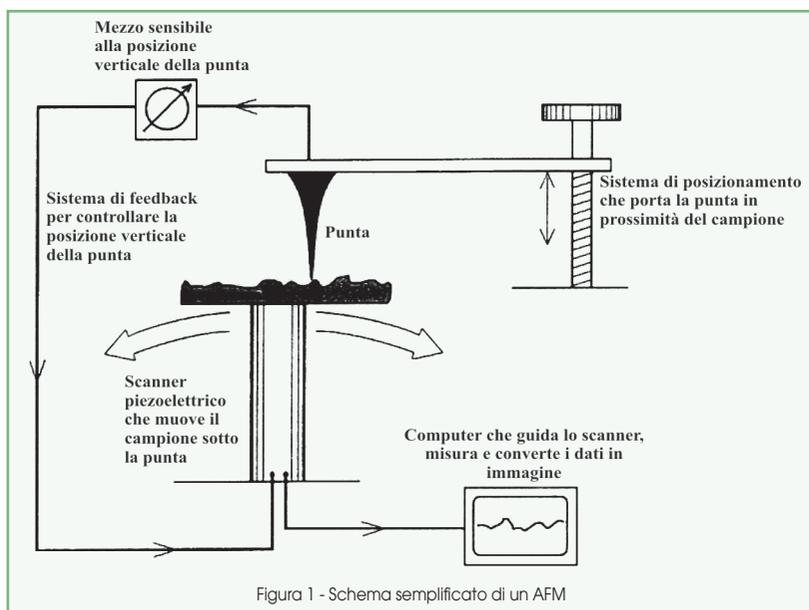
L'AFM è basata sulle interazioni atomiche tra sensore e campione, la cui forza è misurata dalla deflessione di un asse. I dati vengono convertiti in immagini topografiche del campione.

Sono riportati alcuni esempi sulle potenzialità dell'AFM nei riguardi di morfologia, nanostruttura e ordine molecolare dei polimeri. In questa rassegna vengono illustrati i principi di base di questa tecnica ed i relativi pregi e difetti.

La microscopia a forza atomica (AFM) è una tecnica microscopica relativamente recente, che permette di acquisire immagini di superfici di campioni con una risoluzione nanometrica. Il principio di funzionamento è semplice: una punta sottile, lunga un paio di micrometri e spesso meno di 100 Å di dia-

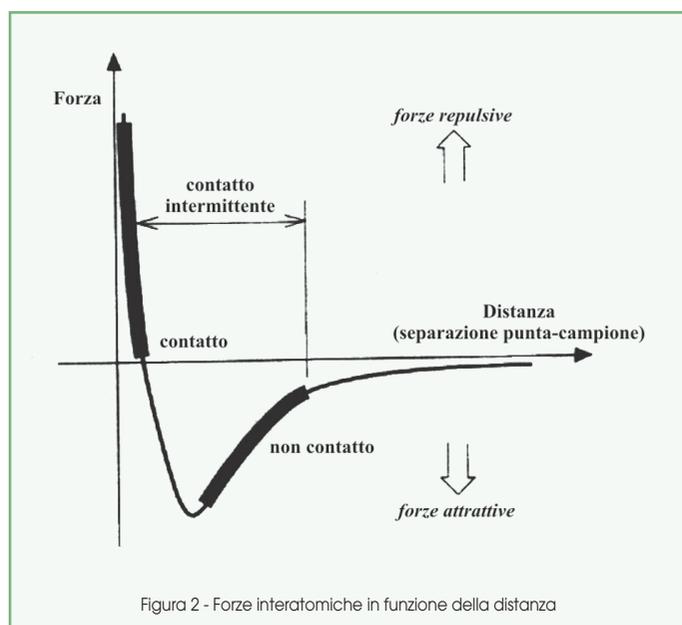
metro posta in prossimità del campione, o addirittura in contatto con esso, sonda la superficie del campione. La punta è connessa all'estremità libera di un'asse lunga da 100 a 200 μm. Le forze agenti tra la punta e la superficie del campione causano la curvatura o la deflessione dell'asse. Mentre la punta scandisce il campione, un rivelatore misura la deflessione. La misura della deflessione dell'asse permette al computer di generare una mappa della superficie topografica del campione, in altri termini l'altezza della punta viene convertita in immagine. Uno schema di tale apparecchiatura è mostrato in Figura 1.

Due vantaggi vengono generalmente riconosciuti all'AFM: 1) la possibilità di visualizzare strutture ad alta risoluzione in ambienti diversi (aria e liquidi), non serve infatti operare sotto vuoto; 2) la semplicità delle tecniche di preparazione del campione, la preparazione generalmente non è distruttiva e non viene richiesto ricoprimento metallico. La limitazione principale nell'uso dell'AFM è l'impossibilità di analizzare campioni che presentano superfici particolarmente rugose. In questa rassegna sono brevemente descritti i principi di funzionamento della microscopia a forza atomica (AFM), nelle modalità a contatto, non contatto e intermittente. Sono inoltre riportati alcuni esempi sull'applicazione dell'AFM allo studio della morfologia di materiali polimerici. Per una descrizione dettagliata ed approfondita del funzionamento dell'AFM e della sua applicazione ai materiali polimerici si invita il lettore a consultare i riferimenti bibliografici (1) e (2).



## Principi di funzionamento

Generalmente diverse forze contribuiscono alla deflessione dell'asse dell'AFM. Le forze più comunemente associate alla microscopia a forza atomica sono le forze interatomiche di van der Waals. La curva della forza di van der Waals tra la punta e il campione in funzione della loro distanza è mostrata in Figura 2, dove sono evidenziati due regimi di distanza: il regime di contatto e il regime di non-contatto. In regime di contatto, l'asse dista dal campione meno di pochi angstrom e le forze interagenti sono repulsive. In regime di non contatto, l'asse dista da decine a centinaia di angstrom dalla superficie del campione e la

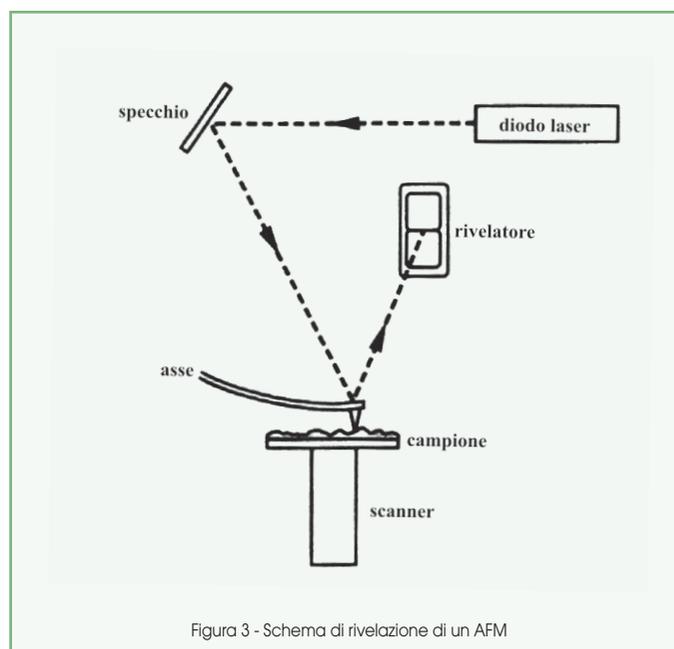


forza interatomica tra asse e campione è attrattiva. La maggior parte degli AFM presenti sul mercato rivelano la posizione dell'asse con tecniche ottiche. Nello schema più comune, mostrato in Figura 3, un fascio laser rimbalza sulla parte superiore dell'asse colpendo la parte sensibile di un fotorivelatore. Mentre l'asse si piega, la posizione del fascio laser sul rivelatore si sposta. Il fotorivelatore può misurare spostamenti di luce di 10 Å. Il rapporto tra la lunghezza del cammino ottico tra asse e rivelatore e la lunghezza dell'asse produce un'amplificazione meccanica che permette al sistema di determinare movimenti verticali della punta al di sotto dell'angstrom. Nella modalità a contatto, la punta è posta delicatamente a contatto fisico con il campione. Mentre lo scanner gentilmente dirige la punta sopra il campione (o, viceversa, il campione sotto la punta), le forze di contatto causano il piegamento dell'asse per accomodarsi ai cambiamenti della topografia. Una volta che l'AFM ha determinato la deflessione dell'asse, esso può generare i dati topografici operando ad *altezza costante* o a *forza costante*. Ad altezza costante, la variazione spaziale della deflessione dell'asse può essere usata direttamente per generare i dati topografici poiché l'altezza dello scanner è fissa.

La modalità ad altezza costante è spesso usata per ottenere immagini di superfici piane ed è essenziale per registrare immagini in tempo reale di superfici che cambiano, quando quindi è necessaria un'elevata velocità di scansione. Nella modalità a forza costante, la deflessione dell'asse, mantenuta costante, può essere usata come segnale di input a un circuito feedback che muove lo scanner su e giù rispetto a z (l'asse perpendicolare rispetto al piano (x,y) del campione), rispondendo alla topografia. In questo caso, l'immagine è generata dal moto dello scanner. Nella modalità a forza costante, la velocità della scansione è limitata dal tempo di risposta del circuito di feedback. La modalità a forza costante è generalmente preferita per la maggior parte delle applicazioni.

Nell'AFM non a contatto, la distanza tra campione e punta è dell'ordine di decine o centinaia di angstrom. In regime di non contatto, il sistema fa vibrare l'asse rigido in prossimità della sua frequenza di risonanza (tipicamente da 100 a 400 kHz) con un'ampiezza di decine o centinaia di angstrom. Quindi, esso rivela i cambiamenti della frequenza di risonanza oppure l'ampiezza della vibrazione come la punta si avvicina alla superficie del campione. La sensibilità di questo schema di rivelazione fornisce risoluzioni verticali nell'immagine al di sotto dell'angstrom, come il regime di contatto.

La relazione tra la frequenza di risonanza dell'asse e la variazione della topografia del campione può essere spiegata come segue. La frequenza di risonanza di un asse varia con la radice quadrata della sua costante di forza, che dipende dal gradiente di forza sperimentato dall'asse stesso. Infine, il gradiente di forza, che è la derivata della curva forza-distanza mostrata in Figura 2, cambia al variare della separazione punta-campione. Perciò, la variazione della frequenza di risonanza di un asse può essere usata come una



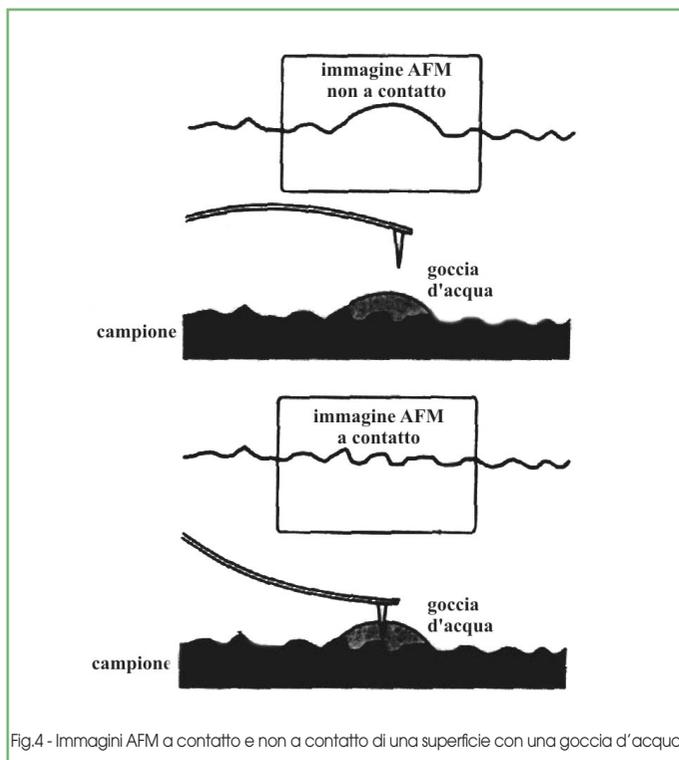


Fig.4 - Immagini AFM a contatto e non a contatto di una superficie con una goccia d'acqua

misura della variazione del gradiente di forza, che riflette cambiamenti della distanza tra punta e campione, ovvero nella topografia del campione. La frequenza di risonanza o l'ampiezza vibrazionale dell'asse viene monitorata e mantenuta costante con l'aiuto di un sistema a feedback che muove lo scanner su e giù. Mantenendo costante la frequenza o l'ampiezza di risonanza, il sistema mantiene

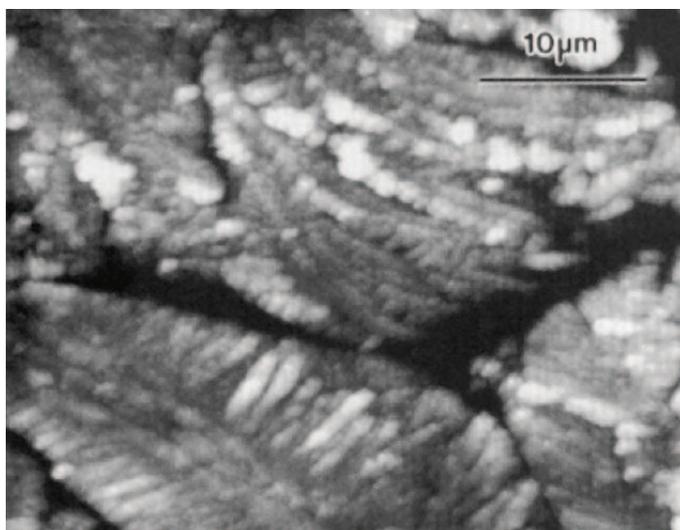


Figura 5 - Micrografia AFM di lamelle della forma  $\gamma$  del polipropilene isotattico cristallizzato a 200 MPa (ristampata, con il permesso di Elsevier, dal riferimento bibliografico (7), p. 5730)

costante anche la distanza punta-campione. Come nell'AFM a contatto in modalità di forza costante, il moto dello scanner è usato per generare il set di dati. L'AFM non a contatto fornisce un mezzo per misurare la topografia di un campione con un piccolo o nessun contatto tra la punta e il campione, evitando contaminazioni del campione e allungando la vita di utilizzo della punta. L'AFM non a contatto permette di analizzare campioni morbidi o elastici. Un AFM operante in contatto penetrerà lo strato liquido dando l'immagine della superficie sottostante, mentre in modalità non a contatto un AFM mostrerà l'immagine della superficie dello strato liquido (vedi Figura 4). Nel caso di campioni con basso modulo elastico che possono essere danneggiati dalla punta, è disponibile un altro modo di operare: il regime contatto intermittente. Questa modalità è simile all'AFM non a contatto, solo che la punta vibrante è portata più vicina al campione così che alla fine della sua corsa esso sfiora il campione. La regione in cui si opera in modalità a contatto intermittente è indicata in Figura 2. Come per la modalità non a contatto, l'ampiezza dell'oscillazione dell'asse cambia in risposta allo spazio tra punta e campione. Un'immagine rappresentante la superficie topografica è ottenuta monitorando queste variazioni. Alcuni campioni sono maneggiati meglio usando l'AFM a contatto intermittente che non l'AFM a contatto o non a contatto. Questa modalità danneggia meno un campione dell'AFM a contatto perché elimina le forze laterali (frizione o trascinamento) tra la punta e il campione. In generale, è stato riscontrato che l'AFM a contatto intermittente è più efficace del regime non a contatto per immagini di larga scansione, che possono implicare una notevole variazione nella topografia del campione. L'AFM a contatto intermittente è diventata un'importante tecnica poiché supera alcuni limiti di entrambi i regimi (contatto e non contatto).

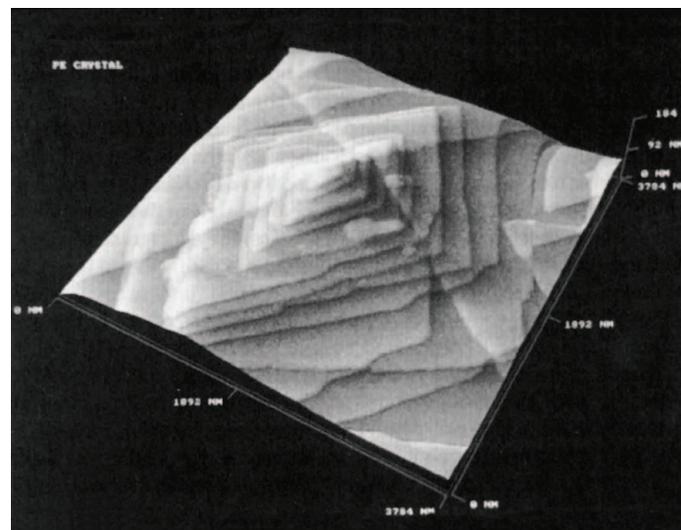


Figura 6 - Immagine AFM di un cristallo di polietilene cresciuto da soluzione (ristampata con il permesso di Chapman and Hall, dal libro "Characterization of Solid Polymers", Spels Ed.)

## Applicazioni dell'AFM ai materiali polimerici

L'AFM è diventata un metodo avanzato d'indagine microscopica per esaminare materiali polimerici quali le plastiche ingegneristiche, le gomme, gli imballaggi, le fibre e un ampio spettro di articoli di consumo. Campioni con superfici levigate, quali film polimerici preparati dal fuso o da soluzioni per evaporazione del solvente, pellicole industriali e fibre, sono i più adeguati per l'esame AFM e possono essere studiati senza una speciale preparazione. In alcuni casi, campioni con superfici piatte possono essere preparate con un ultramicrotomo. La possibilità di ottenere immagini con un ampio spettro di risoluzione (da pochi nanometri a centinaia di micrometri) rendono l'AFM particolarmente adatto allo studio della struttura e morfologia

monitorare *in situ* cambiamenti morfologici delle superfici, trovando applicazione non solo alla fusione e cristallizzazione ma anche alla separazione di fase in miscele polimeriche (3) e in polimeri a blocchi (4). Inoltre questa tecnica permette l'esame non solo della superficie superiore del campione, ma anche delle superfici immediatamente sottostanti. Alcuni esempi selezionati dell'applicazione dell'AFM ai materiali polimerici sono descritti di seguito. Il confronto delle immagini AFM con le immagini ottenute utilizzando le tecniche microscopiche tradizionali è sottolineato. Hashimoto *et al.* (5) per primi hanno dimostrato l'uso dell'AFM per la visualizzazione di una *singola macromolecola* (catena di un copolimero a blocchi poli(stirene)-poli(metilmetacrilato)) e dei cambiamenti di conformazione causati da varia-

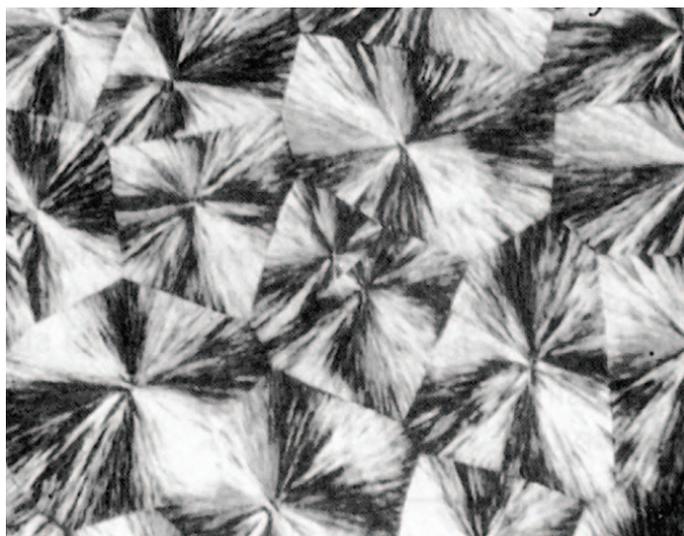


Figura 7 - Micrografia ottica di sferuliti di fase  $\alpha$  del polipropilene isotattico

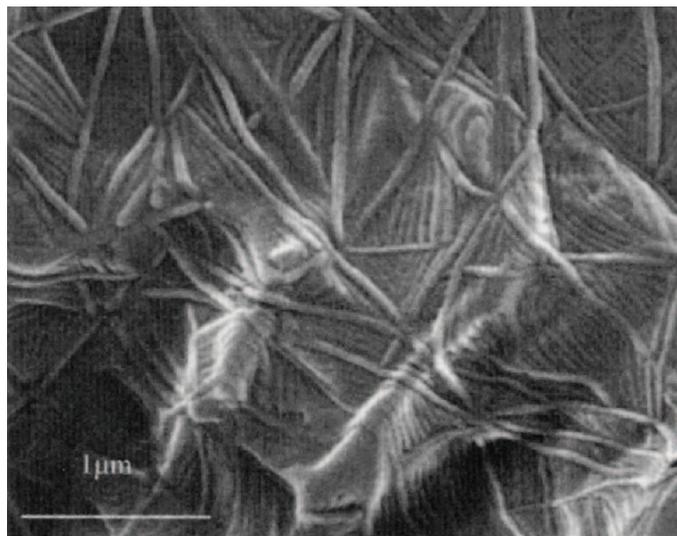


Figura 8 - Micrografia SEM del poli(4-metil pentene-1) isotattico (ristampata, con il permesso di Kluwer, dal riferimento bibliografico (12))

di materiali polimerici, infatti è possibile visualizzare singole macromolecole, strutture lamellari, fino a superstrutture (sferuliti, dendriti, assialiti ecc.). Inizialmente, lo studio della morfologia di campioni polimerici con l'AFM è stato eseguito a temperatura ambiente ed in aria. Recentemente sono state scoperte nuove potenzialità dell'AFM ed essa viene utilizzata anche per determinare proprietà locali dei materiali e per esaminare la composizione superficiale in campioni eterogenei, a differenti temperature ed in vari ambienti (gassosi e liquidi). Lo sviluppo dell'AFM ad elevata temperatura permette di

zioni dell'umidità. Per queste analisi particolare attenzione è stata rivolta alla scelta del substrato, che è risultata essenziale per fissare le macromolecole e per dipanarle. Dall'analisi dell'immagine è stato possibile risalire alla forma e al contorno delle macromolecole, caratteristiche che sono state usate per valutare la loro conformazione, per la costruzione di istogrammi della lunghezza molecolare e per ottenere informazioni sulla distribuzione dei pesi molecolari. L'analisi ha inoltre fornito l'opportunità per studiare il moto termico e l'adesione di queste macromolecole a differenti substrati.

### AFM and Polymeric Materials

In this article the fundamentals of atomic force microscopy (AFM), a technique with high resolution, are described.

AFM is based on the atomic interactions between the probe and the sample surface, whose force is measured by the deflection of a small cantilever. The data are converted by a computer in a map of surface topography. Examples of potentiality of AFM for polymers, whose morphology, nanostructure and molecular order have been studied, are reported.

ABSTRACT 

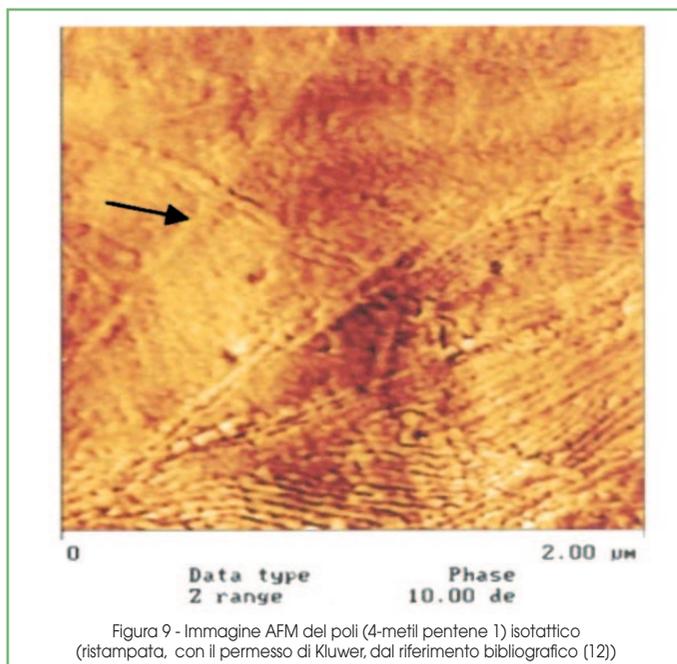


Figura 9 - Immagine AFM del poli (4-metil pentene 1) isotattico (ristampata, con il permesso di Kluwer, dal riferimento bibliografico (12))

L'AFM è stata utilizzata per studiare la superficie di polimeri cristallini su scala molecolare.

Per esempio, è stato possibile misurare la distanza periodica (3,6 Å) tra linee di gruppi metilici in film sottili di pura  $\gamma$ -modificazione di un polipropilene isotattico a peso molecolare relativamente alto (6). La morfologia di un campione di  $\gamma$  polipropilene cosiddetta 'a penne' (7) è mostrata in Figura 5. Integrando la microscopia elettronica in trasmissione con studi AFM sulla cristallizzazione epitassiale di IPP (fasi  $\alpha$  e  $\gamma$ ) su un cristallo di acido benzoico, è stato possibile identificare il piano del polimero cristallino che è in contatto con il substrato (8). Il microscopio elettronico a trasmissione (TEM) è la tecnica tradizionale per osservazioni di *cristalli singoli* polimerici. Durante la preparazione e l'osservazione al TEM, i cristalli singoli perdono la struttura tridimensionale, infatti il vuoto spinto provoca il collasso del cristallo privandolo della struttura tridimensionale e fornendo un'immagine piatta, non corrispondente completamente alla realtà. Con l'AFM, poiché il campione viene analizzato in aria, si ottengono immagini tridimensionali di cristalli singoli. In Figura 6 è mostrato ad esempio un cristallo singolo di polietilene a forma di losanga piramidale dove è visibile la struttura stratificata del cristallo (9). Anche la ricottura di un cristallo di polietilene è stata monitorata mediante AFM (10). Sono state osservate delle modificazioni morfologiche a temperature maggiori di 110 °C con formazione di buchi a partire dai bordi e propagatisi verso il centro del cristallo. Queste modificazioni sono accompagnate da un aumento dello spessore del cristallo e sono state associate a parziale svolgimento delle zone ripiegate delle macromolecole. La microscopia ottica a luce polarizzata è

la tecnica classica per l'osservazione di *sferuliti*. In Figura 7 sono mostrati tipici sferuliti della modificazione cristallina  $\alpha$  del polipropilene isotattico osservati al microscopio ottico polarizzatore. Per l'analisi della struttura interna degli sferuliti si ricorre alla microscopia elettronica a scansione e a trasmissione, che hanno rivelato che gli sferuliti sono composti da lamelle. Con la sola AFM possiamo ottenere informazioni sia dello sferulita nel suo insieme, sia della sua struttura interna e sia della cinetica di crescita radiale. Per mezzo dell'AFM è stata esaminata la morfologia sferulitica di numerosi polimeri: polipropilene isotattico (iPP) e sindiotattico (sPP), polistirene (PS), polivinilidene fluoruro (PVDF) e policarbonato (1). L'esame AFM mostra la struttura lamellare di sPP e iPP. Le numerose fibrille lineari di ampiezza 100-150 nm rappresentano i blocchi lamellari radiali degli sferuliti. La substruttura delle fibrille mostra la periodica variazione di accrescimento lungo i cristalli lamellari. Per cristallizzazione dallo stato fuso di film sottili, s-PP si presenta anche sotto forma di cristalli singoli lamellari di forma rettangolare, di cui sono state misurate con l'AFM le velocità di crescita lungo le due direzioni normali, risultando anisotrope e differenti per un ordine di grandezza a varie temperature di cristallizzazione (11).

La morfologia di campioni di poli(4-metil pentene-1) isotattico solidificati dallo stato fuso è stata studiata con l'AFM, che rivela due differenti tipi di cristalli lamellari il cui rapporto relativo e la stabilità termica dipendono dalle condizioni di cristallizzazione (12). Le due popolazioni di lamelle hanno differenti spessori lamellari, la cui misurazione tramite AFM concorda con i risultati dei raggi X a basso angolo e della microscopia elettronica a scansione (SEM). Nelle Figure 8 e 9, rispettivamente immagini SEM e AFM, sono chiaramente individuabili le due popolazioni di lamelle.

## Bibliografia

- (1) S.N. Magonov, M-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, 1996.
- (2) S.N. Magonov, *Atomic Force Microscopy in Analysis of Polymers*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester (UK).
- (3) J.T. Cabral *et al.*, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1941.
- (4) J. Ruokolainen *et al.*, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9391.
- (5) J. Kumaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 3321.
- (6) R. Thomann *et al.*, *Macromolecules*, 1996, **29**, 8425.
- (7) K. Mezghani, R.J. Phillips, *Polymer*, 1997, **38**, 5725.
- (8) J.C. Wittmann, B. Lotz, *Prog. Polym. Sc.*, 1990, **15**, 99.
- (9) S.J. Spels, *Characterization of Solid Polymers*, Chapman & Hall, London, 1994.
- (10) S.N. Magonov *et al.*, *Macromolecules*, 2003, **36**, 5638.
- (11) W. Zhou *et al.*, *Macromolecules*, 2000, **33**, 6861.
- (12) C. Silvestre *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**, 2865.