

ПОЛУЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ МОДУЛЯ ЮНГА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ КОНТАКТНОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю.В. Кузнецова, В.А. Веролайнен, С.С. Капустина

Тверской государственный университет

С помощью метода контактной силовой спектроскопии на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 получены локальные значения модуля Юнга на поверхности полимеров.

Ключевые слова: полиэферы, атомно-силовая микроскопия (АСМ), метод контактной атомно-силовой спектроскопии модуль Юнга, модуль упругости полиэфиров.

В настоящее время одним из основных показателей промышленного прогресса является происходящая во всем мире замена традиционных изделий из металла на полимеры. Развитие современных технологий требует создания принципиально новых изделий из полимерных материалов, обладающих, кроме высоких технологических и эксплуатационных характеристик, способностью сохранять свои свойства при воздействии различных деструктивных факторов. С расширением областей применения увеличивается не только спрос и ассортимент полимерных материалов, но и качественные требования, предъявляемые к физико-механическим показателям [1].

Механические свойства полимера отражают реакцию полимера на действие внешних сил, которые могут привести к деформации — обратимой или необратимой — и разрушению полимерного тела. При изучении механических свойств полимеров, последние, подвергаются различного вида деформациям, аналогичным тем, что имеют место при эксплуатации полимерных материалов.

Упругость полимеров — это свойства полимерного тела восстанавливать свою форму и размеры после прекращения действия внешних сил. Модуль упругости любых материалов, в том числе и полимеров, является одной из наиболее важных механических характеристик, которая дает представление о жесткости материала, эластичности, подверженности деструкции [2, 3].

Упругость является важнейшим механическим свойством полимеров, способность тела восстанавливать размеры и форму после прекращения действия деформаций, развивающихся со скоростью звука, то есть мгновенных.

Количественно упругость оценивают модулем упругости E (модуль Юнга), определяемым по закону Гука

$$\sigma = E \cdot \varepsilon,$$

где σ — напряжение, ε — относительная деформация.

Модуль Юнга характеризует сопротивление полимера изменению размера и формы под действием внешней силы. Данные, приведенные в изученных источниках, иллюстрируют многообразие механических свойств полимеров, к которым наряду с упругостью относят прочность, долговечность, хрупкость, эластичность и др.

На модуль продольной упругости оказывают влияние:

- Пластическая деформация;
- Количество примесей в полимере, состав, наличие пластификаторов и природа его полимерной матрицы;
- Среда, в которой находится испытуемый материал;
- Температура (незначительное влияние);
- Функциональность мономеров.

В настоящее время хорошо известны методы регулирования именно физической структуры полимерных материалов при неизменном химическом строении, например, физическое старение, использование разных растворителей, как при получении пленочных образцов полимеров [4, 5], так и в процессе их синтеза. Так, в работе [5] было показано, что вариация растворителя, применяемого для получения пленочных образцов одного и того же полимера, позволяет изменение их модуля упругости примерно в 2,5 раза.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – один из мощных современных методов исследования морфологии поверхности и локальных свойств поверхности с высоким пространственным разрешением [6]. За последние 20 с небольшим лет своего существования метод АСМ получил множество различных воплощений: микроскопы превратились в сложные многофункциональные аналитические инструменты, как для исследования топографии, пространственного распределения приповерхностных силовых полей (магнитных, электрических), температуры, емкостных и адгезионных свойств поверхности, так и для модификации поверхности материалов [7].

Одним из эффективных методов АСМ при исследовании упругих свойств поверхности является атомно-силовая спектроскопия (АСС) [8]. В ее основе лежит регистрация силовых кривых, которые отражают отклонение кантилевера при взаимодействии вершины зонда с поверхностью. Анализ таких кривых позволяет получать данные об адгезионных и упругих свойствах поверхности (рис.).

С помощью силовой кривой, можно измерить силу взаимодействия между зондом и образцом, поскольку по разнице в наклоне

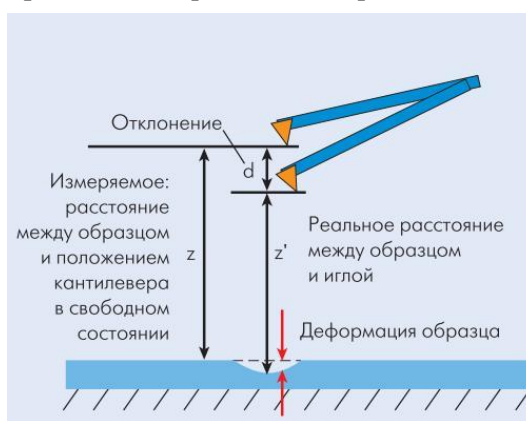


Рис. Регистрация силовых кривых

кривой можно судить о жесткости объекта, а также из данных кривой и константы жесткости кантилевера посчитать силу взаимодействия.

Синтезированные в пределах настоящего исследования полиэфиры представляют интерес как теплостойкие и пленочные материалы, которые могут найти применение в электронной, радиоэлектронной, электротехнической, автомобильной, химической промышленности в качестве термостойких конструкционных и электроизоляционных материалов, а также для защиты оборудования и приборов от воздействия агрессивных сред. Поэтому целью настоящей работы явилось: синтез полиэфиров на основе этиленгликоля, фталевого и малеинового ангидридов, себаценовой кислоты и исследование характеристик их упругих свойств.

Экспериментальная часть

В ходе работы был проведен синтез и идентификация полиэфиров согласно известным методикам.

Методика синтеза стандартна в отношении всех использованных рецептур в плане оборудования, выдерживания определенной температуры и длительности процесса, изменялись только реагенты и их количественное соотношение.

Таблица 1

Рецептуры для получения полиэфиров линейного строения

Компоненты	Номер рецептуры		
	1(моль)	2 (моль)	3 (моль)
Себаценовая кислота	—	—	0,2
Фталевый ангидрид	1	1	0,2
Малеиновый ангидрид	—	Смесь ангидридов в соотношении 1:3.	0,6
Этиленгликоль	1,1	1,1	1,1

В целях экономии количество вещества исходных продуктов было сокращено.

Для полимеров не существует систематических схем анализа, подобных схеме анализа неорганических веществ, поэтому при идентификации полученных соединений проводились ориентировочные опыты, главной целью которых являлось обнаружение основных элементов типа структуры, функциональных групп и других специфических реакций.

В соответствии с приведенным теоретическим выходом реакции в использованных методиках – 80-95% – выход реакции в эксперименте соответственно составил 94, 82 и 80% для образцов 1, 2, 3.

Методика измерения модуля упругости заключается в том, что с помощью зондового микроскопа записывают кривую взаимодействия между зондом и образцом (силовую кривую) в выбранной точке, регистрируя отклонение кантилевера в зависимости от расстояния между зондом и образцом. Таким образом записывают силовые кривые как график зависимости электрического напряжения на фотодетекторе от вертикального положения сканера. Далее производят калибровку силовых кривых кантилевера на твердом образце (в

этом случае наклон силовой кривой должен быть равен -45°), а затем силовую кривую над исследуемым объектом. С помощью калибровки кривой в области, где образец и зонд находятся в контакте, напряжение в вольтах конвертируется в отклонение кантилевера в нанометрах. Далее из данных кривой и константы жесткости кантилевера производят расчет силы взаимодействия. Силу взаимодействия (F) определяют по закону Гука ($F=k \cdot d$, где k - жесткость кантилевера). Упругие деформации двух сферических соприкасающихся поверхностей, сдавливаемых внешней силой F , были вычислены Г. Герцем в 1882 году. Позднее были применены подобные вычисления к другим геометрическим объектам.

Для сферы и плоскости:

$$F = \frac{4}{3} \frac{E}{1-\nu^2} \delta^{3/2} \sqrt{R}$$

Для конуса и плоскости:

$$F = \frac{\pi}{2} \frac{E}{1-\nu^2} \delta^2 \operatorname{tg}(\alpha)$$

где E - модуль Юнга, ν - коэффициент Пуассона, α - половина открытого угла конуса, R - радиус иглы.

Таким образом, $F = A \delta^\gamma$, где коэффициент γ может принимать значения 1; 1,5; 2 в случае плоскости, сферы или конуса соответственно.

Для того, чтобы определить, какой моделью воспользоваться, нужно построить график зависимости логарифма силы от логарифма отклонения, сравнить наклон получившейся прямой с показателем степени γ , и исходя из этих данных, выбрать наиболее подходящую модель. После того, как выбрана модель определить коэффициент пропорциональности A , и найти модуль Юнга.

Данный метод является неразрушающим и позволяет локально проводить корректные измерения модуля упругости материалов до 1 ГПа на поверхности образца. Сравнительные измерения, проведенные на различных материалах, подтверждают возможность корректного применения описанного метода в широком диапазоне значений модуля упругости.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы синтезированных полиэфиров.

Оценка модуля Юнга для образцов проводилась на поверхности плоскопараллельных шлифов на базисной и призматической плоскостях в различных точках поверхности методом атомно-силовой спектроскопии на установке сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Solver P47. Силовые кривые были получены и анализированы с применением готовых скриптов программного обеспечения микроскопа/

Используя метод контактной силовой микроскопии, была проведена серия измерений по получению локального значения модуля упругих напряжений. Получено, что модуль Юнга на поверхностях образцов 1, 2 и 3 равны 14 МПа, 11 МПа, 0,27 МПа соответственно.

Таким образом, найденные значения согласуются с литературными данными и позволяют установить, что увеличение количества сополимеров в реакции поликонденсации приводит к снижению модуля упругости полиэфиров с 14 до 0,27 МПа.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1 – С. 34.
2. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю, Заиков Г.Е. Прогнозирование и регулирование модуля упругости полимеров // Вестник технологического университета. 2016. Т.19, №1. С. 96–99.
3. Нарисава И. Прочность полимерных материалов // М.: Химия, 1987. 400 с.
4. Козлов, Г.В. Овчаренко, Е.Н. Микитаев, А.К. Структура аморфного состояния полимеров // М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
5. Козлов, Г.В. Микитаев, М.А. Фрактальная физика синтеза полимеров // М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 341 с.
6. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии // Нижний Новгород, 2004. 110 с.
7. Смирнов Е.В. Сканирующая микроскопия в измерениях нанообъектов. // Инженерный журнал: наука и инновации, 2013, вып. 6
8. Сканирующие зондовые микроскопы и инструменты нанотехнологии на их основе. Руководство пользователя SolverP47. [Электрон. ресурс]. URL: <http://www.nt-mdt.ru>

Об авторах:

КУЗНЕЦОВА Юлия Васильевна - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния физико-технического факультета Тверского государственного университета, e-mail: kuznetsova.yv@tversu.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Виолетта Андреевна – студентка 3 курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета. e-mail: vverolaynen@list.ru

КАПУСТИНА Светлана Сергеевна – студентка 2 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета. e-mail: sve_kap@mail.ru

**OBTAINING LOCAL VALUES OF THE YOUNG'S MODULUS
ON THE POLYMER SURFACE
BY CONTACT ATOMIC FORCE SPECTROSCOPY**

Yu.V. Kuznetsova, V.A. Verolainen, S.S. Kapustina

Tver state university

Abstract: local values of the young's modulus on the polymer surface are obtained using the contact force spectroscopy method on the Solver P47 scanning probe microscope.

Keywords: *polyesters, atomic force microscopy (AFM), contact atomic force spectroscopy method, young's modulus, elastic modulus of polyesters.*