

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 539.32

DOI: 10.26456/vtchem2023.2.8

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

**Ю.В. Кузнецова, Н.В. Веролайн, В.А. Веролайн,
К.А. Шамарина**

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

С помощью метода контактной силовой спектроскопии на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 найдены локальные значения модуля Юнга на поверхности полученных плёнок блок-сополимера «Лестосил СМ» с разной степенью содержания модифицированного наполнителя.

Ключевые слова: *атомно-силовая микроскопия, метод контактной силовой спектроскопии, модуль Юнга, модуль упругости, задача Герца.*

В химической промышленности происходит активный переход на полимерные изделия с принципиально новыми физико-механическими показателями, которые могут быть достигнуты путем наполнения полимерных композитов, поскольку они обладают, кроме высоких технологических и эксплуатационных характеристик, ещё и способностью сохранять свои свойства при воздействии различных деструктивных условий [1,2]. К числу наиболее перспективных полимерных материалов относятся наполненные композиты, которые всё чаще применяются в тех случаях, когда ни один другой материал не отвечает всё более повышающимся требованиям к эксплуатации полимерных изделий. При этом становится актуальным отклик влияния внешних сил на разрушение полимерных образцов [2].

Модуль Юнга характеризует сопротивление полимерного тела изменению размера и формы под действием приложенной внешней силы. Чем больше модуль Юнга, тем менее будет подвергаться деформациям материал при прочих равных условиях.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) широко применяется для изучения неорганических и синтетических материалов, биологических объектов, наноструктур, для контроля, диагностики и модификации различных поверхностей. С помощью АСМ можно получить не только изображения поверхности, но и изучить емкостные, упругие и адгезионные свойства поверхности [3,4]. В данной работе с помощью

контактного метода спектроскопия (КСС) на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 исследованы локальные значения модуля упругости с применением программного обеспечения микроскопа с использованием модели «сфера-плоскость» задачи Герца.

Среди факторов, оказывающих влияние на модуль Юнга, является

среда, в которой находится материал, температура, плотность материала, наличие деформаций, а так же количество примесей и добавок в полимере, состав и природа полимерной матрицы, функциональность мономеров [5]. Примерами влияния данных факторов могут послужить следующие работы: в своем исследовании авторы [6] применяли различные виды растворителей, для получения плёночных образцов одного и того же полимера, что привело к изменению модуля упругости в 2,5 раза. В исследовании [7] обнаружено, что существенное влияние на рост модуля Юнга оказывает приложение к объекту изучения внешнего однородного магнитного поля. Однако вопрос влияния степени наполнения полимера модифицированным наполнителем на упругие свойства полимеров изучения недостаточно полно.

Цель работы – исследование полимера с модифицированным наполнителем методами атомно-силовой микроскопии, получение локальных значений модуля Юнга методом контактной силовой спектроскопии установки сканирующего зондового микроскопа Solver P47 на поверхности полимеров с различной степенью наполнения.

Изготовление образцов

В качестве объекта исследования был выбран кремнийорганический блок-сополимер «Лестосил СМ» общей формулы $((C_6H_5)_2SiO)_a[C_6H_5(OH)SiO]_b[(CH_3)_2SiO]_c)_n$, где: $a=0.3$; $b=0.003$; $c=1$; $n=130$. Полимер растворим в толуоле, этилацетате, четыреххлористом углероде, не токсичен, трудногорюч, имеет начальную температуру разложения $350^\circ-355^\circ C$.

Блок-сополимер представляет особый интерес, так как покрытия на основе силиконов обладают либо высокой твердостью и прочностью, но малой эластичностью, либо наоборот, высокой эластичностью и низкой твердостью и прочностью. Лестосил же содержит блоки двух видов (рис.1): одни полидиметилсилоксановые – гибкие линейные, обеспечивающие сохранение эластичности; а другие полифенилсилсесквиоксановые – жесткие с лестничной структурой, отвечающие за прочность и твердость.

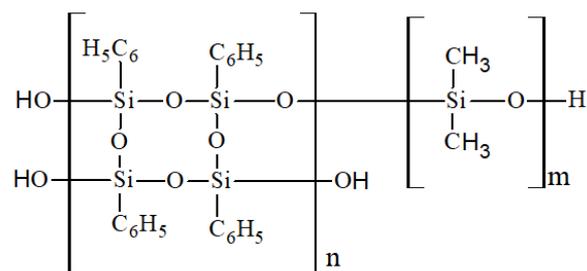


Рис. 1. Фрагмент структурной формулы лестосила

Кремнийорганические полимеры отличаются почти от всех других полимеров тем, что имеют полимерную основу из чередующихся звеньев кремния и кислорода (-Si-O-), а не традиционную цепь на основе углерода. Содержание в составе главной цепи углеродных атомов не всегда желательно, особенно, если в процессе эксплуатации происходит термическое воздействие.

Композиционные материалы на основе «Лестосила СМ» могут использоваться для изготовления гибких и прочных электроизоляционных коррозионно-пассивных покрытий, служащих для защиты активных элементов изделий микро- и радиоэлектроники от воздействия жёстких климатических факторов [8].

В работе на основе «Лестосила СМ», толуола и карбонильного железа марки Р-1 изготавливали не наполненные и наполненные пленки с содержанием наполнителя 20, 30% от массы полимера. Поверхность карбонильного железа предварительно модифицировали. Применяли заливочный метод на стеклянную подложку при комнатной температуре.

Для улучшения совместимости неполярного полимера с гидрофильным наполнителем, поверхность карбонильного железа модифицировали в растворе катионного поверхностно-активного вещества (КПАВ) для придания ей гидрофобных свойств.

Адсорбция с помощью ионогенных ПАВ протекает с образованием хемосорбированного слоя. ПАВ ориентируется таким образом, чтобы их полярные группы закрепились на поверхности наполнителя либо силами электростатического притяжения (КПАВ), либо ионного обмена (АПАВ), что и придаёт модифицированной поверхности гидрофобные свойства.

Для получения максимально насыщенного монослоя модификатора адсорбцию необходимо вести из растворов ПАВ ниже или равной критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В качестве наполнителя использовалось карбонильное железо марки Р-1, в качестве КПАВ применялся водный раствор цетилпиридинийбромид с концентрацией $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Выбор модификатора продиктован природой наполнителя и полимера. Карбонильное железо – полярный наполнитель и более селективен по отношению к ионогенным ПАВ. Такие ПАВ обладают высокой поверхностной активностью, сродством к металлической поверхности и, будучи использованы в малых концентрациях, способны изменять свойства поверхности [9].

Эксперимент и обсуждение результатов

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.

Анализ полученных кривых проводился с применением готовых скриптов программного обеспечения микроскопа DFL_to_Force и Sader_Normal [10], а также YUNG, разработанного с помощью макроязыка, интегрированного в программное обеспечение АСМ и рассмотренного ранее в работе [11].

Нахождение деформаций при локальном соприкосновении тел при воздействии нагрузки F составляет задачу Герца [4,11]. Еще в 1882 году им были вычислены упругие деформации двух сферических соприкасающихся поверхностей, сдавливаемых внешней силой F . Позднее подобные вычисления были применены к другим геометрическим объектам.

Модель сфера – плоскость:

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

Модель конус – плоскость:

$$F = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{E}{1-\nu^2} \cdot \delta^2 \cdot \tan \alpha \quad (5)$$

где F – внешняя сила, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона, α – половина открытого угла конуса, R – радиус иглы.

Таким образом

$$F = A \cdot \delta^\gamma \quad (6)$$

где A – коэффициент пропорциональности, γ – показатель степени

При выборе подходящей модели нужно построить график зависимости логарифмов силы и отклонения, сравнить наклон полученной прямой с показателем степени γ .

При вычислении локальных значений модуля Юнга были получены средние значение коэффициента $\gamma \approx 1,5$, что свидетельствует о том, что модель «сфера-плоскость» хорошо описывает взаимодействие между кантилевером и поверхностью исследуемого

образца, после применения которой, были определены числовые значения модулей Юнга.

Перед получением локальных количественных характеристик упругих свойств на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47, методом атомно-силовой микроскопии получены изображения поверхности полимерных плёнок, представленных на рис.2.

Далее методом контактной силовой спектроскопии в различных точках поверхности получены серии силовых кривых на поверхности образцов полимера. В работе получены кривые, идентичные для каждого образца, примеры которых показаны на рис. 3. Полученные значения модуля Юнга представлены в табл.1.

Таблица 1

Значения локального модуля Юнга

Полимер		Модуль Юнга, кПа
Наполненный лестосил	30%	1.2
	20%	1.1
Ненаполненный лестосил		0.8

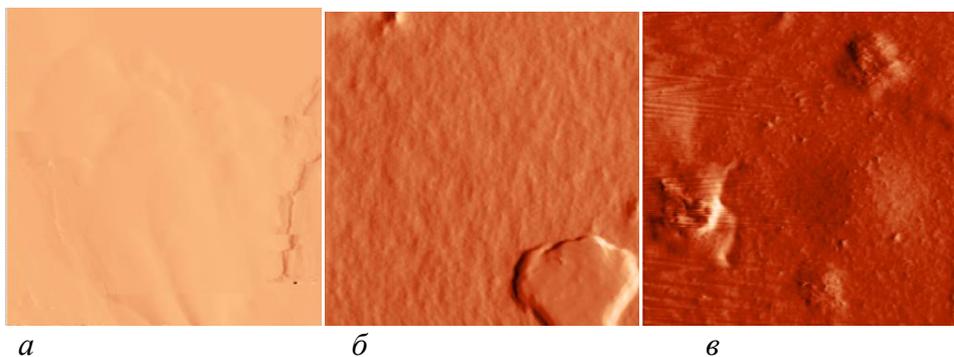


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности плёнок лестосила: а-ненаполненный образец, б -20% наполнение, в -30% наполнение. Размер скана 1x1 мкм

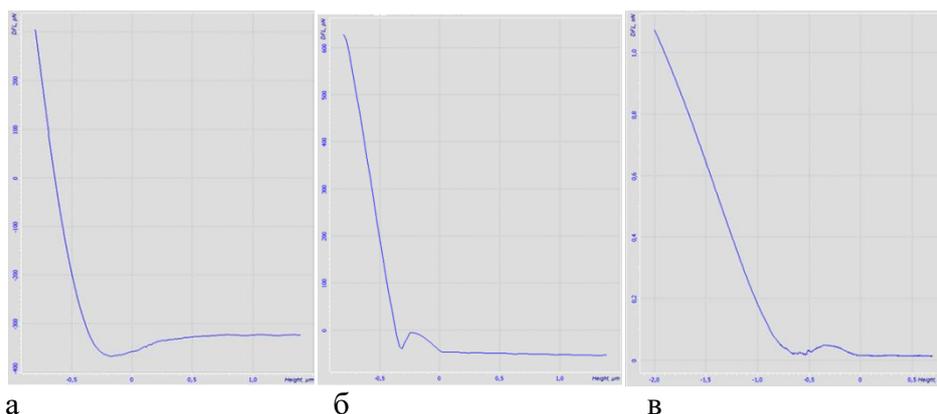


Рис. 3. Силовые кривые подвода к образцу: а-ненаполненный образец, б-20% наполнение, в-30% наполнение

Исходя из результатов установлено, что ненаполненная плёнка лестосила имеет меньшее значение модуля упругости по сравнению с композитом.

В ходе проведённых исследований было выявлено, что наличие и постепенное повышение содержания модифицированного наполнителя в композите приводит к повышению физико-химических свойств материала, т.е. к увеличению локального модуля упругости. Наблюдаемая корреляция между модулем Юнга и степенью наполнения композита свидетельствует о том, что метод контактной силовой спектроскопии может быть применен для получения и анализа локальных значений модуля Юнга на поверхности плёнок блок-сополимера «Лестосил СМ».

Список литературы

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Жанситов А.А. и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2016.Т.19. №1 (143). С. 96-99.
2. Мацевич Т.А., Аскадский А.А., Попова М.Н. // Конструкции из композиционных материалов. 2015. №4 (140). С. 51-61
3. Сканирующие зондовые микроскопы и инструменты нанотехнологии на их основе. Руководство пользователя Solver P47. – Режим доступа: [www.url: http://www.nt-mdt.ru](http://www.nt-mdt.ru). – 17.08.2021.
4. Butt, H.J. Cappella В Karpl M. // Surface Science Reports. 2005. V. 59. P. 1-152.
5. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. // Структура аморфного состояния полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
6. Козлов Г.В., Микитаев М.А. Фрактальная физика синтеза полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, 341 с.
7. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В. и др. // Высокмолекулярные соединения. Серия А. 2001. Т.43. №4. С. 698-706
8. Веролайн Н.В. Адсорбционное взаимодействие в системе лестосил-карбонильное железо-ПАВ: Дис. канд. хим. наук. Тверь. 2004. 20 с.
9. Neelova O.V., Panova T.A., Koblova L.B. et al. //Polymer Science, Series D. 2019. P. 345-350
10. Макроязык «Nova PowerScript». Справочное руководство. – М.: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2008. –86 с.
11. Кузнецова Ю.В. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып.13. С. 243-249

Об авторах:

КУЗНЕЦОВА Юлия Васильевна - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35.); e-mail: kuznetsova.yv@tversu.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35.); e-mail: Verolaynen.NV@tversu.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Виолетта Андреевна – магистрант 1 года обучения химико-технологического факультета ТвГУ ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35.); e-mail: vverolaynen@list.ru

ШАМАРИНА Карина Алексеевна магистрант 1 года обучения химико-технологического факультета ТвГУ ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35.); e-mail: schamarina2507@gmail.com

OBTAINING LOCAL VALUES OF YOUNG'S MODULUS ON THE SURFACE OF POLYMERS BY THE METHOD OF CONTACT FORCE SPECTROSCOPY

Yu. V. Kuznetsova, N. V. Verolainen, V. A. Verolainen K. A. Shamarina

Tver State University, Tver

Using the method of contact force spectroscopy and the installation of the scanning probe microscope Solver P47, local values of the Young's modulus on the surface of the obtained films of the block copolymer "Lestosil CM" with varying degrees of modified filler content were found.

Keywords: *atomic force microscopy, the method of contact force spectroscopy, Young's modulus, elastic modulus, Hertz model.*

Дата поступления в редакцию: 5.05.2023.

Дата принятия в печать: 14.06.2023.