

УДК 539.32

DOI 10.26456/vtchem2026.1.3

Получение локальных значений модуля Юнга на поверхности пленок поливинилхлорида методом контактной силовой спектроскопии

**Ю.В. Кузнецова, Н.В. Веролайнен,
С.А. Темникова, А.О. Калашникова**

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 пленок поливинилхлорида с различным процентным содержанием пластификатора сложного эфира адипиновой кислоты и ОС-20.

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

Полимерные пленки активно используются во всех отраслях техники, строительстве, сельском хозяйстве, в быту и т. п. Столь широкое применение полимерных материалов связано, как с доступностью сырья для их производства [1], так и с возможностью комбинирования полимеров с веществами другой природы и структуры, позволяющей получать композиционные материалы с комплексом заранее заданных необходимых функциональных свойств [2]. В зависимости от сферы применения к функциональным характеристикам пленок предъявляются различные требования по термостабильности, оптическим, физикомеханическим, электрофизическим, барьерным свойствам, стойкости к различным видам излучения и т.п. Повлиять на указанные параметры можно, как воздействием на полимеры физическими методами [3–5], химическим модифицированием исходного сырья [1] или поверхности готового полимера [6, 7], так и введением в состав полимерной матрицы наполнителей, способных направленно изменять свойства получаемого композита [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 [5–7].

Модуль Юнга характеризует сопротивление полимера изменению размера и формы под действием приложенной внешней силы. Чем больше численное значение модуля Юнга, тем больше сопротивление материала растяжению или сжатию при упругой деформации.

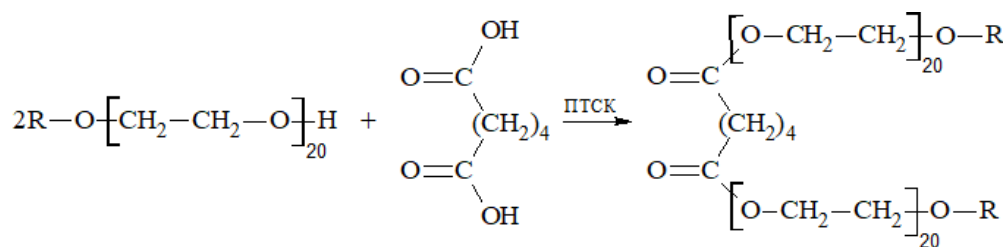
Атомно-силовая микроскопия (АСМ) широко применяется для контроля, диагностики и модификации различных поверхностей, в том числе и для изучения неорганических и синтетических материалов. С помощью АСМ можно получить не только изображения поверхности, но и изучить упругие и адгезионные свойства поверхности [6-9]. В данной работе с помощью контактного метода спектроскопии (КСС) на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 исследованы локальные значения модуля упругости с использованием модели «сфера-плоскость» задачи Герца [6, 10].

Среди факторов, оказывающих влияние на модуль Юнга, является среда, в которой находится материал, температура, плотность материала, наличие деформаций, а также количество примесей и добавок в полимере, состав и природа полимерной матрицы, функциональность мономеров [7]. Примерами влияния данных факторов могут послужить следующие работы: в своем исследовании авторы [8] 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 [9] обнаружено, что существенное влияние на рост модуля Юнга оказывает приложение к объекту изучения внешнего однородного магнитного поля. Однако, вопрос влияния степени наполнения полимерных пленок пластификатором, в качестве наполнителя, на упругие свойства полимеров изучен недостаточно полно.

Цель работы – исследование полимерных пленок поливинилхлорида (ПВХ) с различным процентным содержанием пластификатора сложного эфира адипиновой кислоты и ОС-20 методом атомно-силовой микроскопии, получение локальных значений модуля Юнга методом контактной силовой спектроскопии на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47 с применением программного обеспечения микроскопа [9, 11].

Изготовление образцов

Получение пластификатора для поливинилхлорида, сложного эфира на основе адипиновой кислоты и ОС-20 проводили в работе с помощью реакции этерификации согласно схеме:



где: R=C18-C16, ПТСК – п-толуолсульфоновая кислота

Методика: получение сложного эфира на основе адипиновой кислоты (гександиовой дикарбоновой кислоты, используемой в производстве полимеров и пластификаторов) и ОС-20 (оксизтилированного спирта Синтанол ОС-20, представляющего собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров, синтетических первичных высших жирных спиртов C16-C18) проводят в трехгорлой колбе, снабженной, механической мешалкой, затвором, термометром на 100°C и обратным холодильником. Нагрев производят с помощью плитки. В колбу помещают 10 г ОС-20, 0,4 г катализатора п-толуолсульфоновую кислоту, доводят температуру смеси до 45-50°C, активно перемешивают на протяжении 15-20 минут до полного расплавления и смешения реагентов. После этого в реакционную смесь добавляют адипиновую кислоту 0,6 г, повышают температуру до 75-80°C и активно перемешивают в течение 3,5 часа. Образовавшийся эфир переносят в чашку Петри и ждут полного остывания. Сложный эфир высушивают под вакуумом в течение двух часов. Выход сложного эфира составляет 56 %. Состав и строение продукта подтверждали данными ИК-спектроскопии.

Получение пленок поливинилхлорида с пластификатором в работе проводили по следующей методике: поливинилхлорид (ПВХ) и полученный пластификатор в количестве от массы полимера 43%, 29%, 14% помещали в плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником, растворяли в тетрагидрофуране при нагревании на песчаной бане. После полного растворения смеси тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 15-20 минут. Хорошо перемешанные растворы ровным слоем переливали в чашки Петри и помещали под тягу до полного испарения растворителя [12]. Толщина сформированных полимерных пленок составляла 0,3 мм. Для дальнейшего исследования пленки были помещены на сапфировую подложку, поверхность которой является атомарно гладкой.

При внедрении в пленку поливинилхлорида пластификатора в соотношении 0,3 г пластификатора/0,7 г поливинилхлорида, т.е. 43% наполнение, пленка остается прозрачной, становится мягкой и

пластичной по сравнению с 14% и 29%-ным наполнением. Свойства сохранялись после продолжительной заморозки рис.3.

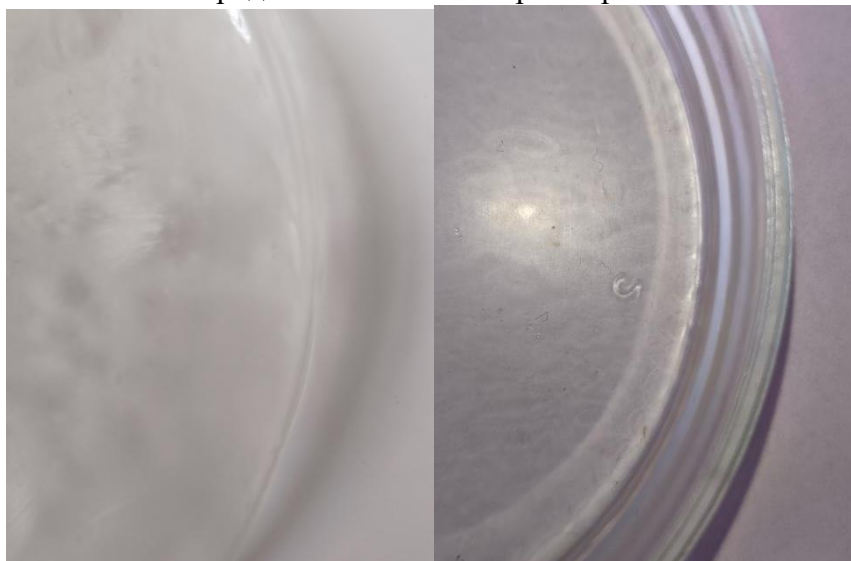


Рис. 3. Фотография пленки поливинилхлорида со сложным эфиром на основе аддипиновой кислоты и ОС-20 (0,3 г пластификатора/0,7 г ПВХ)

По результатам синтеза для дальнейшего исследования были выбраны образцы наполненных пленок поливинилхлорида с содержанием пластификатора 43% (0,3 г пластификатора/0,7 г ПВХ).

Эксперимент и обсуждение результатов

Методика измерения модуля упругости заключается в том, что с помощью сканирующего 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 [11], а также YUNG, разработанного с помощью макроязыка, интегрированного в программное обеспечение ACM и рассмотренного ранее в работе [10].

Нахождение деформаций при локальном соприкосновении тел при воздействии нагрузки F составляет задачу Герца [4,5]. В работе использовалась модель «сфера – плоскость», согласно которой внешняя сила определяется по формуле:

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

где 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, который в модели «сфера – плоскость» равен 1,5.

В работе 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. Далее были определены числовые значения модулей Юнга, при этом коэффициент Пуассона при расчетах полагался равным 0,5.

Перед получением локальных количественных характеристик упругих свойств на установке сканирующего зондового микроскопа Solver P47, методом атомно-силовой микроскопии получены изображения поверхности ненаполненной (А) и наполненной пластификатором (Б) полимерных плёнок поливинилхлорида, представленные на рис.2. В работе применялся, как полуконтактный режим сканирования, так и контактный, которые позволяют разрешать элементы поверхности по высоте до 2 мкм. В ходе проведения эксперимента было выявлено, что для ненаполненной полимерной плёнки поливинилхлорида для получения морфологии поверхности более приемлем полуконтактный режим сканирования, поскольку в этом случае сила прижатия кантилевера к образцу минимальна, что позволяет избежать повреждений поверхности образца, которое наблюдалось при полном контакте зонда и образца.

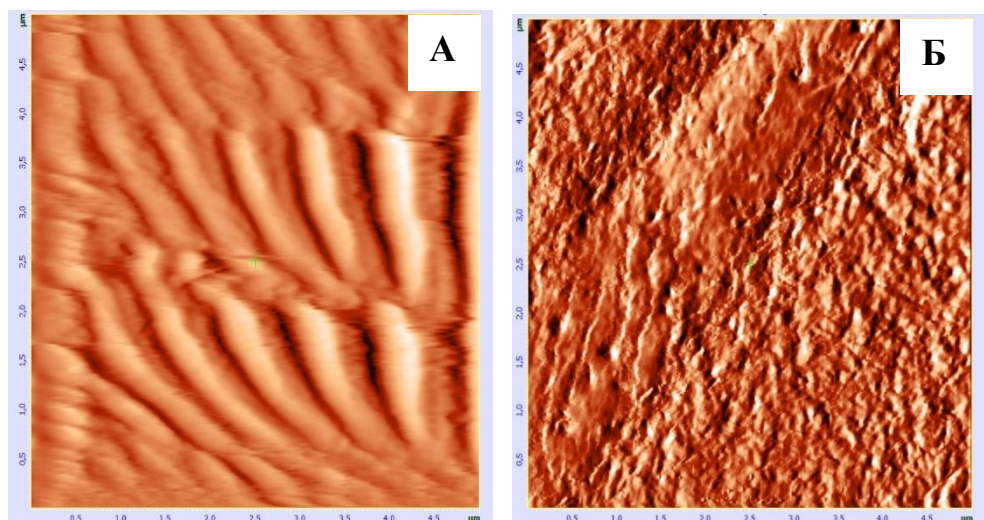


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности плёнок поливинилхлорида: ненаполненный образец (А), 43% наполнения поливинилхлорида пластификатором (Б). Размер скана 5х5 мкм

Далее методом контактной силовой спектроскопии в различных точках поверхности получены серии силовых кривых. Программное обеспечение микроскопа позволяет в данном методе снимать силовые кривые как в одной точке, так и в точках вдоль одной прямой и в виде двумерной точечной матрицы. Далее методом контактной силовой спектроскопии в различных точках поверхности получены серии силовых кривых. Программное обеспечение микроскопа позволяет в данном методе снимать силовые кривые как в одной точке, так и в точках вдоль одной прямой и в виде двумерной точечной матрицы.

В работе были использованы все выше перечисленные способы считывания силовых кривых, в том числе и мультиточечная матрица [5x5] в различных областях поверхности образцов. Таким образом, в работе было получено и обработано более 100 идентичных кривых для каждого рассматриваемого образца. Пример работы программы, а также работы скрипта YUNG показан для образца с ненаполненной пленкой поливинилхлорида на рис. 3.

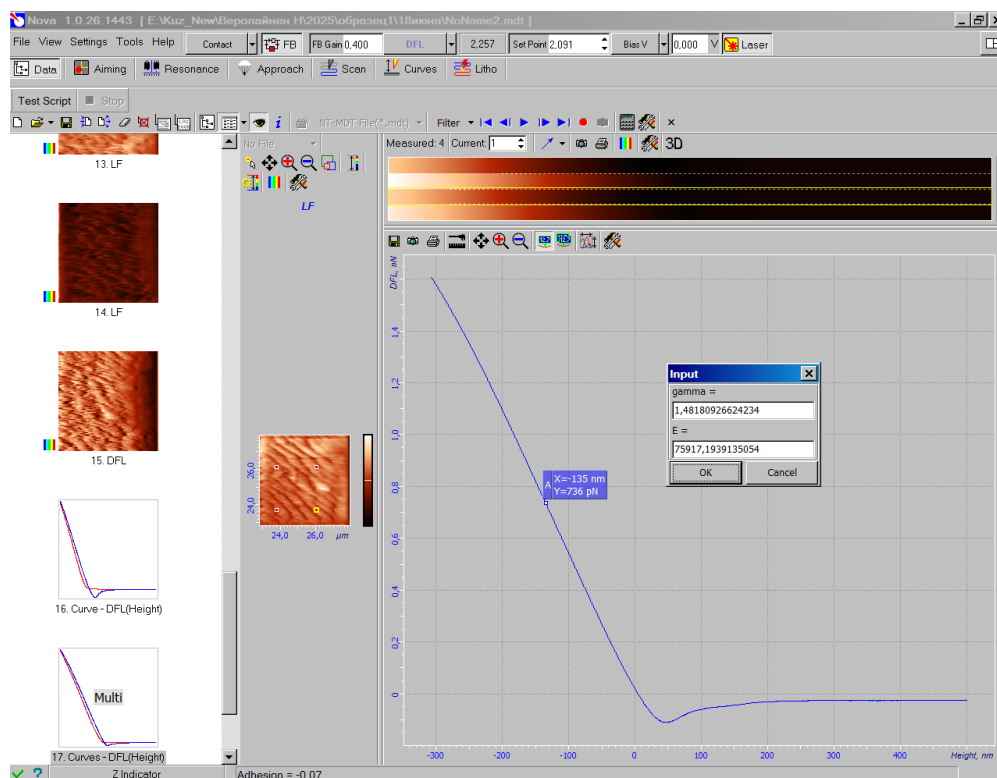


Рис. 3. Пример работы программы Solver P47 и скрипта YUNG для образца ненаполненной пленки поливинилхлорида

Полученные средние локальные значения модуля Юнга представлены в табл.1.

Таблица 1

Локальные значения модуля Юнга пленок поливинилхлорида

Полимер	Модуль Юнга, кПа
Образец пленки поливинилхлорида с пластификатором сложным эфиром адипиновой кислоты и ОС-20	76
Ненаполненный образец пленки поливинилхлорида	33

В результате исследования установлено, что ненаполненная плёнка поливинилхлорида имеет меньшее значение модуля упругости по сравнению с композитом пленки поливинилхлорида с пластификатором сложным эфиром адипиновой кислоты и ОС-20.

В работе выявлено, что постепенное повышение содержания в композите пластификатора 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 поливинилхлорида.

Список литературы

1. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. // Структура аморфного состояния полимеров. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 392 с.
2. Козлов Г.В., Микитаев М.А. Фрактальная физика синтеза полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 341 с.
3. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В. и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2001. Т.43. №4. С. 698-706.
4. Веролайнен Н.В. Адсорбционное взаимодействие в системе лестосил-карбонильное железо-ПАВ: Дис. канд. хим. наук. Тверь. 2004. 20 с.
5. Neelova O.V., Panova T.A., Koblova L.B. et al. //Polymer Science, Series D. 2019. P. 345-350.
6. Butt, H.J. Cappella B, Kappl M. // Surface Science Reports. 2005. V. 59. P. 1-152.
7. Kuznetsova Yu.V., Verolainen N.V., Verolainen V.A., Shamarina K.A. Determination of Local Young's Modulus Values on the Polymer Surface by Contact Force Spectroscopy // Russian Journal of Applied Chemistry. 2023. V.96. P.602-606.
8. Ахметова А. И., Дубровин Е. В., Яминский И. В. Силовые кривые в сканирующей зондовой микроскопии //наноиндустрия Учредители: АО" Рекламно-издательский центр" Техносфера". 2025. Т. 18. № 3-4. С. 204-210.
9. 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).
10. Кузнецова Ю.В. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып.13. С. 243-249
11. Макроязык «Nova Power Script». Справочное руководство. – М.: ЗАО «Нанотехнология-МДТ», 2008. –86 с.
12. Кочеткова А. С. И др. Влияние химического модифицирования поверхности наполнителя на структуру и проницаемость композитной пленки на основе поливинилхлорида //Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. №1. С. 115-123.
13. Юламанова Н. С., Корнилов В. М. Исследование микротвердости полимерных пленок методом атомно-силовой микроскопии

//теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. 2021. С. 116-117.

Об авторах:

КУЗНЕЦОВА Юлия Васильевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры экономической теории Института экономики и управления ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170021, г. Тверь, ул. 2-я Грибоедова, д. 22), e-mail: Kuznetsova.YV@tversu.ru, SPIN-код: 4878-2398.

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35,); e-mail: Verolaynen.NV@tversu.ru SPIN-код: 6721-9228.

ТЕМНИКОВА Светлана Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35,); e-mail: Temnikova.SA@tversu.ru, SPIN-код: 3023-9246.

КАЛАНИКОВА Анна Олеговна – магистрант 1 года обучения направления 04.04.01 Химия кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170002, г. Тверь, Садовый пер., д.35,), e-mail: annalivian@yandex.ru.

Obtaining local values of Young's modulus on the surface of polyvinyl chloride the method of contact force spectroscopy

**Yu. V. Kuznetsova, N. V. Verolainen,
S.A. Temnikova, A.O. Kalashnikova**

Tver State University, Tver

Using the contact force spectroscopy method on the Solver P47 scanning probe microscope, local values of the Young's modulus were found on the surface of the obtained polyvinyl chloride films with different percentages of the plasticizer adipic acid ester and OS-20.

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

Дата поступления в редакцию: 03.03.2026.

Дата принятия в печать: 10.03.2026.