

07,12

# Атомно-силовая микроскопия супрамолекулярной организации и прочностных свойств ультратонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров

© И.А. Няпшаев<sup>1</sup>, А.В. Анкудинов<sup>1,2</sup>, А.П. Возняковский<sup>3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,

Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева,

Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alexander.ankudinov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 февраля 2011 г.)

Методами атомно-силовой микроскопии изучены ультратонкие пленки полисилоксановых блок-сополимеров и их композитов с модифицирующей добавкой фуллерена  $C_{60}$ . Независимо от концентрации добавки в поверхностном рельефе пленок выявлена упорядоченная структура с периодом около 35 нм, которая связана с наличием в блок-сополимере пространственной сетки доменов жесткого блока лестничного фенилсилсеквиоксана. Путем индентирования поверхностных слоев пленок определены их механические свойства. Достоверные количественные измерения проведены специально изготовленными сферическими инденторами калиброванного субмикронного радиуса кривизны. Полученные значения прочностных параметров коррелируют с данными стандартных физико-механических испытаний толстых пленок. Обнаружено, что добавка фуллерена  $C_{60}$  на уровне 0.01% существенно повышает упругость поверхностных слоев блок-сополимера.

Работа поддержана грантами РФФИ № 09-01-00623-а, научной школы РФНШ-3306.2010.2, CARL ZEISS, а также проектом „Умник“.

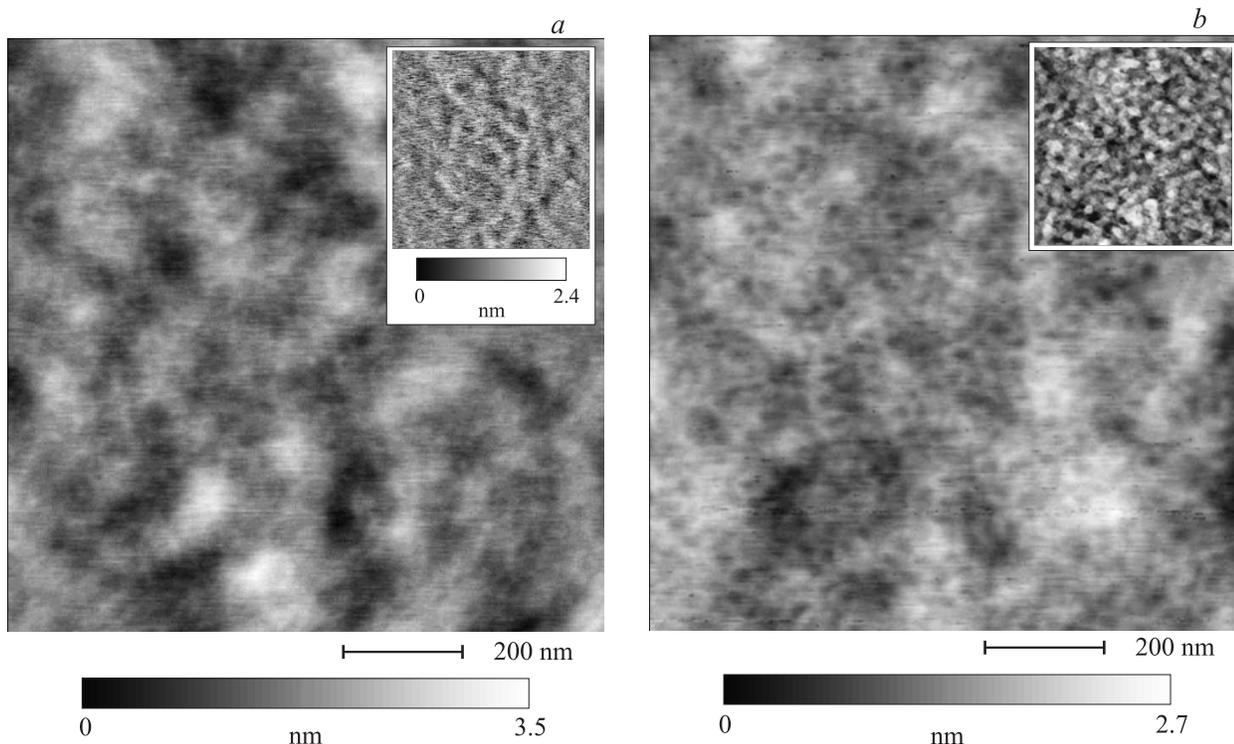
## 1. Введение

Полиблочные полисилоксановые сополимеры состава  $(A_n B_m)_x$ , состоящие из жестких блоков с высокой температурой стеклования ( $A$ ) и гибких блоков с низкой температурой стеклования ( $B$ ), вызывают интерес как материал для формирования тонких и ультратонких пленок. Такие пленки могут использоваться в качестве защитных покрытий, весьма перспективным считается их применение в мембранной технологии [1,2]. В общем случае супрамолекулярная организация пленок обуславливается целым рядом факторов: молярным соотношением  $n/m$  и молекулярными параметрами сомономеров; термодинамическим качеством растворителя, из которого формируются пленки; скоростью удаления растворителя; температурной предисторией пленок. Определяющим фактором является термодинамическая несовместимость жесткого и гибкого блоков, препятствующая полному разделению фаз и приводящая к образованию наногетерогенной структуры [3,4]. Поскольку основным носителем ценных для практического использования свойств блок-сополимеров является гибкий блок, синтез проводят таким образом, чтобы дисперсионная среда формировалась именно этим блоком. Образующиеся в таких условиях домены жесткого блока создают межфазные слои [5,6]. Совместное действие перечисленных выше факторов приводит к тому, что свойства полиблочных сополимеров могут существенно отличаться от

простой суммы индивидуальных физико-химических и физико-механических свойств гомополимеров.

Методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) оказываются источником ценной информации для понимания структуры и свойств сополимеров [7–9]. В особенности это относится к ультратонким пленкам с толщиной, сопоставимой с размерами доменов, когда применение стандартных методик определения прочностных параметров становится практически неосуществимым. Размер доменов в сополимере существенно больше латерального разрешения АСМ и составляет десятки нанометров, что позволяет в обычных условиях изучать различные варианты упаковки доменов на поверхности [8]. При диагностике локальных механических свойств используется метод индентирования [9]. Достоверность определяемых прочностных параметров, однако, существенным образом зависит от информации о форме самого кончика АСМ-зонда, с помощью которого выполняется индентация.

В настоящей работе АСМ применена для исследования структурных и прочностных свойств ультратонких пленок полиблочного сополимера лестничного фенилсилсеквиоксана (ЛФС) и полидиметилсилоксана (ПДМС). Следует отметить, что физико-химические и прочностные параметры ультратонких полимерных пленок могут значительно отличаться от свойств полимера в блочном состоянии. Данные по изучению сополимера ЛФС–ПДМС представлены в работах [10–13]. Теория дисперсно-упрочненных материалов предсказывает, что



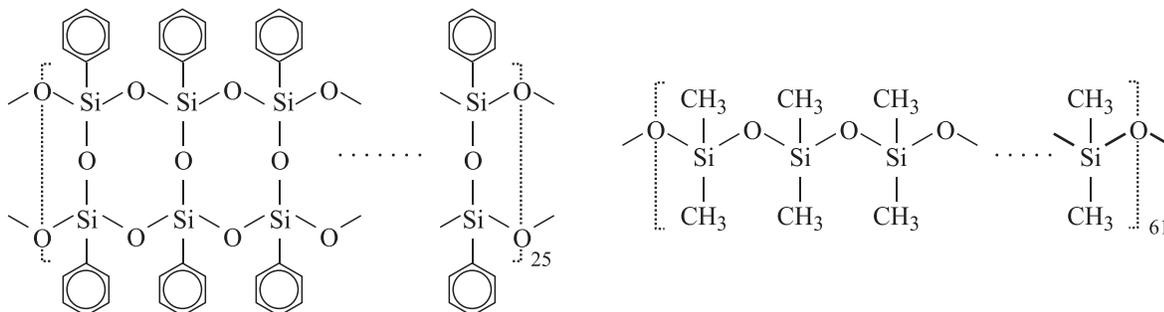
**Рис. 1.** Полуконтактные АСМ-изображения рельефа поверхностей. *a* — образец № 1, *b* — образец № 3+. На вставке к части *a* приведена АСМ-топография образца № 1, измеренная с более высоким планарным разрешением. На вставке к части *b* показан фрагмент ПЭМ-микрофотографии образца № 1. Масштаб на АСМ-изображениях *a* и *b* тот же, что на вставках. Параметры АСМ-визуализации: *a* и *b* — зонд NSG03,  $A_0 = 45$  nm,  $A = 34$  nm,  $Q = 104$ , частота свободного резонанса  $\nu_0 = 72.55$  kHz,  $k_C = 1.02$  N/m,  $\langle F_{ts} \rangle = 147$  pN; вставка на части *a* — зонд NSG01,  $A_0 = 64$  nm,  $A = 63$  nm,  $Q = 283$ ,  $\nu_0 = 126.62$  kHz,  $k_C = 4.58$  N/m,  $\langle F_{ts} \rangle = 91$  pN. Среднеквадратичная шероховатость АСМ-изображения, nm: *a* — 0.41, *b* — 0.32.

прочностные параметры материала можно улучшить при введении в объем полимера модифицирующих добавок наноструктурированных веществ [14].

Цель работы состояла в разработке надежного количественного подхода применения АСМ для исследования структурных и прочностных параметров ультратонких полимерных пленок, а также влияния на эти параметры модифицирующих добавок  $C_{60}$ .

## 2. Образцы и методы

Исследовался полиблочный полисилоксановый сополимер ЛФС–ПДМС, выпускаемый ВНИИСК им. Лебедева, состав которого соответствовал формуле



Используя для длины Si–O-связи и угла Si–O–Si-мостика параметры, например, кварца, 0.161 nm и 144°, можно оценить максимальные размеры жесткого (ЛФС) и гибкого (ПДМС) блоков примерно в 7 и 18 nm соответственно. Образцы для исследований приготавливались следующим образом: 1 g ЛФС–ПДМС с разным количеством модификатора  $C_{60}$  разбавлялся в 5.5 g толуола; для химической сшивки в приготовленный раствор добавлялось 0.33 g сшивающего агента (торговая марка „Винилоксим“). Раствор распылялся аэрографом на твердую очищенную от органических загрязнений кремниевую подложку. Такое формирование пленок хорошо моделирует реальный процесс формирования пленок полимера. После высыхания растворителя характерный размер распыленных капель составлял десятки  $\mu\text{m}$ .

Таблица 1.

Номер образца	Содержание $C_{60}$ в ЛФС–ПДМС, wt. %	Наличие „Винилоксима“
1	0.000	Нет
1+	0.000	Да
2+	0.001	«
3+	0.010	«

Изучались четыре образца, описание которых приведено в табл. 1.

АСМ-исследования проводились с помощью сканирующей зондовой лаборатории Интегра Аура производства НТМДТ (Москва). Рельеф образцов измерялся в полуконтактном резонансном режиме, когда осциллирующий зонд периодически постукивает по поверхности. Использовались промышленные кантилеверы NSG03 и NSG11, которые могли существенно различаться по коэффициенту жесткости и добротности резонанса. В качестве параметра, позволяющего систематизировать данные, принималась средняя за период сила постукивания  $\langle F_{ts} \rangle$ . Она вычислялась с учетом того, что время упругого контакта много меньше периода осцилляций, по выражению, следующему из теории работы [15]  $\langle F_{ts} \rangle = k_C(2Q)^{-1} \sqrt{A_0^2 - A^2}$ , где  $A_0$  и  $A$  — свободная и соответственно рабочая амплитуды осцилляций,  $Q$  — добротность свободного резонанса,  $k_C$  — жесткость кантилевера, значение которой уточнялось экспериментально по алгоритму Садера [16]. АСМ-изображения особенностей поверхностного рельефа образца сравнивались с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученными на пленках с предварительным химическим контрастированием доменов жесткого блока ЛФС [17].

Индентационные тесты проводились с помощью кантилеверов NSG11, к кончику пирамидальной иглы которых ранее описанным способом [18] приклеивались коллоидные сферические  $SiO_2$  гранулы калиброванного радиуса кривизны. Площадь индентационных отпечатков в АСМ-изображениях определялась с помощью программы SPM Image Magic [19] или в модуле Grain Analysis штатной программы Nova управления Интегра Аура [20]. Модуль использовался в режиме измерения пор, а величина порога настраивалась на уровень невозмущенной индентацией поверхности. Нагрузочно-разгрузочные кривые сила–деформация получались путем стандартного преобразования [21,22] измеряемых зависимостей отклонения кантилевера от перемещения мягкого полимерного образца с учетом калибровочных кривых на твердой кремниевой подложке.

### 3. Результаты и их обсуждение

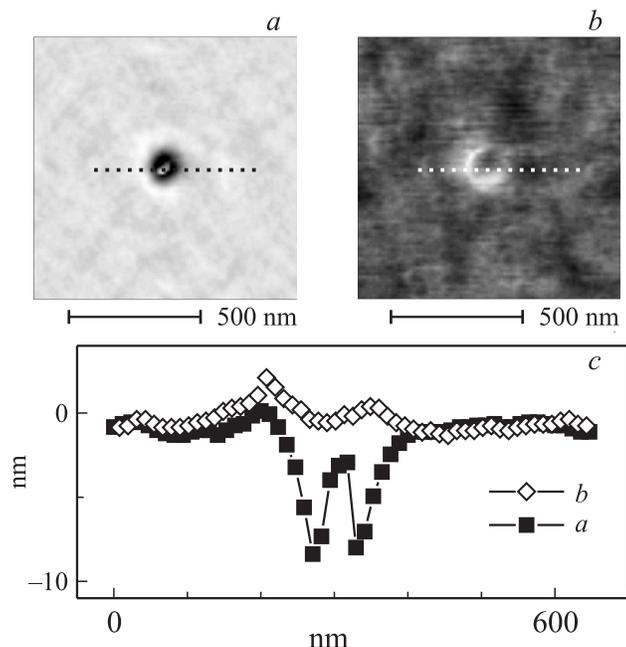
Морфология измеряемого в АСМ рельефа поверхности образцов была чувствительная к наличию сшивающего агента в их составе. На рис. 1 показаны

два АСМ-изображения, зарегистрированные с помощью одного и того же зонда на поверхности образца № 1 без сшивающего агента и образца № 3+, содержащего сшивающий агент. На обоих изображениях хорошо видны элементы супрамолекулярной структуры полимера с плавно меняющимся рельефом и характерным размером элемента структуры около 100 nm. На изображении рис. 1, *b* дополнительно четко проявляются также и элементы ячеистой структуры со средним периодом около 35 nm.

Как известно [23], истинный рельеф тем меньше искажен в АСМ-изображении, чем острее зонд. Однако причина лучшего разрешения мелких деталей на поверхности образца № 3+ не в использовании более острого зонда, поскольку сначала исследовался образец № 1, (рис.1, *a*), а затем образец № 3+ (рис. 1, *b*), и в более поздний момент зонд, скорее наоборот, мог затупиться. АСМ-изображения на рис. 1 были получены при средней силе взаимодействия около 100 pN. Сосредоточение этой силы на кончике зонда, паспортный радиус кривизны которого составляет менее 10 nm, может создать в материале напряжение более одного МПа, что сопоставимо с макроскопическим модулем Юнга сополимера ЛФС–ПДМС [14]. При таком уровне воздействия зонд АСМ деформирует поверхность сополимера.

Образец № 1 (без сшивающего агента) был исследован также в ПЭМ (вставка на рис. 1, *b*). Более темные места в ПЭМ-изображении, согласно способу контрастирования [17], соотносятся с агрегатами жестких блоков сополимера. Среднее расстояние между доменами жестких блоков (между неоднородностями в ПЭМ-изображении) согласуется с характерным периодом ячеистой структуры в АСМ-изображении образца № 3+. Как правило, при АСМ-исследовании образца № 1 хорошо выявлялись только более грубые ( $\approx 100$  nm) изменения в рельефе. На вставке к рис. 1 *a*, однако, показан удачный вариант визуализации тонких (примерно 30–50 nm) структур. Можно предположить, что в данном случае кончик зонда оказался более затупленным, чем обычно. что уменьшило возмущение поверхности сканированием. Элементы структуры с периодом приблизительно 35 nm уверенно детектировались также и в поверхностном рельефе образцов № 1+ и 2+. Увеличение средней силы взаимодействия выше порога примерно в 1 nN приводило, однако, к размытию регистрируемого АСМ-изображения и исчезновению в нем тонкой ячеистой структуры. Учитывая разницу в поверхностной энергии жесткого и гибкого блоков, можно предположить, что домены жесткого блока соответствуют возвышенностям в АСМ-изображениях [8,24]. Тогда сглаживание рельефа изображения при увеличении силы можно связать с внедрением жестких доменов в более мягкую дисперсионную среду, сформированную гибким блоком сополимера.

Таким образом, полуконтактное АСМ-исследование рельефа сополимера возмущает его поверхность, и в измеряемых топографиях поверхности разных образцов



**Рис. 2.** Наноиндентационные испытания образцов стандартным зондом. *a, b* — полуконтактные АСМ-изображения участков поверхности образцов № 2+ и 3+ соответственно после индентирования с максимальной силой около 150 нН в обоих случаях; *c* — профили рельефа в области индентационных отпечатков вдоль соответствующих линий на частях *a* и *b*. Параметры зонда, использованного при визуализации и индентировании: NSG01,  $k_C = 4.0$  N/m, радиус закругления кончика 110 нм.

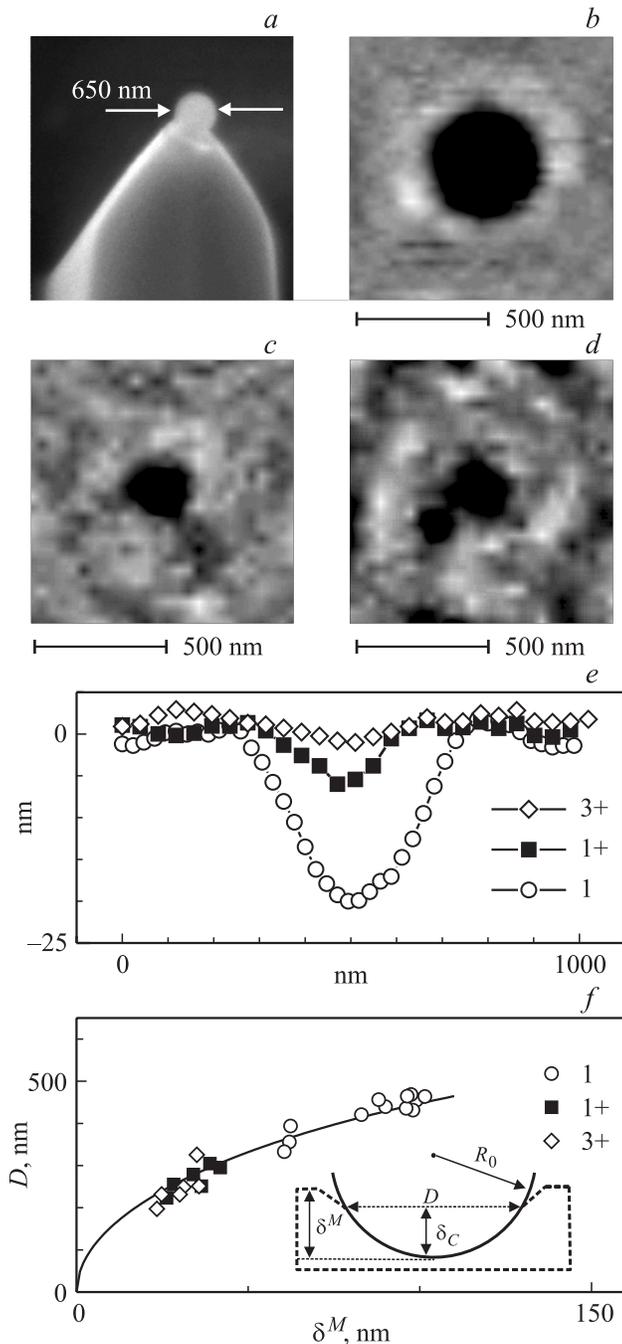
проявляются также прочностные свойства образца. Для воспроизводимого наблюдения в АСМ элементов структуры толщиной 35 нм требовалось, чтобы средняя сила не превышала некоторого порога. Уровень порога для образцов без сшивающего агента оказывался примерно на порядок ниже, чем в противном случае. Введение сшивающего агента в объем полимера не сказывается заметным образом на супрамолекулярной организации блок-сополимера. Рост прочностных параметров пленок можно связать с синергическим взаимодействием химической сетки (межмолекулярные агрегаты), дополнительно сформированной сшивающим агентом, и физической сетки агрегатов жесткого блока.

С помощью стандартного АСМ-зонда были проведены индентационные испытания образцов. Отпечатки, оставшиеся на поверхности образцов № 2+ и 3+ после индентирования на глубину  $\delta^M \approx 70$  нм, показаны на рис. 2, *a* и *b* (см. также профили на рис. 2, *c*). Наблюдается существенная разница в глубине сформировавшихся отпечатков при приблизительно одинаковых размерах в плоскости. В образце № 3+, содержащем 0.01% фуллерена, глубина отпечатка, характеризующая остаточную неупругую деформацию сополимера,  $\delta^R \approx 0$ . А в образце 2+, содержащем 0.001% фуллерена,  $\delta^R \approx 10$  нм. Следует отметить, что улучшение упругости поверхностных слоев образца № 3+ по сравнению с образцами № 1+

и 2+ уверенно регистрировалось при использовании намеренно затупленных зондов. В частности, результаты рис. 2 были получены с помощью зонда с радиусом закругления кончика около 110 нм. (Кривизна кончика определялась после испытаний с помощью решетки TGT1, см. описание процедуры, например, в работе [25]). Размеры отпечатков в плоскости, как уже было отмечено выше, слабо зависели от вариаций состава блок-сополимера, и в основном определялись значением  $\delta^M$ . Профиль на рис. 2, *c* показывает, что диаметр отпечатка на рис. 2, *a* составляет около 200 нм. Сечением сферы радиусом 110 нм на высоте 70 нм будет окружность с приблизительно теми же двумястами нанометрами в диаметре. Это совпадение не случайно и указывает на простой сценарий формирования отпечатка при индентировании сополимера ЛФС–ПДМС: твердый АСМ-зонд погружается в мягкий образец и практически не деформирует его вне области контакта. Такой сценарий следует также учитывать при определении механических параметров материала по нагрузочно-разгрузочным кривым, измеряемым во время индентации. Точная форма кончика стандартного зонда непосредственно во время выполнения индентационных тестов, однако неизвестна, что затрудняет количественный анализ.

Данные для количественного анализа были получены специально изготовленными зондами с калиброванным субмикронным радиусом кривизны. На рис. 3, *a* показана фотография кончика зонда с коллоидной сферической гранулой SiO<sub>2</sub>, закрепленной на нем с помощью фотоотверждаемого клея [18]. При АСМ-индентации такой зонд формировал на поверхностях различных образцов отпечатки почти круглой формы диаметром несколько сотен нанометров (рис. 3, *b–d*). Измеряемая после индентации глубина отпечатков  $\delta^R$  была примерно на порядок величины меньше глубины индентации  $\delta^M$ , что указывает на существенную релаксацию слоев сополимера. У образца № 3+ наблюдалась наименьшая  $\delta^R$ , т.е. почти полная релаксация (см. профили всех трех отпечатков на рис. 3, *e*). Глубина отпечатка на образце № 3+ сравнима с амплитудой неровностей окружающей поверхности сополимера, что важно учитывать при сопоставлении изображений отпечатков, сформированных при почти одинаковых нагрузках на образцах № 3+ и 1+ (рис. 3, *d* и *c*).

Рассмотрим инструментальный вклад формы зонда [23] в АСМ-изображения. Радиус кончика специальных зондов составляет 325 нм (рис. 3, *a*), что примерно на порядок меньше радиуса кривизны отпечатков. Например, диаметр отпечатка на рис. 3, *b* составляет около 450 нм, а его глубина (рис. 3, *e*) около 20 нм. Рельеф изображения в области отпечатка можно аппроксимировать сферой с радиусом кривизны  $R_I \approx 1266$  нм, что в несколько раз превышает радиус кривизны зонда. Для отпечатков меньшей глубины соотношение между радиусами еще более возрастает. Таким образом, инструментальный вклад слаб, а размеры отпечатков в АСМ-изображениях близки к достоверным.



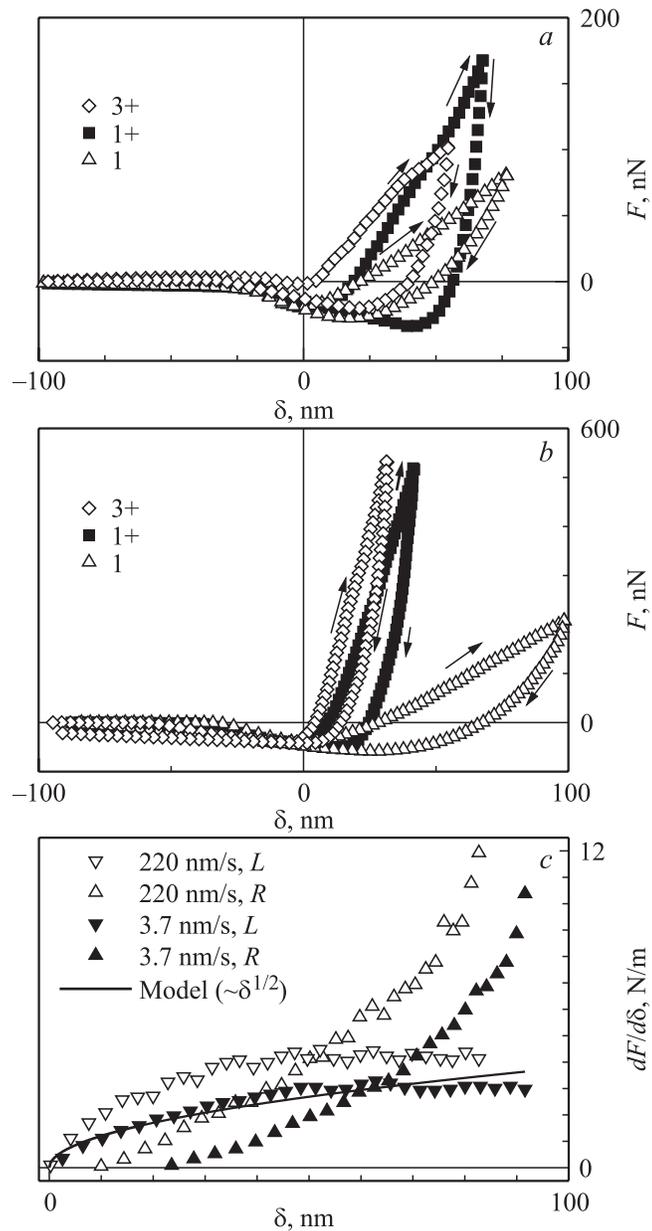
**Рис. 3.** Наноиндентационные испытания образцов специальным зондом. СЭМ-изображение зонда (*a*) и полуконтактные АСМ-изображения участков поверхности образцов № 1, 1+, 3+ после индентирования с максимальной силой (деформацией): 265 нН (99 нм) (*b*), 560 нН (42 нм) (*c*), 570 нН (32 нм) (*d*) соответственно. *e* — горизонтальные сечения в области индентационных отпечатков. Параметры зонда, использованного при визуализации и индентировании: NSG01,  $k_C = 5.9$  Н/м, калиброванный радиус кривизны кончика  $R_0 = 325$  нм. *f* — зависимость среднего диаметра  $D$  отпечатка от полной деформации  $\delta^M$  образца для различных образцов (символы), сплошная линия — кривая  $D = 2\sqrt{2R_0 \cdot (\chi\delta^M) - (\chi\delta^M)^2}$ , оптимально описывающая экспериментальные данные при значении параметра аппроксимации  $\chi = \delta_C/\delta^M = 0.91$ ,  $\delta_C$  — глубина контакта (см. обозначения на вставке к части (*f*)).

В наших экспериментах был использован простейший вариант индентирования, не компенсирующий проскальзывание зонда в плоскости образца. Дело в том, что кантилевер с зондом устанавливается в держателе не горизонтально, а под некоторым углом, который в приборе Интегра Аура составляет около  $20^\circ$ . При вертикальном перемещении образца, например на 100 нм, это ведет к неконтролируемому горизонтальному движению зонда на расстояние около 30 нм ( $\approx 100 \times \text{tg}(20^\circ)$ ). Эффект может приводить к небольшой вытянутости отпечатков (эллиптичности), оставленных сферическим индентором. Отпечаток диаметром примерно 450 нм на рис. 3, *b* образовался после индентации образца на глубину  $\delta^M \cong 100$  нм. Ожидаемая из-за эффекта вытянутость отпечатка составила примерно 7% ( $100\% \times 30/450$ ). Однако утверждать, что на рис. 3, *b* такая вытянутость достоверно наблюдается, нет оснований. Например, темная по контрасту область отпечатка на рис. 3, *b* окружена светлым бруствером, возвышающимся примерно на 3 нм над не затронутой индентацией поверхностью. Бруствер, а также исходные неровности рельефа блок-сополимера обуславливают ошибку в измерениях формы отпечатка. Поскольку результат эффекта мал, в дальнейших оценках мы не учитываем возможную вытянутость отпечатков.

Размеры отпечатков от специального зонда плавно зависели от глубины индентации. Предполагая погружение сферы радиуса  $R_0$  в материал на глубину контакта  $\delta_C$ , можно вычислить диаметр контакта как длину хорды, которая выражается через высоту соответствующего сегмента  $\delta_C$  в окружности радиуса  $R_0$ :  $D = 2\sqrt{2R_0 \cdot \delta_C - \delta_C^2}$ . В двадцати четырех индентационных тестах на трех образцах были определены средние диаметры отпечатков  $D$  и соответствующие им значения глубины деформации образца  $\delta^M$ . Полученные данные (рис. 3, *d*) были методом наименьших квадратов аппроксимированы плавной кривой  $D = 2\sqrt{2R_0 \cdot (\chi\delta^M) - (\chi\delta^M)^2}$ , в которой  $2R_0 = 650$  нм, а параметр аппроксимации  $\chi = \delta_C/\delta^M = 0.91$ . Близость к единице единственного варьируемого параметра служит важным аргументом в пользу малости деформации образца вне области индентационного контакта и подтверждает предложенный ранее при обсуждении данных рис. 2 сценарий формирования отпечатка.

При индентировании образцов специальными зондами измерения зависимостей силы от деформации давали хорошо воспроизводимые и плавные нагрузочно-разгрузочные кривые. Для сравнения результаты, полученные стандартным острым зондом, показаны на рис. 4, *a*. На представленных кривых обнаруживаются изломы, появление которых можно связать с немонотонными изменениями формы острия зонда с удалением от кончика. Кривые на рис. 4, *a* демонстрируют сильный гистерезис. Ширина гистерезиса характеризует уровень остаточной неупругой деформации, который оказывается приблизительно одинаково высоким для всех образцов. Принципиально другая картина наблюдается в поведении плавных, без изломов нагрузочно-разгрузочных

кривых на рис. 4, *b*, измеренных специальным зондом сферической формы: максимальный гистерезис у образца № 1, минимальный у образца № 3+. Более того, в отличие от данных на рис. 4, *a* крутизна зависимостей



**Рис. 4.** Измерения нагрузочно-разгрузочных кривых. *a, b* — зависимости силы  $F$  от деформации  $\delta$  образцов № 1, 1+, 3+, полученные с помощью стандартного и специального зондов соответственно. Стрелки, указывающие вверх, идут вдоль нагрузочных кривых, а направленные вниз — вдоль разгрузочных. *c* — изменения нагрузочной ( $L$ ) и разгрузочной ( $R$ ) жесткости образца № 1 при разных скоростях индентирования. Значения жесткости  $dF/d\delta$  получены путем численного дифференцирования кривых  $F(\delta)$ . Сплошная подгоночная кривая ( $\sim \delta^{1/2}$ ) аппроксимирует нижнюю зависимость нагрузочной жесткости. Нуль на оси абсцисс совпадает либо с минимумами нагрузочных силовых кривых (*a, b*), либо с нулем нагрузочной жесткости (*c*).

(жесткость) на рис. 4, *b* меняется вполне закономерным образом: возрастает примерно на порядок величины при добавлении в блок-сополимер сшивающего агента.

На рис. 4, *c* показаны зависимости жесткости от деформации, определенные по нагрузочно-разгрузочным кривым, измеренным на образце № 1. Жесткость растет при увеличении нагрузки по сублинейному, близкому к корневому степенному закону, а убывает при снятии нагрузки сверхлинейным образом. Максимальная нагрузочная жесткость в несколько раз меньше максимальной разгрузочной. Такая разница в амплитуде значений и форме нагрузочной и разгрузочной кривых жесткости отражает пластичное поведение блок-сополимера в ходе индентации. Пластическая деформация постепенно накапливается с ростом нагрузки и как минимум (если пренебречь эффектами ползучести полимера) не меняется при снятии нагрузки. Поэтому при разгрузке жесткость спадает в нуль на более коротком отрезке изменений деформации. Важно заметить здесь, что при полностью пластической реакции на приложение нагрузки разгрузочная жесткость, определяемая как тангенс угла наклона разгрузочных силовых кривых, будет казаться бесконечно большой, ведь сила взаимодействия моментально исчезает. В принципе пластичность в совокупности с ползучестью материала могут приводить даже к кажущимся отрицательным разгрузочным жесткостям [26–28]. В действительности же на полностью пластичном материале разгрузочная жесткость равна нулю. Кроме пластичности в форму кривых вносит вклад также и вязкость полимера. Например, верхняя нагрузочная кривая на рис. 4, *c* измерена при большей скорости деформации и демонстрирует большие значения жесткости на меньшем диапазоне деформаций, чем нижняя нагрузочная кривая, измеренная на меньшей скорости. Увеличение нагрузочной жесткости при быстрой деформации можно связать с ростом силы вязкого трения, пропорциональной скорости движения зонда в полимере. Наконец отметим, что сила между зондом и образцом (рис. 4, *a* и *b*) принимает отрицательные значения, соответствующие притяжению. В связи с этим существует неоднозначность в определении точки нулевой деформации. На рис. 4 эта точка совпадает с минимумами в нагрузочных силовых кривых или, что равнозначно, с нулем в нагрузочной жесткости. В итоге в анализе формы индентационных кривых следует учитывать: вязкость, пластичность и ползучесть сополимера, а также особенности адгезивного взаимодействия (капиллярного или, например, электростатического), подробное рассмотрение соответствующих эффектов и моделей есть в работах [29–31].

С учетом сделанных выше замечаний точное количественное моделирование экспериментальных кривых представляется довольно сложным. Было замечено, тем не менее, что для всех изученных образцов поведение нагрузочной жесткости удовлетворительно описывается простой корневой зависимостью, соответствующей приближению Дерягина–Мюллера–Топорова теории Герца

**Таблица 2.** Прочностные параметры образцов, определенные с помощью АСМ

Номер образца	Модуль Юнга сжатия $E^*$ , МПа	Твердость по Бриннелю $H^{**}$ , МПа	Относительная остаточная неупругая деформация $\Delta^{***}$ , %
1	$11 \pm 2$	$1.4 \pm 0.3$	$12 \pm 4$
1+	$106 \pm 31$	$6.4 \pm 1.7$	$17 \pm 3$
3+	$116 \pm 16$	$9.5 \pm 3.6$	$6 \pm 6$

\* Для определения модуля Юнга экспериментальные значения коэффициента нагрузочной жесткости  $k(\delta)^{\text{exp}} = dF/d\delta$  (рис. 4, с) аппроксимировались модельной зависимостью  $k(\delta)^{\text{mod}} = \frac{3E}{2(1-\nu^2)}\sqrt{\delta} \times R_0$  [29].

Коэффициент Пуассона брался  $\nu = 0.5$ ,  $R_0 = 325$  нм.

\*\*  $H = F_{\text{max}}/S$ , где  $S$  — площадь отпечатка, а в  $F_{\text{max}}$  учитывалась также сила адгезии, которая определялась по разгрузочным кривым.

\*\*\*  $\Delta = 100\% \cdot \delta^R / \delta^M$ .

упругого контакта двух сферических тел [29] (см. подгочную кривую на рис. 4, с). Такое согласие послужило основанием для вычислений значений  $E$ , модуля Юнга сжатия поверхностных слоев блок-сополимера (табл. 2). Количественные оценки механических свойств образцов были получены и без учета формы индентационных кривых. По измеряемой площади отпечатков  $S$ , которая считалась равной площади контакта индентора с образцом, и максимальной величине нагрузки  $F_{\text{max}}$  были определены значения  $H$ , твердости по Бриннелю для сферического индентора,  $H = F_{\text{max}}/S$  [29]. В изученных образцах твердость  $H$  находится на уровне нескольких МПа (табл. 2) и по величине близка к значениям прочности макроскопических пленок сополимера на разрыв [14].

Согласно данным табл. 2, наилучшие механические параметры обнаруживаются у образца № 3+. Хотя твердость и модуль Юнга образцов № 1+ и 3+ сопоставимы, поверхностные слои образца № 3+ (блок-сополимер с добавкой 0.01%  $C_{60}$ ) оказываются более упругими. Механизм улучшения упругодеформационных свойств полимера пока не представляется до конца ясным. Можно предположить, например, координационную роль фуллерена, приводящую к дополнительной агрегации жестких блоков.

Для простоты оценки будем считать 0.01% раствор  $C_{60}$  в блок-сополимере истинно молекулярным. Учитывая плотность материала  $1.05 \text{ g/cm}^3$ , вычислим концентрацию  $C_{60}$ :  $n = N_A \cdot m / \mu_{C_{60}} = 66 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$ . Определим среднее межмолекулярное расстояние  $a_{0.01} = n^{-1/3} \cong 25 \text{ nm}$ . Аналогично для 0.001% раствора  $C_{60}$  в блок-сополимере (образец № 2+:  $a_{0.001} \cong 54 \text{ nm}$ ). Получается следующее соотношение между средним межмолекулярным расстоянием и размерами ячейки сетки доменов жестких блоков:  $a_{0.01} \leq 35 \leq a_{0.001}$ . В образце № 3+ на каждую ячейку приходится примерно три молекулы  $C_{60}$ . А в образце № 2+ обратная ситуация: одна молекула — примерно на четыре ячейки. Поскольку эксперимент демонстрирует, что именно при переходе от образца

№ 2+ к образцу № 3+ наблюдается существенное изменение упругодеформационных свойств, отмеченное соотношение может, действительно, указывать на качественное изменение роли  $C_{60}$  в упрочнении молекулярных связей в образце № 3+.

Существуют и альтернативные трактовки супрамолекулярной организации сополимера, модифицированного наноструктурированными веществами. Например, при объяснении похожего эффекта для ЛФС–ПДМС, модифицированного детонационными наноалмазами [14].

## 4. Заключение

Сформулируем основные результаты работы.

1) Для изучения ультратонких пленок полисилоксановых блок-сополимеров использован оригинальный вариант метода АСМ, в котором количественные прочностные характеристики ультратонких пленок полимеров измеряются с помощью специальных калиброванных сферических зондов субмикронного радиуса кривизны.

2) Применение сферических зондов позволило выявить картину процесса индентирования образцов: твердый АСМ-зонд погружается в мягкий блок-сополимер и практически не деформирует его вне контакта.

3) Выявлена пространственная сетка доменов жесткого блока лестничного фенилсилсеквиоксиана с характерным размером ячейки около 35 нм.

4) На характеристики пространственной сетки агрегатов жесткого блока не влияет ни образование дополнительной химической сетки, формируемой сшивающим агентом, ни введение модифицирующих добавок фуллеренов.

5) Обнаружен существенный рост упругопрочностных параметров блок-сополимера при введении в объем полимера дополнительно к сшивающему агенту 0.01% фуллеренов. Проведенные расчеты показали, что такая концентрация обеспечивает внедрение двух-трех молекул  $C_{60}$  в каждый агрегат жестких блоков. Дополнительный механизм усиления может быть связан с „залечиванием“ дефектов структуры агрегатов жестких блоков молекулами фуллеренов.

Авторы благодарят А.О. Голубка, А.А. Феклистова и А.В. Стовпяга (СПбГУ ИТМО), а также В.Г. Голубева и Д.А. Курдюкова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за помощь в изготовлении специальных зондов калиброванного субмикронного радиуса кривизны.

## Список литературы

- [1] S. Dolgoplosk, V. Savchenko, N. Martyakova, E. Aleskovskaya. Papers of 5 Int. Conf. „Silicone in coatings“. Brussel (1996). P. 17.
- [2] Ю.П. Ямпольский, В.М. Сидоренко, В.И. Бондарь, А.В. Тарасов, И.П. Сторожук. Высокомолекуляр. соединения А **18**, 3, 837 (1996).
- [3] Л.З. Роговина, Г.Л. Слонимский. Успехи химии **46**, 10, 1871 (1977).

- [4] А. Ношей, Дж. Мак-Грат. Блок-сополимеры. Мир, М. (1980). 478 с.
- [5] Ю.С. Липатов. Коллоидная химия полимеров. Наук. думка, Киев (1984). 344 с.
- [6] В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин. Физическая химия адгезии полимеров. Химия, М. (1984). 224 с.
- [7] А. Knoll, А. Horvat, K.S. Lyakhova, G. Krausch, G.J.A. Sevink, A.V. Zvelindovsky, R. Magerle. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 035 501 (2002).
- [8] Е.А. Меньшиков. Автореф. канд. дис. МГУ, М. (2009). 26 с.
- [9] M.R. Vanlandingham, J.S. Villarrubia, W.F. Guthrie, G.F. Meyers. *Macromol. Symp.* **167**, 15 (2001).
- [10] Б.З. Волчек, А.В. Пуркина, В.Н. Никитин. *Высокомолекуляр. соединения А* **18**, 6, 1203 (1976).
- [11] Ю.К. Годовский, Е.В. Конохова, Ю.М. Малинский, В.П. Милешкивич, С.Б. Долгополск, Т.К. Щербакова, Л.П. Дорофеенко. *Высокомолекуляр. соединения Б* **27**, 1, 73 (1985).
- [12] В.А. Бернштейн, В.Ю. Левин, Л.М. Егорова, В.М. Егоров, А.А. Жданов, Г.Л. Слонимский, А.Ю. Рябкина, Б.Г. Завин, О.Т. Гриценко. *Высокомолекуляр. соединения А* **29**, 11, 2362 (1987).
- [13] Е.Г. Эренбург, С.Б. Долгополск, Л.М. Терентьева, В.М. Савченко, А.Н. Генкин, Н.А. Петрова. *Высокомолекуляр. соединения Б* **32**, 8, 586 (1991).
- [14] А.П. Возняковский. *ФТТ* **46**, 4, 629 (2004).
- [15] A. San Paulo, R. Garcia. *Phys. Rev. B* **64**, 193 411 (2001).
- [16] J.E. Sader. *J. Appl. Phys.* **84**, 64 (1998).
- [17] А.П. Возняковский, О.А. Возняковская, А.Н. Генкин. Авторское свидетельство № 1386877. СССР (1988).
- [18] А.В. Анкудинов, И.А. Няпшаев, О.В. Сафронова, А.Б. Шубин. Заявка на патент № 2010134186 от 17.08.2010.
- [19] <http://knol.google.com/k/spm-software>.
- [20] <http://www.ntmdt.com/software>.
- [21] J. Domke, M. Radmacher. *Langmuir* **14**, 3320 (1998).
- [22] C.A. Clifford, M.P. Seah. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1915 (2005).
- [23] В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. ИФМ РАН, Н. Новгород (2004). 110 с.
- [24] J.E. Puskas, P. Antony, M.El. Fray, V. Altstadt. *Eur. Polymer J.* **39**, 2041 (2003).
- [25] V. Bhushan, K.J. Kwak, M. Palacio. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 365 207 (2008).
- [26] A.H.W. Ngan, H.T. Wang, B. Tang, K.Y. Sze. *Int. J. Solids Struct.* **42**, 1831 (2005).
- [27] D. Tranchida, S. Piccarolo, J. Loos, A. Alexeev. *Macromolecules* **40**, 1259 (2007).
- [28] D. Passeri, A. Betucci, A. Biagioni, M. Rossi, A. Alippi, E. Tamburri, M. Lucci, I. Davoli, S. Berezina. *Ultramicroscopy* **109**, 1417 (2009).
- [29] Handbook of micro/nanotribology / Ed. B. Bharat. 2nd ed. Boca Raton etc., CRC press (1999). 859 p.
- [30] Y. Sun, B. Akhremitchev, G.C. Walker. *Langmuir* **20**, 5837 (2004).
- [31] D.C. Lin, E.K. Dimitriadis, F. Horkay. *Express Polymer Lett.* **1**, 9, 576 (2007).