

УДК 535.82: 541.183.022

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛПИРИДИНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Т.А. Кузнецова<sup>1</sup>, Нгуйэн Хоанг Иэн<sup>2</sup>, С.А. Чижик<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, П. Бровки, 15, Минск, Беларусь  
E-mail: kuzn06@mail.ru

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, Беларусь  
E-mail: nguenhoanguyen2010@gmail.com

<sup>3</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки, 15, Минск, Беларусь  
E-mail: chizhiksa@mail.by

*Показана возможность управлять структурой пленок полимера поливинилпиридина, полученных методом Ленгмюра – Блоджетт. Управление осуществляется за счет нагрева пленок. Структуру оценивали методом атомно-силовой микроскопии.*

### Введение

Мономолекулярные пленки, полученные с использованием технологии Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ), и нанокompозиты на их основе уже нашли применение в различных устройствах в качестве дифракционных решеток, резистов, газовых сенсоров, рабочих элементов мембран, наноразмерных диэлектрических полимерных покрытий и прослоек и т. д. [1, 2].

Для миниатюрных механизмов микросистемной техники актуальной является идея равномерного распределения нанометровых слоев смазки по поверхности трибосопряжения. На рабочую поверхность предлагается наносить ЛБ пленку поливинилпиридина (ПВП), складки которой будут служить ячейками, удерживающими смазку. Для такого применения важно, чтобы ЛБ пленки ПВП имели контролируемую структуру и управляемую толщину. В последнее время для исследования ЛБ пленок все шире применяется атомно-силовая микроскопия (АСМ) [3, 4].

Для стабилизации структуры мономолекулярных пленок, исключаящей ее дальнейшее самопроизвольное изменение, используют различные методы, например полимеризацию под действием ультрафиолетового излучения [1]. В данном исследовании для стабилизации структуры ЛБ пленок применяется нагрев подложки с пленкой на воздухе.

Цель работы – изучение методом АСМ влияния нагрева на структуру молекулярно-тонких пленок полимера ПВП, сформированных методом ЛБ на кремниевой подложке.

### Методика эксперимента

Для изменения структуры мономолекулярных ЛБ пленок ПВП кремниевые подложки с пленками нагревали с помощью термоплатформы (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Термоплатформа предназначена для нагревания образцов материалов при их исследовании с помощью атомно-силового микроскопа и устанавливается в прибор на столик для образцов. Она позволяет задавать температуру нагрева в диапазоне 30–150 °С. Исследуемый образец располагается на нагревательном элементе термической ячейки (рис. 1).

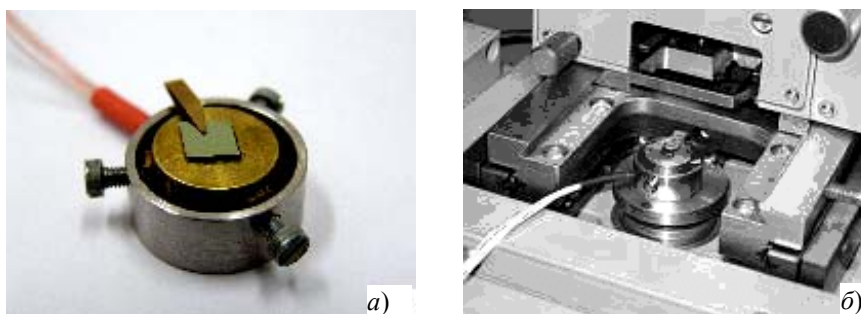


Рис. 1. Термоплатформа к атомно-силовому микроскопу NT-206: нагревательный элемент (а); установка термоплатформы на предметный столик АСМ NT-206 (б)

Исследование изменений структуры ЛБ пленок ПВП проводили непосредственно в двух температурных диапазонах: низком (от 30 до 60 °С) – платформа устанавливалась на столик АСМ NT-206 и нагревание пленок проводили в процессе сканирования, и высоким (от 100 до 140 °С) – платформу снимали со столика микроскопа. Образцы с пленками нагревали при постоянной температуре в течение 30 мин, затем отключали нагрев и остужали пленки до 20 °С и только после этого платформу помещали на столик микроскопа и проводили процесс сканирования.

### Результаты и обсуждение

Для ЛБ пленок ПВП важным параметром является величина поверхностного давления при их формировании, так как она определяет структуру ЛБ пленки ПВП, которую в дальнейшем будут модифицировать нагревом. Правильный выбор структуры исходной пленки – залог успешного результата при ее модификации. Структура ЛБ пленок ПВП, полученных при поверхностном давлении от 4 до 20 мН/м, представлена на рис. 2.

В результате исследований было установлено, что наилучшей структурой при использовании ПВП в виде мембран следует считать ЛБ пленку ПВП, полученную при поверхностном давлении 7 мН/м (рис. 2, б). Давление 4 мН/м формирует монослой без характерных складок слоев, границы которых могут служить ячейками будущих мембран (рис. 2, а). При давлении 11 мН/м в ЛБ пленках образуются фрагменты сплошного слоя в виде слившихся ячеек (рис. 2, в). А при давлении 20 мН/м вся поверхность представляет собой сплошную пленку из соединившихся складок, в которой изредка распределены отдельные углубления (рис. 2, г).

Таким образом, ЛБ пленка, полученная при давлении 7 мН/м, является наилучшим объектом для последующего модифицирования нагреванием, так как она имеет однородный размер ячеек и наиболее тонкие «стенки» складок.

На первоначальном этапе исследований установлено, что нагрев в диапазоне 30–100 °С не вызывает существенной перестройки структуры пленок. Отдельные глобулы, образующиеся на складках ЛБ пленки при температурах 30–60 °С, позволяют изучать начальные стадии механизма структурообразования ЛБ пленок при нагревании, но не оказывают существенного воздействия на структуру всей поверхности. Поскольку цель данной работы – исследование управляемого воздействия на структуру ЛБ пленок, принято решение существенно повысить температурный режим.

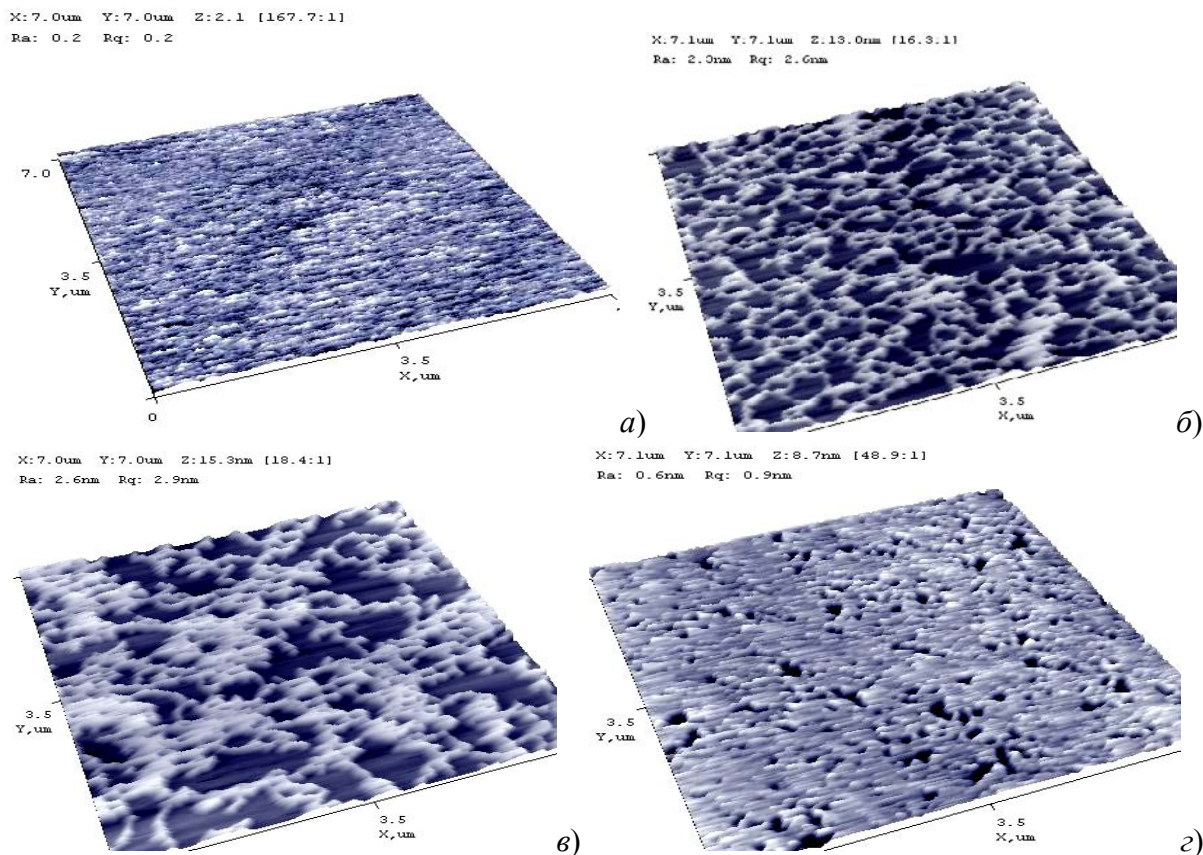


Рис. 2. Исходные 3D АСМ-изображения ЛБ пленок ПВП, полученных при различном поверхностном давлении: 4 мН/м (а); 7 мН/м (б); 11 мН/м (в); 20 мН/м (г). Поле сканирования 7x7 мкм

Применение нагрева до 100 °С также не вызвало видимых изменений в структуре ЛБ пленки ПВП. Однако ЛБ пленка, прошедшая термообработку при 100 °С и погруженная в воду на 24 ч, не обнаружила признаков набухания или каких-либо иных изменений при последующем исследовании ее структуры с использованием АСМ. Отсюда можно сделать вывод о том, что даже без изменений, определяемых АСМ, в структуре ЛБ пленки ПВП ее нагрев до 100 °С дает возможность управлять свойствами пленки.

Наибольший результат воздействия на структуру ЛБ пленок ПВП оказал многократный нагрев. Пятикратный нагрев до 120 °С привел к изменению структуры ЛБ пленок, однако эти изменения оказались незначимыми и привели к уменьшению размера ячеек ЛБ пленки ПВП не более чем на 5–10 % (рис. 3). Более всего эти изменения заметны, если сравнить исходную ЛБ пленку и результат пятого нагрева – размер ячеек уменьшается и становится более однородным.

Наиболее эффективным воздействием, дающим возможность управлять размером ячеек ЛБ пленки ПВП, является многократный нагрев при температуре 140 °С. Наиболее оптимальный размер поля для исследования данных объектов – 4x4 мкм (рис. 4). Нагревание ЛБ пленок приводит к уменьшению рельефа их поверхности. Так, после нагревания до 140 °С шероховатость  $R_a$  для ЛБ пленки ПВП составляет менее 1 нм при шероховатости исходной пленки более 3,5 нм.

Изменения, оказываемые ступенчатым нагревом на структуру ЛБ пленки ПВП, аналогичны воздействию давления при формировании пленки: размер ячеек сокращается, постепенно образуя из складок пленки сплошной слой. При последнем, пятом на-

греве в структуре ЛБ пленки зафиксированы островки третьего слоя пленки. Таким образом, структура ЛБ пленки ПВП становится регулируемо управляемой.

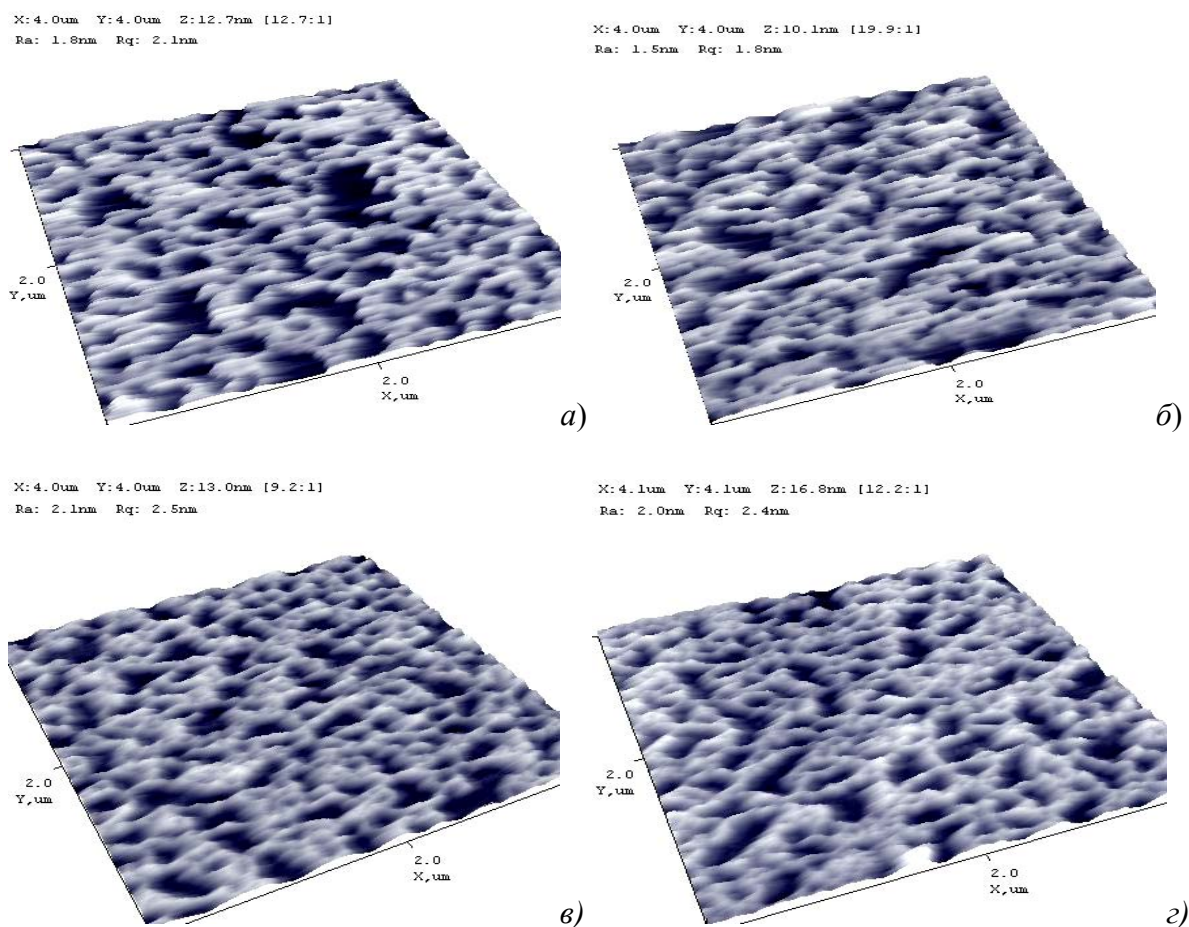


Рис. 3. Структура поверхности ЛБ пленки ПВП после многократного нагрева до 120 °С, поле сканирования 4x4 мкм: исходная структура (а); после однократного нагрева (б); после трехкратного нагрева (в); после пятикратного нагрева (г)

## Заключение

В результате исследований установлено, что наилучшим объектом для последующего модифицирования нагреванием является ЛБ пленка ПВП, полученная при давлении 7 мН/м, из-за однородного размера ячеек и наиболее тонких «стенок» складок.

Нагрев ЛБ пленки ПВП до 100 °С хотя и не приводит к изменениям, выявляемым АСМ, но увеличивает устойчивость пленок к воздействию воды.

Наиболее эффективным воздействием, дающим возможность управлять размером ячеек ЛБ пленки ПВП, является многократный нагрев до температуры 140 °С.

Нагревание ЛБ пленок ПВП приводит к сглаживанию рельефа поверхности.

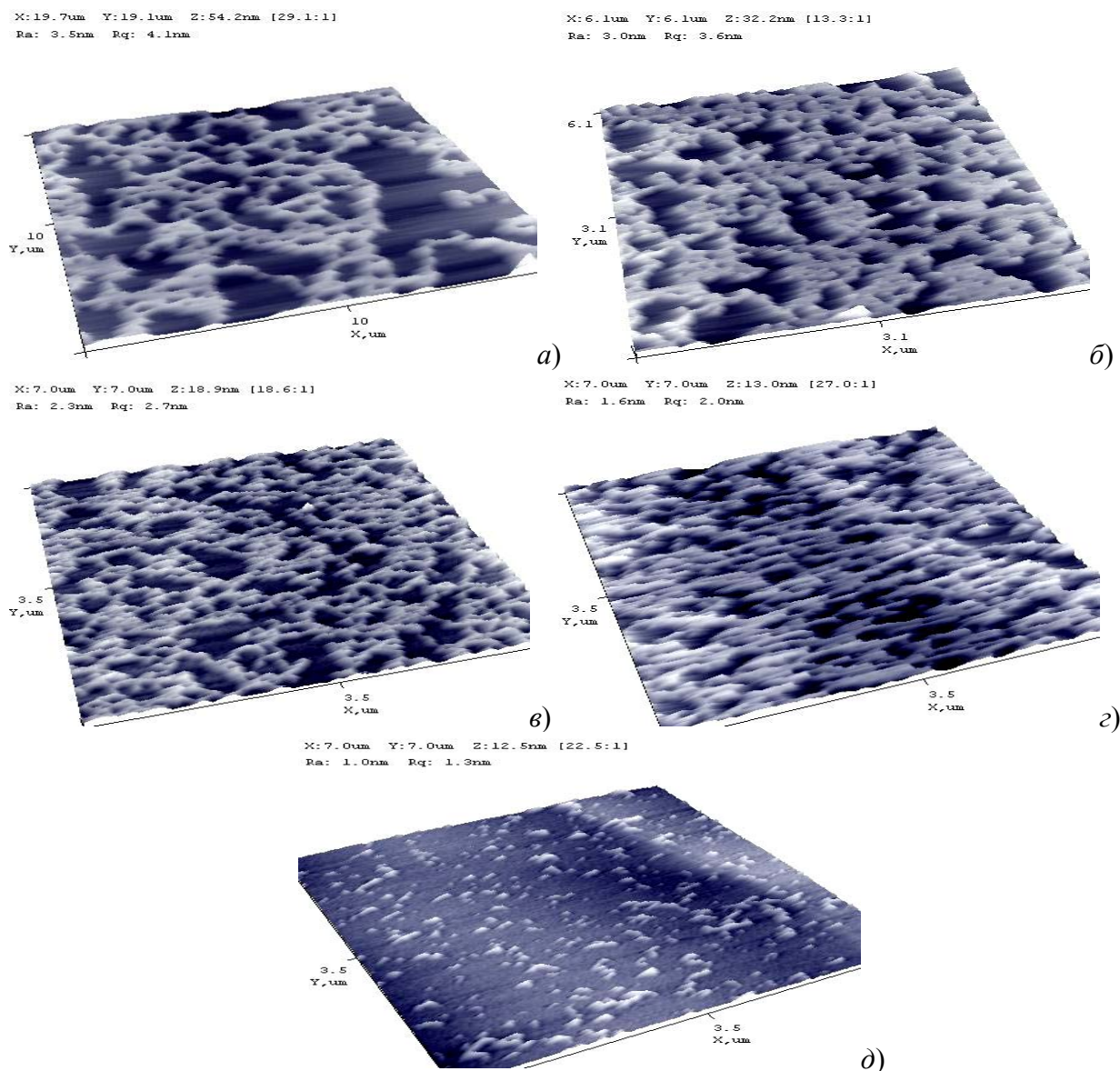


Рис. 4. Структура поверхности ЛБ пленки ПВДФ, поле сканирования 4x4 мкм, после нагрева до 140 °С: первого (а); второго (б); третьего (в); четвертого (г); пятого (д). Различие в цифрах (от 20 до 7 мкм), указывающих на размер поля, связано с двойной заменой пьезотрубки в приборе в процессе исследований

Работа частично финансировалась в рамках ГКПНИ «Тепловые процессы», задание 09.

## Литература

1. Блинов Л.М. Ленгмюровские пленки // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155, № 3. С. 443–480.
2. Клечковская В.В., Фейгин Л.А. // Кристаллография. 1998. Т. 41, № 6. С. 975–982.
3. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: Ин-т физики микроструктур РАН, 2004. – 110 с.
4. Голоудина С.И., Лучинин В.В., Розанов В.В. и др. Исследование поверхностной структуры пленок Ленгмюра – Блоджетт гребнеобразного жесткоцепного преполимера полиимида методом атомно-силовой микроскопии // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, вып. 23. С. 54–59.