

УДК 538.9

DOI: 10.31040/2222-8349-2022-0-1-10-14

**АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

© В.М. Корнилов, Д.Д. Карамов, Ф.Ф. Ситдинов, Р.Р. Хайретдинов

Приведены результаты экспериментального исследования полимерных наночастиц на разных подложках методом атомно-силовой микроскопии. Определены основные метрологические параметры полимерных наночастиц, результаты сопоставлены с имеющимися данными о надмолекулярной структуре твердых пленок. Установлено, что размеры и форма наблюдаемых структур при прочих равных условиях существенно зависят от вида подложки. Показано, что в процессе приготовления образцов на кремнии происходит агрегация и самоорганизация полимерных наночастиц. Работа выполнялась при поддержке проекта «Зеркальные лаборатории» Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики» и Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Ключевые слова: полимерные наночастицы, тонкие полимерные пленки, надмолекулярная структура, атомно-силовая микроскопия.

**Введение.** В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к физике поверхностных явлений, в особенности к полимерам, находящимся в нанодисперсном состоянии. Поскольку полимерные материалы, как правило, являются гетерогенными системами с достаточно изменчивой поверхностью, верная оценка их химического строения, физических свойств и морфологии имеет большое научное и практическое значение. В современных нанотехнологиях активно развиваются методы получения и диагностики нанодисперсных материалов, особенно те направления, которые связаны с биотехнологиями и медициной, а также с различными аспектами молекулярной электроники [1].

Одним из методов создания нанодисперсных частиц является метод добавления осадителя в раствор полимера. Суспензии полимерных наночастиц (ПНЧ) можно получить различной формы и размеров, вплоть до отдельных макромолекул, меняя концентрацию полимера [2]. При таком методе важно учитывать два типа взаимодействия: «полимер-полимер» и «полимер-растворитель». Кроме того, при высаживании из раствора необходимо учитывать

влияние подложки. Таким образом, конечная структура будет зависеть от отношения величины энергии когезии, энергии адгезии и влияния вида и концентрации растворителя.

Самостоятельный интерес представляет сопоставление свойств ПНЧ со свойствами объемного полимера, в том числе с особенностями его надмолекулярной структуры. В данной работе приведены результаты экспериментального исследования наночастиц полимера полидифениленфталата (ПДФ) из класса полигетероариленов. В субмикронных пленках ПДФ наблюдаются эффекты резистивного переключения, которые в настоящее время интенсивно исследуются [3]. Исследования надмолекулярной структуры ПДФ показали, что внутреннее строение пленок ПДФ обусловлено ассоциацией макромолекул в растворе [4]. В связи с этим была поставлена задача получения и исследования наночастиц ПДФ и сопоставления полученных данных с результатами по исследованию надмолекулярной структуры субмикронных пленок ПДФ.

**Объекты и методы.** Полидифениленфталат имеет молекулярный вес  $(50-80) \cdot 10^3$

КОРНИЛОВ Виктор Михайлович – д.ф.-м.н., Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: kornilov@anrb.ru

КАРАМОВ Данфис Данисович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, e-mail: karamov\_danfis@bk.ru

СИТДИКОВ Финат Фандилович, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: finatsitdikov6@gmail.com

ХАЙРЕТДИНОВ Руслан Равилевич, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, e-mail: hairerdinova.2011@mail.ru

в зависимости от условий синтеза. Полимер термостойкий – температура размягчения ~ 440°C, температура начала разложения ~ 450°C. Он растворим в традиционных органических растворителях: хлороформе, метилendisхлориде, циклогексаноне и т.д., что позволяет проводить его эффективную очистку от примесей [5]. Получение суспензии полимерных наночастиц проводилось методом фракционирования: последовательным осаждением из раствора ряда фракций. Осаждение происходило в результате постадийного снижения растворяющей способности системы. Последовательное осаждение проводилось следующим образом: образец полимера (полидифениленфталида) растворяли в растворителе (циклогексаноне) и к получившемуся раствору постепенно добавляли осадитель (этанол), одновременно раствор тщательно перемешивали. Добавление осадителя проводилось до тех пор, когда добавка даже одной его капли вызывала помутнение, которое не исчезало при перемешивании.

В состав суспензии после фракционного осаждения входили циклогексанон (ЦГН), этанол и ПДФ. При попытке изготовить образцы из такой суспензии было установлено, что этанол испаряется быстрее циклогексанона, поэтому наночастицы начинают снова растворяться в циклогексаноне. С целью выведения ЦГН из суспензии была проведена процедура седиментации: в первую очередь проводилось осаждение 1 мл раствора ПДФ в ЦГН с 0.5 мл спирта на центрифуге, осаждение проводилось в течение двух минут со скоростью 1000 оборотов в минуту. Затем раствор промывался: аккуратно сливалась надосадочная мутная часть, и добавлялся 95% этанол до полного заполнения пробирки. Пробирка с суспензией помещалась в ультразвуковую ванну на пять минут для интенсивного перемешивания. Такая процедура была проведена дважды. В итоге была получена суспензия, состоящая из двух фракций: в виде твердого осадка и в виде дисперсного раствора мелких частиц полимера, который, в свою очередь, так же разделен на две части: мутную (в виде столбика) и прозрачную (надосадочную), что соответствует седиментационно-диффузионному равновесию в стабилизированной суспензии.

Для изучения полимерных наночастиц изготавливались образцы из прозрачной надосадочной части раствора на полированных подложках из кремния и нержавеющей стали. Капля суспензии наносилась на поверхность под-

ложки, затем образцы высушивались на воздухе при комнатной температуре в течение 45 мин. Окончательное удаление растворителя производилось в сушильном шкафу при температуре 150 °C в течение 30 мин.

Исследование полученных образцов производилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000Т в контактной моде. Методика сканирующей зондовой микроскопии позволяет получить информацию о рельефе поверхности как функции с представлением в виде числовой матрицы. Данная информация была представлена в виде двумерных, а также была обработана математическими методами для определения параметров исследуемого объекта. Возможности математической обработки заложены в программном обеспечении микроскопа. При анализе строения исследуемых образцов использовалась программа для работы с объектами. Она предназначена для выделения на изображении объектов, проведения с ними морфологических операций, расчета характеристик выделенных объектов. Устанавливая в нужном месте профиля измерительные линии, можно определять расстояние между деталями объекта и разброс высот между точками пересечения измерительных линий с линией профиля.

**Эксперимент.** На рис. 1, *а* представлено двумерное АСМ-изображение полимерных наночастиц на поверхности полированной нержавеющей стали. Видно большое количество частиц округлой формы, более или менее равномерно покрывающих поверхность подложки. С целью определения характерных размеров частиц были проведены линии сечения поверхности (рис. 1, *б*). По представленному профилю высота отдельного структурного элемента колеблется в диапазоне от 20 до 70 нм, на профиле измеренная высота составляет порядка 50 нм. При этом линейные размеры (диаметр) элемента структуры составляет порядка 100 нм.

На рис. 2, *а* представлено двумерное АСМ-изображение полимерных наночастиц на поверхности полированного кремния. Видно, что поверхность покрыта протяженными, иногда ветвящимися цепочками длиной несколько микрометров. С целью определения характерных размеров объектов были проведены линии сечения поверхности (рис. 2, *б*). По представленному профилю высота отдельного структурного элемента порядка 70 нм. При этом продольные размеры (ширина) элемента структуры составляет порядка 200 нм.

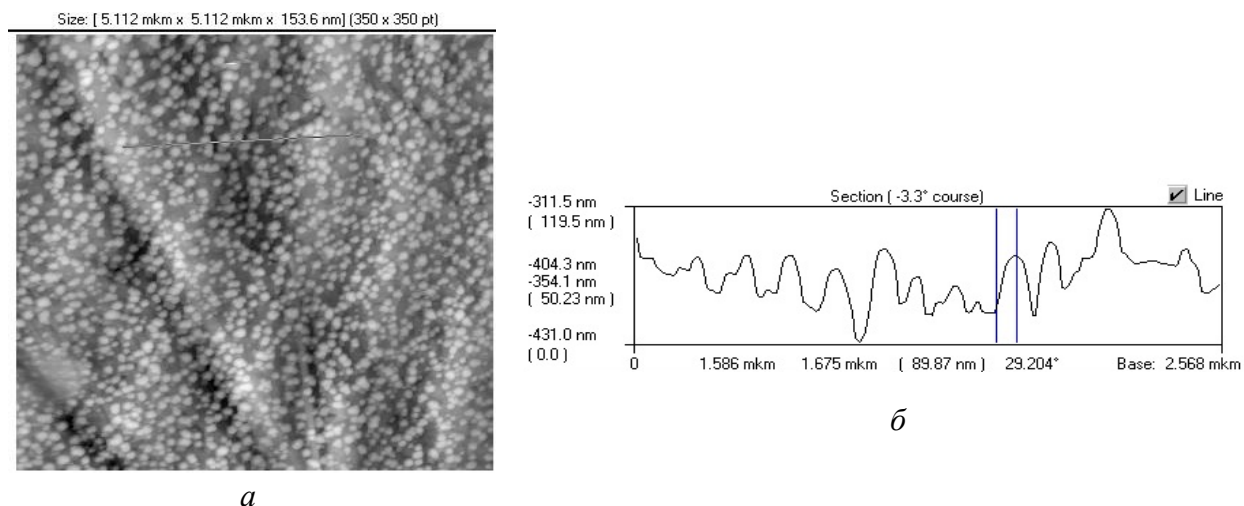


Рис. 1: *a* – АСМ-изображение полимерных наночастиц на поверхности нержавеющей стали, размер скана 5.1×5.1×0.153 мкм; *б* – профиль сечения поверхности вдоль измерительной линии

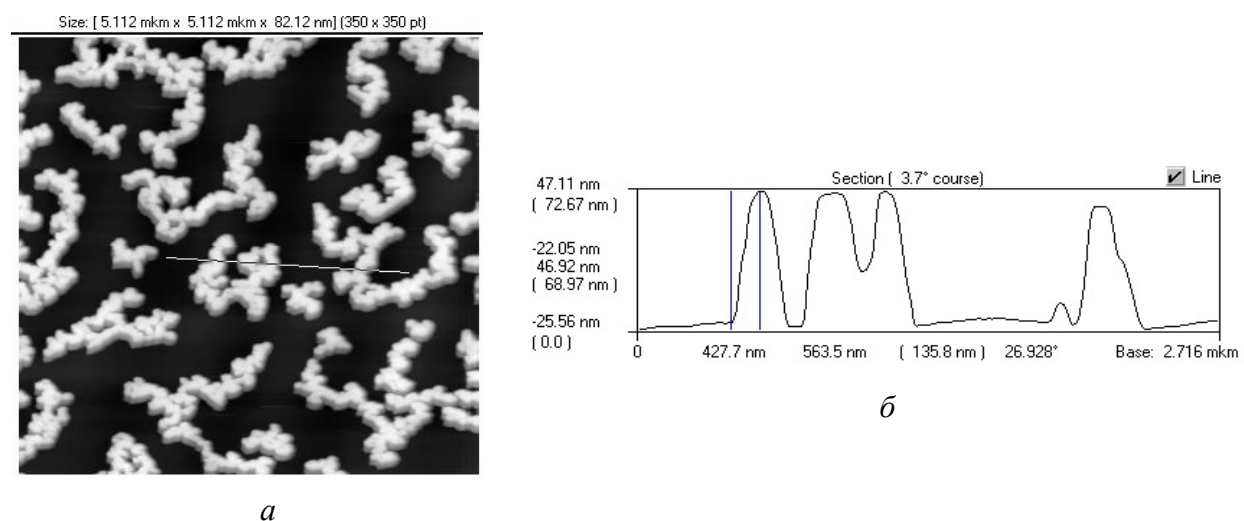


Рис. 2: *a* – АСМ-изображение полимерных наночастиц на поверхности полированного кремния, размер скана 5.1×5.1×0.082 мкм; *б* – профиль сечения поверхности вдоль измерительной линии

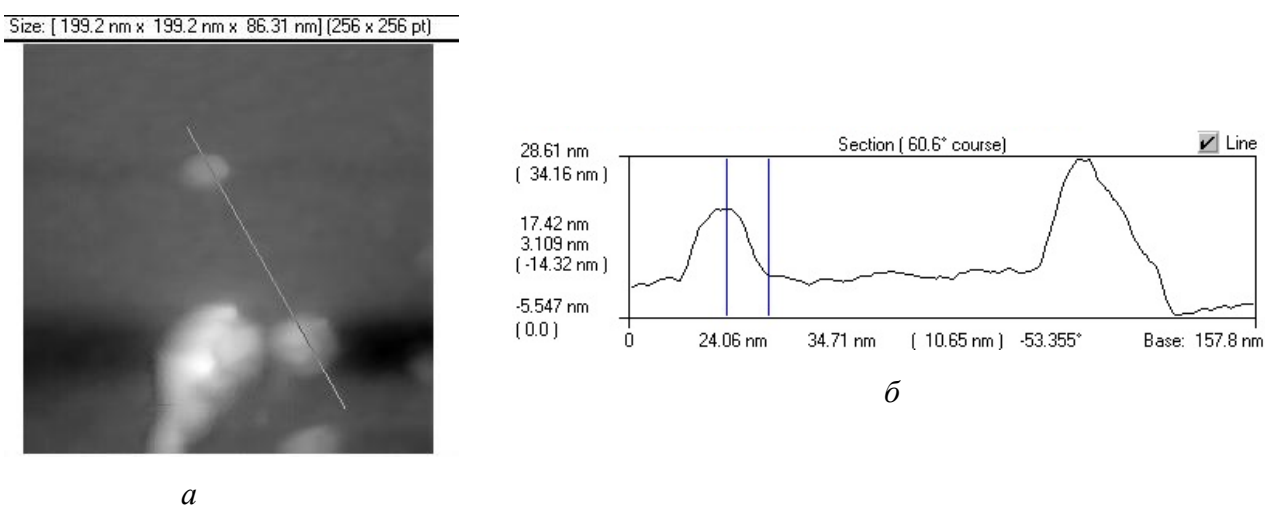


Рис. 3: *a* – АСМ-изображение полимерных наночастиц на поверхности полированного кремния, размер скана 199.2×199.2×86.3 нм; *б* – профиль сечения поверхности вдоль измерительной линии

Кроме объектов, представленных на рис. 1, 2, на поверхности кремния были обнаружены наночастицы существенно меньшего размера (рис. 3) По представленному профилю высота отдельного структурного элемента прядка 14 нм. При этом продольные размеры (диаметр) элемента структуры составляет порядка 17 нм, т.е. с радиусом около 8.5 нм. Данные размеры соотносимы с размерами макромолекулы. Исходя из размеров цилиндрической макромолекулы (2 нм – поперечник, 100 нм – линейная длина) был рассчитан ее радиус в виде глобулярной формы. При таком предположении размер радиуса макромолекулы равен 4.8 нм. То есть, фактически, размер частицы, зарегистрированной в эксперименте, превосходит не более чем в 2 раза размер идеализированной макромолекулы, представленной в виде глобулы.

**Обсуждение результатов.** Логично предположить, что форма и размеры наночастиц полимера обусловлены свойствами исходного раствора. Как известно, отдельные невзаимодействующие друг с другом макромолекулы полимера могут присутствовать только в сильно разбавленных растворах [6]. При увеличении концентрации происходит явление ассоциации макромолекул. Степень ассоциации зависит от строения полимера и наличия групп, способных к диполь-дипольному взаимодействию, стереорегулярности макромолекул, концентрации раствора, качества растворителя и т.д. Наличие таких ассоциатов (элементов надмолекулярной структуры) в твердых полимерных пленках было описано в работах [4, 7]. Результаты, полученные в данной работе (рис. 1), указывают на то, что полимерные наночастицы, нанесенные на нержавеющую сталь, имеют округлую форму с диаметром порядка 100 нм и высотой порядка 50 нм. Эти данные хорошо согласуются с результатами работ [4, 7], в соответствии с которыми ассоциаты макромолекул являются сфероидами с большой осью порядка 100 нм и малой осью порядка 20 нм.

На рис. 2 приведено АСМ-изображение полимерных наночастиц на поверхности полированного кремния. Вид и форма наблюдаемых объектов позволяют предположить, что в процессе приготовления образцов происходит агрегация и самоорганизация полимерных наночастиц. По-видимому, отдельные наночастицы некоторое время мигрируют по поверхности подложки до сцепления с другими наночасти-

цами. Если энергия сцепления между частицами выше, чем энергия сцепления с подложкой, могут сформироваться самоорганизованные фракталоподобные структуры (рис. 2). При этом и поперечник отдельных ветвей (цепочек), и их высота примерно в 2 раза выше, чем размер наночастиц, осажденных на металле. Кроме наночастиц, размеры которых коррелируют с размерами элементов надмолекулярной структуры (ассоциатов), обнаружены наночастицы, размер которых по порядку величины близок к размеру отдельной полимерной макромолекулы в виде глобулы.

Важной задачей при получении нанодисперсных частиц является стабилизация наночастиц в дисперсионной среде, так как столь малые частицы нестабильны и стремятся к агрегации. Предотвратить процесс агрегации можно посредством электростатической или стерической стабилизации. Одним из эффективных путей стабилизации коллоидных частиц является адсорбция наночастиц на поверхности полимеров или других неорганических матриц (углеродные нановолокна, цеолиты и др.). Полимеры представляют особый интерес в качестве стабилизирующих агентов благодаря многообразию своих свойств (наличие различных функциональных групп, молекулярная масса, степень сшивки, гидрофильность или гидрофобность, и т.п.), варьируя которые можно эффективно воздействовать на свойства наночастиц.

**Заключение.** В результате работы продемонстрирована возможность использования методик атомно-силовой микроскопии для визуализации полимерных наночастиц на разных подложках. Показано, что размеры и форма наблюдаемых структур при прочих равных условиях существенно зависят от вида подложки. Определены основные метрологические параметры полимерных наночастиц, результаты сопоставлены с имеющимися данными о надмолекулярной структуре твердых пленок. Предложена феноменологическая модель формирования фракталоподобных структур при агрегации полимерных наночастиц на поверхности полированного кремния.

#### **Литература**

1. Chandan Adhikari. Polymer nanoparticles – preparations, applications and future insights: a concise review. Polymer-plastics technology and materials. 2021. V. 60, № 18. P. 1996–2024.

2. Фракционирование полимеров / под ред. М. Кантова. Пер. с англ. под ред. Н.С. Наметкина и А.Д. Литмановича. М.: Мир, 1971. 444 с.

3. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // УФН. 2006. Т. 176. 1249 с.

4. Карамов Д.Д., Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Крайкин В.А., Ионова И.А. Атомно-силовая микроскопия субмикронных пленок электроактивного полимера // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 7. С. 124–129.

5. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгоский Я.С. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие // Успехи химии. 1996. Т. 65. 266 с.

6. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. 344 с.

7. Корнилов В.М., Лачинов А.Н., Карамов Д.Д., Набиуллин И.Р., Кульвелис Ю.В. Надмолекулярная структура тонких пленок электроактивного полимера // ФТТ. 2016. Т. 58. № 5. С. 1030–1035.

### References

1. Chandan Adhikari. Polymer nanoparticles – preparations, applications and future insights: a concise

review. *Polymer-plastics technology and materials*, 2021, vol. 60, no. 18, pp. 1996-2024.

2. Fractionation of polymers / ed. M. Kantova. Trans. from English. ed. N.S. Nametkin and A.D. Litmanovich. M.: Mir, 1971, 444 p.

3. Lachinov A.N., Natal'ya V. Electronics of thin layers of wide-band polymers // *Physics-Uspekhi*, 2006, vol. 49, no. 12, 1223 p.

4. Karamov D.D., Kornilov V.M., Lachinov A.N., Kraikin V.A., Ionova I.A. Atomic-force microscopy of submicron films of electroactive polymer // *Technical Physics*, 2016, vol. 61, no. 7, pp. 1085-1090.

5. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Vygodskii Y.S. Cardo polyheteroarylenes. Synthesis, properties, and characteristic features // *Russian chemical reviews*, 1996, vol. 65, no. 3, 249 p.

6. Lipatov Yu.S. Colloidal chemistry of polymers. Kiev: Naukova Dumka, 1984, 344 p.

7. Kornilov V.M., Lachinov A.N., Karamov D.D., Nabiullin I.R., Kul'velis Y.V. Supramolecular structure of electroactive polymer thin films // *Physics of the Solid State*, 2016, vol. 58, no. 5, pp. 1065-1070.



## ATOMIC FORCE MICROSCOPY OF POLYMER NANOPARTICLES

© V.M. Kornilov<sup>1</sup>, D.D. Karamov<sup>2</sup>, F.F. Sitdikov<sup>1</sup>, R.R. Khayretdinov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Akmullah Bashkir State Pedagogical University,  
3a, ulitsa Oktyabrskoy revolyutsii, 450008, Ufa, Russian Federation

<sup>2</sup>Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Scientific Centre, RAS,  
151, prospect Oktyabrya Ufa 450075, Russian Federation

The paper presents the results of an experimental study of polymer nanoparticles on different substrates by atomic force microscopy. The main metrological parameters of polymer nanoparticles are determined, the results are compared with the available data on the supramolecular structure of solid films. It is established that the size and shape of the observed structures, other things being equal, significantly depend on the type of substrate. It is shown that aggregation and self-organization of polymer nanoparticles occurs during the preparation of samples on silicon. The work was carried out with the support of the project "Mirror Laboratories" of the National Research University "Higher School of Economics" and Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla.

Key words: polymer nanoparticles, thin polymer films, supramolecular structure, atomic force microscopy.