

УДК 539.233 + 691.175.5/8

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИ(9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА)Мельникова Г.Б.¹, Лапицкая В.А.^{1,2}, Петровская А.С.¹, Акулова В.М.³, Толстая Т.Н.¹,
Кузнецова Т.А.^{1,2}, Котов Д.А.⁴, Чижик С.А.^{1,2}¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси
Минск, Республика Беларусь²Белорусский национальный технический университет
Минск, Республика Беларусь³Институт химии новых материалов НАН Беларуси
Минск, Республика Беларусь⁴Белорусский государственные университет информатики и радиоэлектроники
Минск, Республика Беларусь

Введение. Установление фундаментальных закономерностей формирования наноразмерных полимерных пленок, мембран и мультислойных структур позволяет разрабатывать нанометровые покрытия с уникальными деформационно-прочностными, магнитными, электропроводящими, гидрофильными, гидрофобными, флуоресцирующими, каталитическими, антибактериальными, противоопухолевыми, оптическими и другими полезными свойствами. Одними из перспективных полимеров являются поли-9-винилкарбазол (ПВК) и его аналоги [1]. С использованием технологии Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) возможно воспроизводимо получать молекулярные моно- и мультислой на основе органических веществ, включая и высокомолекулярные соединения. Преимуществом используемого горизонтального способа выделения пленок на планарную пористую подложку путем понижения уровня субфазы является получение более упорядоченных мономолекулярных слоев полимерных соединений.

Материалы и методы исследования. Предварительная очистка подложек кремния и предметного стекла проводилась в плазме диэлектрического барьерного разряда (ПДБР) в течение 1 мин. Мощность источника плазмы: 10–30 Вт. Расстояние от источника до образца 20 мм [2]. Затем на очищенных поверхностях кремния и стекла формировали полимерные монослои из растворов ПВК (пол-9-винилкарбазол, Sigma-Aldrich, M_r ~1 100 000) в хлороформе с концентрациями 0,25 мг/мл методом спин-коатинга (скорость вращения 2700 rpm в течение 2 мин) и 0,5 мг/мл ЛБ-методом при поверхностном давлении формирования 35 мН/м на «Автоматизированном комплексе для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями» (Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь).

Исследования структуры и распределения значений сил адгезии по поверхности монослоев проводили на АСМ Dimension FastScan (Bruker, США) в режиме PeakForce Tapping QNM

с использованием стандартных кремниевых кантилеверов типа NSC 11 («Mikromasch», Эстония) с радиусом закругления острия 10 нм и жесткостью консоли 4,613 Н/м.

Гидрофильные свойства поверхности определяли на основании измеренных краевых углов смачивания на установке DSA 100E (KRUSS, Германия). Контактный угол определяли методом лежащей капли на основании построения касательной в трехфазной точке: жидкость – подложка – воздух.

Результаты исследования. На первом этапе исследования было оценено изменение свойств подложек из кремния и стекла, обработанных ПДБР и дистиллированной водой, так как формирование слоев ПВК методом ЛБ происходит с водной субфазы. Установлено, что дополнительная обработка дистиллированной водой позволяет снизить краевой угол смачивания образцов с 56° до 45°, тем самым увеличить гидрофильность поверхности, и, следовательно, адгезию пленки к поверхности подложки. Образуются четко выраженные сферообразные структуры, значения среднеквадратичной шероховатости поверхности возрастают (от 2,1 до 3,1 нм), что свидетельствует об увеличении неоднородности системы.

Методом АСМ установлено, что толщина всех сформированных пленок ПВК составила 10 нм. Покрытие ПВК на подложке из кремния, сформированное методом ЛБ, представляет собой связанные неоднородные по форме и размерам гранулы размером от 100 до 200 нм (рисунок 1). На предметном стекле ЛБ-покрытия более однородные ($R_a = 0,521$ нм, $R_q = 0,678$ нм), чем на кремниевых подложках ($R_a = 2,67$ нм, $R_q = 3,15$ нм). Однако это может быть связано с неоднородностью поверхности стеклянной подложки, и, соответственно, заполнению неровностей стекла полимерными глобулами.

Методом спин-коатинга формируется более однородное покрытие с четко сформированными кольцами диаметром 100 нм по всей поверхности пленки, однако на стекле покрытие неоднородно (рисунок 2), что приводит к значительному уменьшению краевого угла смачивания (до

67,7°) по сравнению с другими образцами. В соответствии с данными нанощероховатости полимерных покрытий на кремнии, полученных методом спин-коатинга, формируются более однородные пленки, чем на стекле (таблица).

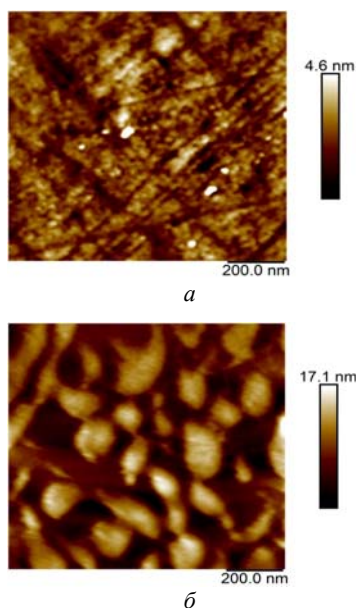


Рисунок 1 – АСМ-изображения поверхности пленки ПВК, сформированных методом ЛБ, на подложках из стекла (а) и кремния (б)

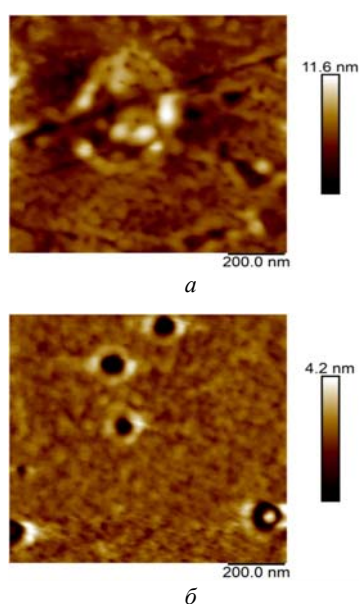


Рисунок 2 – АСМ-изображения поверхности пленки ПВК, сформированных методом спин-коатинга, на подложках из стекла (а) и кремния (б)

Краевой угол смачивания для образцов ПВК на кремнии выше 90° , что является положительным для изучения адсорбционных свойств газовых систем (таблица 1).

Таблица 1 – Значения среднеарифметической (R_a), среднеквадратичной (R_q) шероховатости, силы адгезии (F_a), краевого угла смачивания (КУС) пленок ПВК на стекле и кремнии

Образец	R_a , нм	R_q , нм	F_a , нН	КУС, вода
ПВК/стекло, ЛБ	0,521	0,678	36,1	86,6
ПВК/Si, ЛБ	2,67	3,15	23,6	94,7
ПВК/стекло, спин-коатинг	1,06	1,45	79,8	67,7
ПВК/Si, спин-коатинг	0,27	0,43	52,5	92,3

Наибольшие значения силы адгезии характерны для пленок из ПВК на стекле, сформированных методом спин-коатинга, а также наименьшее значение КУС, что свидетельствует о гидрофильных свойствах поверхности.

Исследование было выполнено в рамках задания 2.82 Энергетические системы, процессы и технологии», ГПНИ «Энергетические системы, процессы и технологии» подпрограмма 2 «Эффективные теплофизические процессы и технологии».

Заключение. В результате проведенных исследований показано влияние структуры подложек, обработанных ПДБР, и метода формирования на морфологию и адгезионные свойства пленок ПВК. Сформированные гидрофобные поверхности ПВК на кремнии методами спин-коатинга и ЛБ являются гидрофобными и могут быть рекомендованы в сенсорных устройствах для анализа питьевой воды на содержание органических компонентов.

Литература

1. Anca Giorgiana Grigoras A Review on Medical Applications of Poly(Nvinylcarbazole) and Its Derivatives / Anca Giorgiana Grigoras // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 2016 1563-535X
2. Lapitskaya V.A. [et al.] The Changes in Particle Distribution Over the Polymer Surface Under the Dielectric Barrier Discharge Plasma / V.A. Lapitskaya [et al.] // International Journal of Nanoscience Vol. 18, No. 03n04, 1940079 (2019) Part 2: Nanotechnology DOI: 10.1142/S0219581X19400799