МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
САЕ Институт «Умные материалы и технологии»

О.А. Лапуть, А.А. Волохова, И.А. Курзина

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО КУРСУ «МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ»

Томск
Издательство Томского государственного университета
2020

УДК 544.344.01(075.8)
ББК 24.58я73
Л24

Лапуть О.А., Волохова А.А., Курзина И.А.
Л24 Лабораторный практикум по курсу «Методы и подходы к модификации поверхности биосовместимых полимеров и композитов на их основе». – Томск : Издательство Томского государственного университета, 2020. – 122 с.
ISBN 978-5-94621-959-4

Лабораторный практикум составлен в соответствии с тематикой и программой (согласно требованиям ФГОС ВПО) курса «Методы и подходы к модификации поверхности биосовместимых полимеров и композитов на их основе». Особое внимание уделено изучению методов исследования свойств полимерных материалов, модифицированных с помощью потоков энергии различного генеза, в частности – ионной имплантации, магнетронного распыления и плазменной обработки. Лабораторный практикум содержит теоретические основы, а также лабораторные работы и задачи для занятий семинарского типа.

Предназначено для магистрантов САЕ Института «Умные материалы и технологии», обучающихся по направлению подготовки 040401 – Химия, а также для студентов высших учебных заведений смежных специальностей и разных форм обучения.

УДК 544.344.01(075.8)
ББК 24.58я73

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО Академическим советом автономной магистерской программы «Трансляционные химические и биомедицинские технологии» САЕ Институт «Умные материалы и технологии»
Протокол № 31 от 02.11.2020 г.

Рецензенты:
С.И. Твердохлебов, кандидат физико-математических наук, доцент;
С.В. Кудряшов, доктор химических наук, профессор РАН

ISBN 978-5-94621-959-4
© Лапуть О.А., Волохова А.А., Курзина И.А., 2020
© Томский государственный университет, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие ... 4

1. Методы модификации физико-химических свойств поверхности полимерных материалов ... 5
1.1. Ионная имплантация ... 6
1.2. Электронно-лучевые технологии ... 12
1.3. Плазменная модификация ... 14
1.4. Магнетронное распыление ... 17

2. Методы исследования полимеров ... 19
2.1. Методы исследования физико-химических свойств модифицированных полимеров . 19
2.1.1. Микроскопические исследования: морфология поверхности, пористость, толщина, геометрия образцов и идентификация дефектов ... 19
2.1.2. Механические свойства полимеров ... 23
2.1.3. Кристалличность полимеров: рентгеноструктурный анализ ... 26
2.1.4. Свойства поверхности модифицированных полимеров: исследование смачиваемости и определение поверхностных энергий, поверхностное сопротивление ... 27
2.1.5. Молекулярное строение полимеров: инфракрасная спектроскопия, рентегнофлуоресцентный анализ, Рамановская спектроскопия, вискозиметрия, гель-проникающая хроматография ... 29
2.1.6. Термические свойства полимеров: ТГА, ДСК ... 32
2.2. Биологические свойства и взаимодействие с организмами: биосовместимость, антибактериальные свойства, иммуномодуляция ... 33
2.2.1. Биосовместимость ... 33
2.2.2. Исследование антибактериальных свойств ... 33
2.2.3. Иммуномодуляция, взаимодействие с клетками иммунитета ... 34

3. Обработка результатов измерений ... 35
3.1. Статистический анализ ... 35
3.2. Расчеты и графика ... 35

Заключение ... 36

Лабораторные работы ... 37
Исследование химического состава методом ИК-спектроскопии ... 39
Исследование элементного состава методом РФЭ-спектроскопии ... 53
Оценка кристалличности полимерных материалов с помощью метода рентгеноструктурного анализа (РСА) ... 64
Определение краевого угла смачивания и поверхностной энергии полимерных материалов ... 84
Измерение шероховатости поверхности ... 95
Определение удельного поверхностного сопротивления модифицированных полимеров105

Задачи для занятий семинарского типа ... 111
1. Характеристики смачиваемости поверхности твердых тел ... 113
2. Взаимодействие ионных пучков с поверхностью твердого тела ... 114
3. Электрические свойства поверхности модифицированных материалов ... 115

Список рекомендованной литературы ... 118

ПРЕДИСЛОВИЕ

В регенеративной медицине особенное внимание уделяется поведению клеток исследуемой ткани, так как оно весьма специфично для каждого отдельно взятого случая. Актуальной проблемой является создание «остова» для наращивания новой ткани, причем требования к его структуре и свойствам также специфичны. Однако имеет место быть общий принцип, заключающийся в том, что данный «остов» должен быть эластичен, обладать высокой пористостью и адгезией с клетками наращиваемой ткани, а также быть безопасным для организма. Часто вышеупомянутые требования объединяют понятием **«биосовместимость»**. Безопасность определяется нетоксичностью материала и продуктов его взаимодействия с организмом. Более того, предпочтительны биодеградируемые и биорезорбируемые материалы. Биодеградируемость означает, что медицинское изделие с течением времени полностью разрушится в организме до нетоксичных компонентов, а **биорезорбируемость** – что эти компоненты практически полностью выведутся из организма.

Иными словами, изделие самостоятельно, без инвазии, удаляется из организма, после того как выполняет свою функцию. С точки зрения всех вышеизложенных критериев, биодеградируемые **полимерные скаффолды и пленки**, представляются подходящими материалами. Состоящие из нетоксичных синтетических или природных полимеров, имеющих самую различную скорость деградации, обладающие высокой пористостью и сродством к живым клеткам, а также достаточно простые в получении и модифицировании, они стали предметом изучения большого числа исследователей. Между тем, параллельно основному, активно развивается еще одно направление исследований – адресная доставка и контролируемый/пролонгированный выход лекарственных средств. В силу своих особенных свойств, которые будут рассмотрены ниже, полимерные скаффолды и пленки могут успешно инкапсулировать различные лекарства: от анальгетиков, противовоспалительных препаратов и антибиотиков до противораковых препаратов.

Сегодня набирают популярность работы, посвященные совмещению двух подходов, указанных выше: разрабатываются изделия и покрытия, представляющие собой имплантат или экстацеллюлярный матрикс и, одновременно, являющиеся носителями лекарственных средств, факторов роста и т.п.

Кроме того, новые свойства материалам можно придать не только изменяя процессы синтеза и прекурсоры, но и путем последующей обработки. Обработка может быть химической, энергетической, механической и физической.

К энергическим видам обработки можно отнести обработку **импульсными и постоянными пучками** – электронными и плазменными, различные виды распыления на поверхности мишеней, ионную имплантацию и прочие методы. Приведенные методы доказали свою эффективность для решения одной из ключевых проблем синтетических полимеров – гидрофобность поверхности. Кроме того, нанесение на поверхность металлических тонких пленок и покрытий может не только улучшить электрические свойства, но и придать им антибактериальные свойства. Кроме антибактериальных свойств, обработка может улучшить и другие аспекты взаимодействия с биологическими организмами, как то: иммуномодулирование, улучшение адгезии клеток, ускорение остеогенеза и ангиогенеза. Также, обработка может оказывать воздействие и на объем материала, например, обработка электронным пучком может снижать молекулярную массу полимера, что позволяет увеличить скорость биодеградации объекта в организме. Таким образом, описанные методы дают возможности дополнительно расширить спектр практического применения полимерных материалов.

В данном лабораторном практикуме будут рассмотрены теоретические основы, лабораторные работы и задачи семинарского типа по избранным методам модифицирования поверхности полимерных материалов и исследования их физико-химических, механических и биологических свойств.

1. МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Поверхностные свойства полимеров, определяющие их пригодность для применения в той или иной области, включают гидрофильность/гидрофобность, ионный заряд или pH поверхности, адсорбцию молекул, адгезию микроорганизмов, диффузию молекул, химическую или биологическую кинетику реакции разложения, шероховатость и трение. Любое изменение свойств поверхности может, в конечном счете, влиять на объемные свойства полимера, расширяя функциональное применение полимеров. Однако наиболее важным свойством в определении практического применения является поверхностная гидрофильность/ гидрофобность, также известная как смачиваемость, которая также связана с шероховатостью поверхности, адгезией, адсорбцией и химическим составом полимера [1].

Учитывая важность модификации поверхности, на протяжении многих лет разработаны и используются различные методы модификации поверхности полимеров (рис. 1) [2]. Эти методы можно классифицировать в основном на три группы: физико-химические, механические и биологические.

Физико-химический метод в основном касается повышения гидрофильности поверхности путем присоединения связующих молекул веществ с гидрофильными цепями полимеров. Между тем, **механические методы** улучшают шероховатость поверхности и трение путем изменения топографии поверхности, что также улучшает характеристики смачиваемости и адгезии полимера.

Биологические методы усиливают взаимодействие между биомолекулами и полимерами путем добавления соединения, которое действует как промежуточная среда, связывающая полимер с биомолекулой или клетками [1]. Кроме того, биологическая поверхностная обработка может способствовать улучшению биосовместимости, что расширяет возможности применения полимеров в медицине.

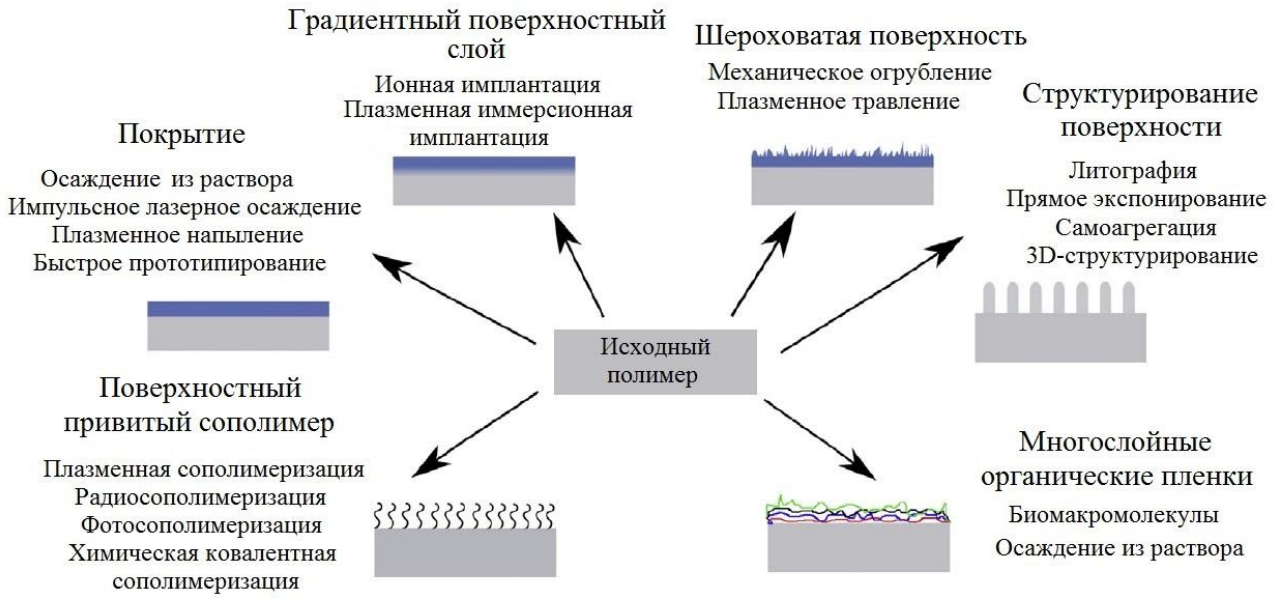


Рис. 1. Схематическое представление методов поверхностной модификации [2]

Физико-химические методы поверхностной модификации полимеров включают нанесение покрытий, полировку, пескоструйную обработку, травление, осаждение из газовой фазы, а также самосборные методы [1]. В большинстве этих методов топография полимерной поверхности может быть адаптирована путем присоединения новых молекул / элементов / ионов посредством физических взаимодействий, таких как силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи и/или гидрофобные взаимодействия.

Среди всех методов радиационной обработки материалов наиболее часто используются гамма, ультрафиолетовая, плазменная, ионно- и электронно-лучевая обработка. Обработка гамма лучами и потоками электронов в основном используется для стерилизации и сшивания полимеров. Однако электронно-лучевая обработка является более совместимым с полимерами методом, используемым в медицине и пищевой промышленности, сохраняя основную структуру полимера. Это может быть связано тем, что электронный пучок, состоит из корпускулярных частиц с ограниченной глубиной проникновения. УФ-излучение в основном используется для поперечной сшивки, а также для эффектов фотоокисления поверхности [1].

Как правило, радиационная обработка приводит к снижению скорости деградации полимеров, однако показатели гидрофильности, адгезии, шероховатости и биосовместимости увеличиваются [3– 5].

Перспективным методом является **ионная имплантация** поверхности полимеров, с помощью которого возможно модифицирование состава поверхностного слоя материалов; формирование заданного рельефа на поверхности; изменение структуры поверхности и др. Малая глубина проникновения ионов способствует изменению функциональных свойств поверхности полимера, сохраняя при этом объемные характеристики материала [6]. Актуальным направлением является изучение химических и физических процессов, происходящих в материале и приводящих к модификации структурных и физико-химических свойств, материалов обработанных потоками ионов.

1.1. Ионная имплантация

Ионная имплантация (ионное внедрение, ионное легирование) – способ введения примесных атомов в твердое тело путем бомбардировки его поверхности пучком ускоренных ионов. Влияние имплантации ионов становится существенным при энергии ионов E > 1 кэВ.

Если бомбардирующие ионы преодолеют поверхностный энергетический барьер, то смогут внедриться в приповерхностный слой мишени и вызвать в ней повышенную концентрацию атомов легирующего вещества. Имплантируемые ионы внедряются в материал мишени на глубину от 0,01 до 1 мкм, формируя в ней особое структурно-фазовое состояние. Толщина слоя зависит от энергии и массы ионов и от массы атомов мишени. Взаимодействие ускоренного иона с твердым телом определяется энергией E1, массой M1, атомным номером иона Z1, массой M2, атомным номером мишени Z2. Пороговая энергия, выше которой начинается внедрение ионов, составляет примерно 20 эВ. Имплантируемые ионы делят на легкие (M1<20), средние (20<M1<60) и тяжелые (M1>60) (рис. 2).

Рис. 2. Типы имплантируемых ионов

Взаимодействие ускоренных ионов с поверхностью приводит к возникновению ряда эффектов:

1) Рассеяние (отражение) падающего иона.

2) Выбивание электронов с поверхности мишени.

3) Внедрение (имплантация).

4) Радиационные дефекты. Нарушение структуры приповерхностного слоя может выражаться в появлении точечных дефектов, а также в нарушении баланса зарядов и стехиометрического состава компонентов мишени.

5) Выбивание атомов мишени [7].

Представленные на рис. 3 эффекты взаимодействия ускоренных заряженных частиц с твердым телом относятся к металлическим материалам, однако в полимерах возможно протекание аналогичных процессов. Эти механизмы в полимерных материалах мало изучены, поэтому такое исследование представляет научный и промышленный интерес.

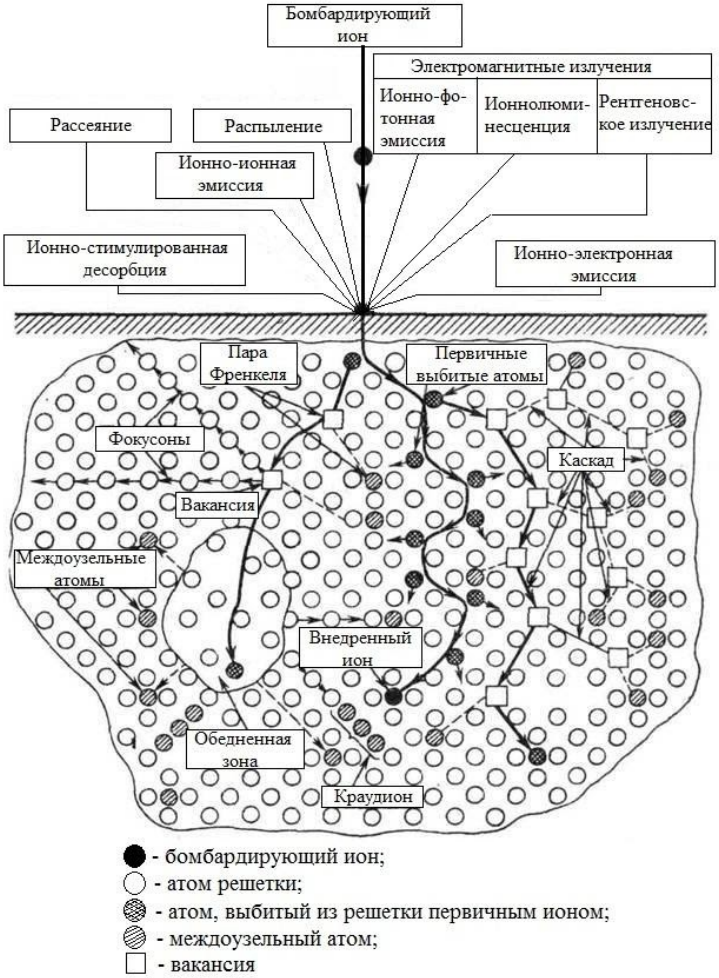


Рис. 3. Возможные эффекты взаимодействия ионов с поверхностью [8]

Торможение ионов в полимерных материалах. Торможение ускоренных ионов, движущихся в полимерах, происходит в результате потери ими энергии при столкновениях с атомами или электронами полимера. Существуют два различных механизма передачи энергии от бомбардирующего иона полимеру:

– упругие (ядерные) столкновения, при которых энергия иона передается атомам полимера, – доминирующий источник потерь энергии при низких скоростях ионов;

– неупругие столкновения (электронные потери энергии), в которых энергия иона передается электронам, т.е. происходит возбуждение и ионизация атомов полимера – главная причина потерь энергии для быстрых ионов.

Для описания торможения ионов с энергией E используется величина тормозной способности вещества $(-dE/dx)_{n,e}$ (удельные потери на единицу пути) или сечение торможения.

$$S_{n,e} = \left(\frac{1}{N}\right) \cdot \left(\frac{-dE}{dx}\right) n,e, \qquad (1)$$

где N – атомная плотность тормозящего вещества.

Индекс «n» приписывается величинам, характеризующим упругие столкновения, а индекс «e» – неупругие. При упругих столкновениях происходит изменение направления движения (рассеяние) ионов. Неупругие столкновения не сопровождаются рассеянием ионов, так как слишком велика разница масс взаимодействующих частиц.

Значения сечений торможения S_n и S_e зависят от энергии и массы бомбардирующих ионов, причем высокоэнергетические легкие ионы передают энергию преимущественно за счет электронного торможения, а тяжелые ионы теряют почти всю энергию в упругих (ядерных) столкновениях. По мере торможения иона вклад каждого из механизмов в общие энергетические потери существенно меняется (например, при имплантации ионов легких элементов роль «ядерных» потерь возрастает в конце тормозного пути).

При упругих (ядерных) столкновениях из-за смещения ядер происходит прямой неселективный (т.е. практически статистический) разрыв химических связей и, кроме того, значительная энергия передается полимерной мишени в виде фононов. Смещенные атомы при наличии у них достаточной энергии, в свою очередь, порождают собственные каскады смещений.

В результате неупругих столкновений происходит возбуждение и ионизация молекул полимера, что приводит к образованию большого числа подвижных радикалов (прежде всего радикалов H●) и макрорадикалов в виде фрагментов полимера. Электронное возбуждение за время жизни возбужденного состояния (~ 10–12 с) может мигрировать на значительное расстояние. Расчеты показали, что в случае алифатической цепи средний пробег возбуждения может достигать 100 полимерных звеньев. Поэтому при передаче энергии по «электронному» механизму разрываться будут наиболее слабые связи.

Известно, что под действием ионизирующих излучений в полимерах происходят следующие макроскопические изменения:

– **деструкция полимера**, т.е. разрыв полимерных цепей с образованием низкомолекулярных летучих продуктов;

– **структурирование (сшивание)**, т.е. возникновение пространственных сеток в результате образования поперечных связей между полимерными молекулами.

Деструкция полимерных молекул и образование межмолекулярных химических связей – необратимые радиационно-химические процессы, приводящие к наиболее значительным изменениям структуры и свойств полимеров в результате облучения. Обычно оба эти процесса протекают одновременно, однако соотношение между их скоростями может изменяться в самых широких пределах в зависимости от структуры полимера и условий облучения. При высоких дозах имплантации основную роль играет процесс ионного травления сшитого полимера. Исследование воздействия облучения ионами на различные полимерные материалы показало, что результатом высоких доз имплантации является **карбонизация** полимерной поверхности образца и образование на ней специфических форм аморфного гидрогенезированного углерода.

Важной характеристикой имплантированного иона является его пробег R, т.е. траектория движения иона в твердом теле до остановки. Практический интерес представляет не сама величина пробега, а ее проекция на направление первоначального движения иона – проективный пробег R_p (рис. 4). Если облучение мишени проводится хорошо коллимированным пучком ионов, направленным по нормали к поверхности, то R_p представляет собою среднюю глубину проникновения иона. Из-за случайного характера столкновений имплантируемых ионов с атомами мишени траектория каждого иона индивидуальна и величины их R_p могут быть существенно различными. Флуктуации величины проективного пробега характеризуется продольным разбросом пробегов ΔR_p. Кроме того, по мере проникновения в глубь мишени даже хорошо коллимированный пучок ионов расходится в поперечном направлении, т.е. существует флуктуация положения внедренных ионов относительно направления первоначального движения, называемая боковым рассеянием $\Delta R|$.

Величину пробега ионов определяют теоретическими и экспериментальными методами. К **теоретическим методам** относятся: математическое моделирование процессов прохождения ионов в веществе методом Монте-Карло [9], численное решение транспортного уравнения Больцмана, метод моментов распределений, исходной точкой которого является уравнения Больцмана [10].

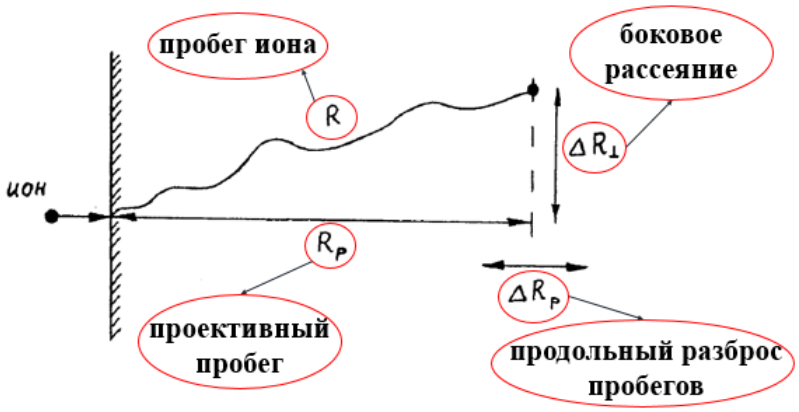


Рис. 4. Проекция на направление первоначального движения иона

Экспериментальными методами являются: резерфордовское обратное рассеяние [11], ядерные реакции, вторичная ионная масс-спектрометрия и др. [12].

Типы ионных источников. По технологическому применению источники для ионной имплантации можно разделить на три основные группы:

– установки для высокоэнергетической ионной имплантации;

– установки среднеэнергетической имплантации малыми и средними дозами;

– установки средних и низких энергий для имплантации большими дозами с интенсивными ионными пучками.

Установки первых двух типов применяются, в основном, в технологических процессах в микроэлектронной промышленности и для обработки полимеров, тогда как установки третьего типа – основа так называемой имплантационной металлургии.

Первые промышленные имплантеры, разработанные фирмами High Voltage Engineering и Accelerators Inc. Implanters (США), Danfysic (Дания) и AERE Harwell (Великобритания), Hitachi (Япония), появились в конце 1960-х гг. (рис. 5).

В 1970 г. появилось только два типа ионно-лучевых установок «ИЛУ», разработанных под руководством В.М. Гусева, и установка «Везувий-1», созданная под руководством В.А. Симонова (рис. 6). Наиболее перспективными ионными источниками для обработки металлических конструкционных материалов, где требуются высокие дозы облучения при средних энергиях, являются источники на основе вакуумной дуги.

Ионный источник «Титан» (рис. 7) позволяет генерировать одновременно ионы газов и металлов при следующих действующих параметрах:

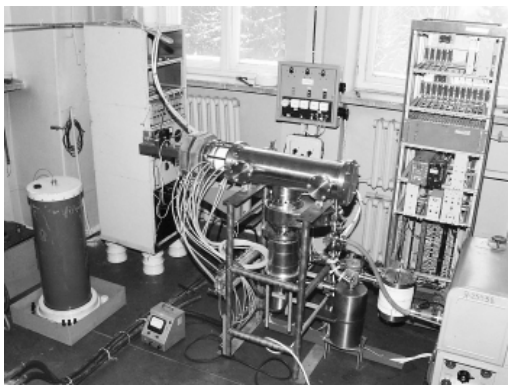
– ускоряющее напряжение – от 20 до 100 кВ;

– частота следования импульсов – 50 $с^{-1}$;

– длительность импульса – 400 мкс;

– площадь поперечного сечения ионного пучка – 0,03 $м^2$.

Рис. 5. Первые промышленные имплантеры



а *б*

Рис. 6. Ионно-лучевые ускорители: *а* – ИЛУ-10; *б* – Везувий-1

Рис. 7. Ионный источник «Титан»

Разработано пять вариантов ионного источника «Радуга» (рис. 8). Источники позволяют формировать одноэлементные и многокомпонентные ионные пучки из одноэлементных и композиционных катодов. Так, источники «Радуга-2» и «Радуга-4» имеют соответственно 2 и 4 катода. Источники могут быть применены для высококонцентрационной ионной имплантации или нанесения покрытия из плазмы в сочетании с имплантацией.

Рис. 8. Ионный источник «Радуга-5»

Ускорители, оснащенные источниками типа «Радуга», позволяют, осуществлять следующие **технологические режимы**:

– импульсно-периодическую ионную имплантацию;
– импульсно-периодическую многоэлементную ионную имплантацию;
– высококонцентрационную ионную имплантацию;
– высокоинтенсивную ионную имплантацию;

– осаждение покрытий с использованием потоков металлической плазмы и импульсно-периодических ионных пучков;

– осаждение покрытий с использованием потоков металлической плазмы.

Разработанная серия вакуумно-дуговых ионных источников MEVVA (рис. 9, 10) позволяет проводить одноэлементную и многокомпонентную ионную имплантацию, наносить тонкие покрытия в едином цикле с ионной имплантацией. Ионы металлов извлекаются из плазмы вакуумно-дугового разряда. При помощи многоапертурной трёх-электродной ионно-оптической системы формируется ионный пучок. Ионы в пучке транспортируются в эквипотенциальном пространстве вакуумной камеры. В вакуумной камере расположены коллектор ионов на основе цилиндра Фарадея. Ионы внедряются в поверхность экспериментальных образцов, а параметры пучка измеряются с помощью времяпролетного спектрометра и цилиндра Фарадея.

Рис. 9. Ионный источник MEVVA-5.Ru

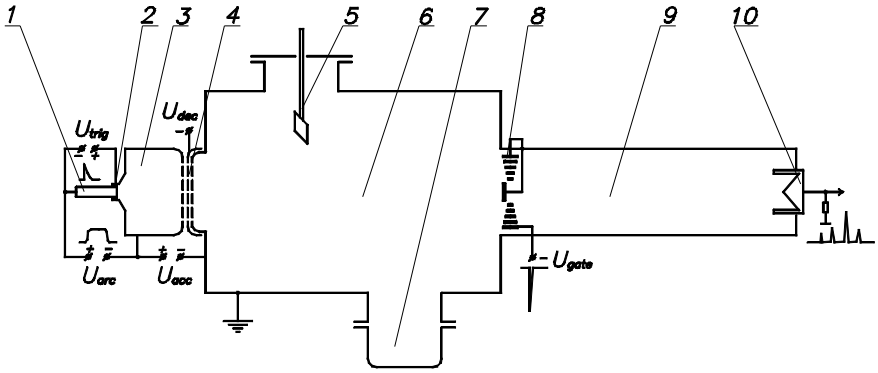


Рис. 10. Схема экспериментальной установки: *1* – катод; *2* – «поджигающий» электрод; *3* – полый анод вакуумного дугового разряда; *4* – трехэлектродная ионно-оптическая система; *5* – коллектор; *6* – вакуумная камера; *7* – криогенный насос; *8* – затвор времяпролетного спектрометра; *9* – труба дрейфа времяпролетного спектрометра; *10* – цилиндр Фарадея

Функционирование ионного источника осуществляется следующим образом. Инициирование вакуумного дугового разряда производится при помощи разряда с амплитудой 2–5 кВ, длительностью несколько десятков микросекунд по поверхности керамики между катодом *1*, диаметром 6,4 мм, изготовленного из необходимого материала (серебро, углерод и т.д.), и анодом инициирующего разряда *2*. Проникновение плазмы инициирующего разряда в основной разрядный промежуток вызывает его пробой, что приводит к инициированию вакуумной дуги между катодом *1* и полым анодом *3*. Ток вакуумного дугового разряда амплитудой 200 А, при длительности импульса 250 мкс и регулируемой частоте до 1 Гц обеспечивается источником питания на основе искусственной формирующей линии. Плазма материала катода *1*, эмитируемая катодными пятнами, заполняет полый анод *3*. На его торце расположен многоапертурный эмиссионный электрод, через отверстия которого осуществляется извлечение ионного пучка. Система извлечения *4* содержит электрод, на который подается

отрицательное напряжение до 2 кВ для отражения вторичных электронов, выбитых с электродов системы извлечения и мишени в результате вторичной ионно-электронной эмиссии. Извлекающее ионы напряжение до 20 кВ прикладывается между полым анодом и заземленным извлекающим электродом. Извлеченный ионный пучок транспортируется в вакуумной камере *6*. Энергия имплантируемых ионов определяется произведением ускоряющего напряжения на значение средней зарядности ионов, которая определяется при анализе масс-зарядного состава ионных пучков, при помощи времяпролётного спектрометра. На концентрические пластины затвора подается импульс напряжения амплитудой до 5 кВ, длительностью 100 нс с регулируемой длительностью задержки относительно момента инициирования вакуумного дугового разряда. Таким образом, обеспечивается фокусировка ионного пучка на коллекторе цилиндра Фарадея и измерение масс-зарядовых составов ионных пучков. Остаточное давление на уровне $2 \cdot 10^{-6}$ Торр в вакуумной камере обеспечивается криогенным насосом НВК.

1.2. Электронно-лучевые технологии

Помимо ионной имплантации возможно осуществление электронно-лучевой обработки полимерных материалов.

Электронно-лучевые технологии – группа технологий обработки поверхности твердого тела, основанных на использовании пучков ускоренных электронов, как правило, сфокусированных.

Электронные пучки широко применяются для решения следующих технологических задач:

– термической электронно-лучевой обработки (электронно-лучевой сварки и плавки, размерной электронно-лучевой обработки);

– нетермической электронно-лучевой обработки.

При встрече электронного пучка с веществом кинетическая энергия электронов пучка, взаимодействующих с атомами вещества, в результате ряда элементарных процессов превращается в другие формы энергии. При сварке, плавке, испарении и термической обработке используется возникающая при этом тепловая энергия. При нетермической обработке и других процессах химической электронно-лучевой технологии столкновения электронов пучка с атомами и молекулами возбуждают и ионизируют последние, вызывая химические реакции между ними. Эти эффекты воздействия электронного пучка на вещество и определяет области электронно-лучевой технологии.

Нетермическая электронно-лучевая обработка. Явления, лежащие в основе нетермической электронно-лучевой обработки, можно разделить на три основные группы:

– протекание химических реакций в результате ионизации и возбуждения атомов вещества;

– образование радиационных дефектов при упругом соударении электронов с атомами кристаллического материала;

– зарядка поверхности диэлектриков с высокими изолирующими свойствами.

Импульсный пучок заряженных частиц – пучок, в котором плотность тока частиц вначале нарастает, достигает максимума, а затем спадает. Характеризуется не только величиной тока, но и длительностью импульса, частотой их следования и т.д.

Результаты воздействия, которые находят применение в технологиях обработки материалов:

– структурно-фазовые изменения вблизи поверхности (образование мелкозернистых структур и аморфных фаз);

– образование новых фаз за счет расплавления и перемешивания композиционных или слоистых структур;

– образование новых фаз за счет совокупности факторов, а именно: имплантация, нагрев, высокие давления;

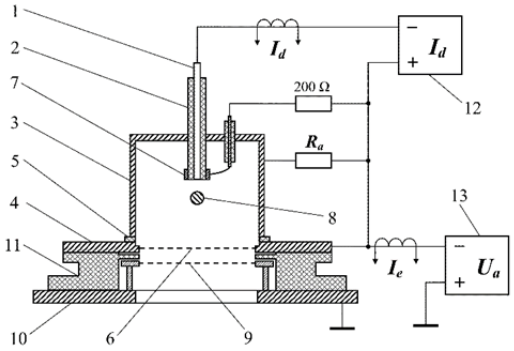
– эрозия поверхности;

– изменение микрорельефа поверхности;

– уменьшение пористости поверхностных слоев.

Электронное облучение полимеров в основном используется для улучшения адгезии к их поверхностям, повышения механической прочности, гидрофильности поверхности и, эластичности материалов. Использование интенсивных импульсных электронных пучков позволяет изменять параметры облучения: энергию электронов, плотность энергии пучка, длительность импульса, влиять на пространственное распределение выделенной энергии и динамику тепловых полей в приповерхностных слоях твердых тел. При облучении формирование структуры и фазового состава материалов определяется совокупностью протекающих микро– и макропроцессов, отражающих соответственно прохождение электронов в веществе и рассеяние энергии. Электронный луч является очень гибким инструментом для обработки поверхностей полимерных материалов, благодаря своему широкому диапазону модификаций и технологических изменений. Низкоэнергетические электроны используются для стерилизации, сшивания или изменения поверхности полимерных материалов. Из экспериментальных результатов после облучения электронным пучком следует снижение молекулярной массы полимеров и увеличивается скорость гидролиза в биологической среде [4, 13, 14], что связано с протеканием химических процессов, разрывом полимерных цепей в макромолекулах, а также увеличивается скорость растворения в биологической среде после воздействия. Изменение данных свойств может являться существенным при биомедицинском применении материалов. Также было показано [14], что электронно-лучевая обработка способствует увеличению плотности по глубине поверхностного слоя полимерного материала, связанному с энергией осаждения электронов в подложках. При обработке поверхности полимерных материалов чаще всего используются импульсные источники электронов (рис. 11).

а



б

Рис. 11. Устройство для электронно-лучевой обработки: *а* – форвакуумный импульсный плазменный источник электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом; *б* – электродная схема плазменного источника и схема измерения параметров при генерации импульсных электронных пучков: *1* – катод; *2* – керамический изолятор; *3* – полая часть анода; *4* – плоская часть анода; *5* – изолятор; *6* – эмиссионный сеточный электрод; *7* – поджигающий электрод; *8* – перераспределяющий электрод; *9* – ускоряющий электрод (экстрактор); *10* – фланец вакуумной камеры; *11* – высоковольтный изолятор; *12* – импульсный блок питания разряда, *13* – высоковольтный источник постоянного напряжения

Конструкция плазменного источника состоит из катода *1*, представляющего собой цилиндрический медный стержень диаметром 5 мм. Медный катод заключен в керамический изолятор *2*, который обеспечивает электрическую изоляцию электрода и ограничивает его рабочую область торцевой поверхностью. Анод источника состоит из двух частей: полый медный цилиндр *3* и плоская часть *4* из нержавеющей стали. Электрическое разделение цилиндрической *3* и плоской *4* частей анода осуществляется изолятором *5*. Полый цилиндр *3*

высотой 80 мм и диаметром 100 мм, для ограничения на него тока подключался через резистор R_a = 30 Ом. В плоской части анода *4* выполнено эмиссионное окно диаметром 90 мм, перекрытое мелкоструктурной сеткой *6* из нержавеющей стали с геометрической прозрачностью 60 %. Зажигание дугового разряда осуществлялось вспомогательным разрядом по поверхности керамики между катодом *1* и поджигающим электродом *7*. В разрядном промежутке между катодом и плоской частью анода на оси симметрии источника для улучшения однородности распределения плазмы, так же, как и в [15], установлен сферический металлический перераспределяющий электрод *8* диаметром 12 мм, подключенный к полому аноду через резистор R_r = 200 Ом.

Ускоряющий промежуток плазменного источника образован плоской частью анода *4* и плоским сетчатым электродом (экстрактором) *9* из нержавеющей стали с геометрической прозрачностью 70 %, который закреплен на фланце вакуумной камеры *10*. Электрическая изоляция электродов ускоряющего промежутка осуществляется капролоновым изолятором *11* специальной конструкции, которая предотвращает пробой по так называемым «длинным путям». Протяженность ускоряющего промежутка (расстояние между электродами *6* и *9*) составляет 7 мм.

1.3. Плазменная модификация

Одним из наиболее перспективных направлений модификации поверхностных свойств полимерных материалов является обработка их **в плазме тлеющего разряда**. Физическое воздействие плазмой тлеющего разряда на полимер может стимулировать на его поверхности два процесса – разрыв связей, с уменьшением молекулярной массы полимера и/или сшивку полимерных цепей (в зависимости от условий обработки, преобладает один из них) [16].

Важным моментом обработкой плазмы является то, что поверхностная обработка полимерных материалов приводит к существенной активации поверхности и повышению энергии нескомпенсированных связей и повышению поверхностной энергии. Так, при обработке низкотемпературной плазмой [17] выявлено существенное увеличение смачиваемости и поверхностной энергии, что свидетельствует о значительном улучшении адгезионных свойств материала.

Плазма состоит из частично ионизированного газа или газовой смеси. Заряженные частицы (ионы или электроны) ускоряются в электрическом поле до энергии, сопоставимой или превышающей энергию связи поверхности полимера.

Когда такая частица сталкивается с твёрдой поверхностью, могут возникнуть следующие явления [18]:

1) Частица отражается от поверхности и при этом может нейтрализоваться.

2) Столкновение приводит к отделению от поверхности электрона (вторичная электронная эмиссия) или атома (распыление частиц).

3) Частица захватывается поверхностью (ионная имплантация, захват электрона).

4) Структурные перегруппировки поверхности, отличные от точечных дефектов, например, недостающие атомы (вакантные узлы решетки), вытеснение атомов из изначальной позиции (междоузлие), а также более ощутимые эффекты – смещения, изменение кристаллической решетки, стехиометрии и прочие явления упорядочения/разупорядочения.

5) Некоторые химические изменения поверхности, если газовая смесь плазмы или ионы плазмы являются химически активными.

6) Все вышеперечисленные явления.

Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачивание, адгезию к тонким слоям металла, наносимого как с помощью вакуумного распыления, так и другими методами, способность к склеиванию, адгезию используемых при печати красителей и т.п.) Как правило, улучшение адгезионных

свойств полимеров под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Состав, структура и свойства таких полярных групп зависят как от природы полимера, так и от свойств плазмы и природы плазмообразующего газа. Если в качестве рабочего газа плазмы используется кислород или воздух, то на поверхности полимера образуются кислородсодержащие полярные группы (карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т.п.). В случае применения аммиака или его смесей с водородом на поверхности возникают азотсодержащие группы (амино–, амидо–, имидо–, имино– и т.п.). Воздействие разряда в атмосфере инертных газов приводит к образованию активных свободных радикалов, которые на воздухе превращаются в гидроперекисные и перекисные, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы (рис. 12).

Рис. 12. Образование функциональных групп вследствие плазменной обработки

Основные физико-химические процессы, протекающие при действии плазмы на полимерные материалы. При модификации в плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов, природа которых в значительной степени зависит как от состава газовой фазы разряда, так и от структуры и состава обрабатываемого полимера. Это, во-первых, травление поверхности, приводящее к уменьшению массы полимера и образованию летучих продуктов деструкции. Процесс травления широко используется, например, в микроэлектронике как для очистки поверхности полимерных слоев, так и для получения их необходимой конфигурации (глубокое травление с применением маски). Во-вторых, это окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода, которое наблюдается для очень широкого круга полимерных материалов; оно приводит к гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности. Возникновение полярных групп под действием плазмы возможно и за счет разрыва связей в специфической структуре полимера, а также путем включения в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы (например, вхождение атомов N и F в структуру полимера). Разряд в атмосфере инертных газов и воздуха может приводить к сшиванию поверхностного слоя для ряда полимерных материалов, изменяя его диффузионные характеристики. И, наконец, с помощью плазмы можно осуществить прививку очень тонких слоев полимеров различной химической природы, что позволяет полностью изменить поверхностные характеристики материала-подложки. Прививка возможна не только непосредственно в плазме, но и с использованием ее для предварительной активации поверхности, после чего применяются традиционные методы полимеризации, например, в растворе.

Под воздействием такого разнообразия активных частиц на поверхности полимеров наблюдается целый ряд процессов: травление, окисление и окислительное травление, деструкция и сшивание, разрыв связей с образованием полярных групп, образование полярных групп при взаимодействии с газовой фазой плазмы, прививка в плазме к модифицируемой поверхности тонких пленок различной химической природы и т.п., которые практически не-

возможно разделить на последовательные стадии. Процесс плазмохимической модификации является многоканальным, и, как правило, указанные выше его направления сосуществуют одновременно с единым результатом – изменением структуры и поверхностных свойств полимерного материала.

Плазменные потоки генерируется при помощи:

– линейных плазмотронов с термической дугой (рис. 13);

– генераторов высокочастотных барьерных разрядов;

– разрядов по поверхности диэлектрика;

– плазменных генераторов со скользящей дугой и атмосферного давления (рис. 14).

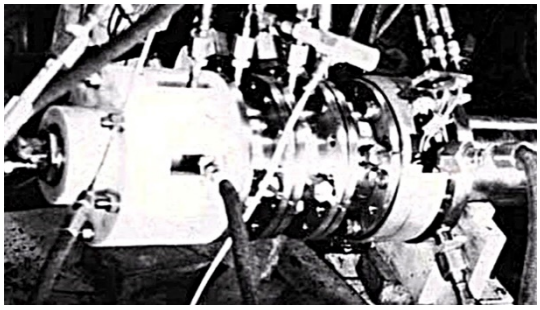


Рис. 13. Линейный плазмотрон

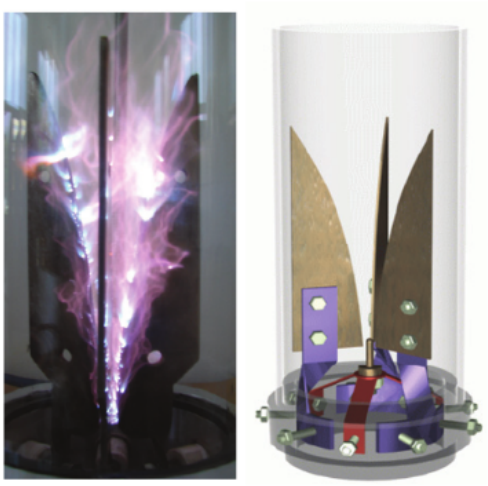
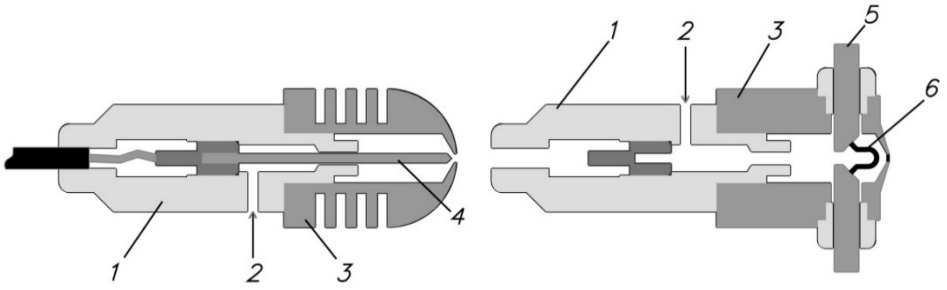


Рис. 14. Плазменный реактор со скользящей дугой [19]

Воздействие газоразрядной плазмы при атмосферном давлении на полимерные материалы сопровождается изменением их поверхностных свойств: шероховатости, микротвердости, оптической прозрачности, поверхностного сопротивления. Данные изменения являются следствием разрушения и создания новых молекулярных связей, модификации микрорельефа поверхности – сглаживание выступов или создание углублений.

Разрядная система генератора (рис. 15, *а*) состоит из канала напуска газа *1*, держателя центрального электрода *2*, изолятора *3*, сферического электрода *4*, центрального стержневого электрода *5*. Электроды *2* и *4* выполнены из латуни, изолятор *3* из полиамида-6. В качестве стержневого электрода *5* применяется короткий отрезок вольфрамовой проволоки, один конец которого запрессован в держатель *2*, а противоположный конец, обращенный к сферическому электроду *4*, заострен. Диаметр выходного отверстия в сферическом электроде составляет 2,5 мм. На рис. 15, *б*, представлена фотография генератора в процессе действия разряда. Кратчайшее расстояние от острия до края отверстия составляет 2,7 мм. Для электропитания разряда применяется модифицированный генератор «Электропульс С-350 РЧ» производства компании «Электропульс» (г. Томск), который обеспечивает импульсы напряжения отрица-

тельной полярности с амплитудой до 400 В, длительностью, по основанию импульса, 12 мкс, с частотой около 73 кГц, на фоне постоянного отрицательного напряжения 30 В. Потенциальный вывод генератора подключается к держателю *2*, а сферический электрод *4* был заземлен. Инициирование разряда производится вручную, при размыкании электрической цепи, после кратковременного её короткого замыкания между электродами *4* и *5*.



а *б*

Рис. 15. Схема установки для плазменной модификации: *а* – устройство источника плазмы и приспособления для нагрева струи аргона; *б*: *1* – изолятор; *2* – отверстие для напуска аргона; *3* – анод; *4* – катод; *5* –контакты нагревателя; *6* – проволочный нагреватель

Все данные устройства объединены общим принципом нагрева молекул газа, потоки которого пропускаются через системы электродов этих разрядов.

1.4. Магнетронное распыление

Магнетронное распыление – это процесс осаждения, основанный на выбросе атомов, молекул или молекулярных фрагментов из мишени, которая бомбардируется энергетическими частицами (в основном ионами), с последующей конденсацией испускаемых частиц на соседних поверхностях.

Потребность в производстве покрытий с улучшенными функциональными свойствами и осаждении неметаллических/непроводящих тонких пленок, привела к развитию новых концепций магнетронного распыления. К ним относятся мощное импульсное магнетронное распыление [20], двухмагнитное распыление [21] и радиочастотное магнетронное распыление непроводящих мишеней [22]. Большим преимуществом магнетронного распыления по сравнению с обычно используемым плазменным химическим осаждением из паров, является полное отсутствие газообразных или жидких прекурсоров, что делает магнетронное распыление «зеленой» технологией.

Использование метода магнетронного напыления обеспечивает получение высокой адгезионной прочности между материалом – основой и покрытием, покрытия близки по стехиометрическому составу к составу исходной мишени. Метод магнетронного напыления является гибким, так как позволяет варьировать элементный состав покрытия путём изменения либо состава исходной мишени для рас пыления, либо параметров напыления (мощность разряда, рабочий газ и др.).

Магнетронное распыление обладает рядом преимуществ, по сравнению с другими методами нанесения тонкопленочных покрытий:

– широкое разнообразие составов осаждаемого материала;
– хорошая адгезия плёнки с подложкой;
– малая степень загрязнения плёнок;
– возможность получения равномерных по толщине плёнок.

К недостаткам магнетронных распылительных систем следует отнести: нестабильность реактивных процессов при нанесении оксидов нитридов и карбидов металлов и, как следствие, необходимость применения сложных систем контроля и управления разрядом.

Было показано, что высокочастотное (ВЧ) магнетронное распыление является эффективной методикой для модифицирования поверхности биополимеров с целью придания специфических свойств поверхности для улучшения биосовместимости. Модифицирование позволяет улучшить биосовместимость и гидрофильность поверхности полимерных материалов, не изменяя физико-химические свойства материала [23]. На рис. 16 представлены фотографии установки, расположенной в НИ ТПУ в лаборатории гибридных биоматериалов.

а *б*

Рис. 16. Устройство для высокочастотного магнетронного распыления: *а* – установка; *б* – электрод

Таким образом, исследования, направленные на модификацию поверхностных свойств полимерных материалов с применением ионных и плазменных источников, показывают эффективность имплантации ионов металлов, неметаллов и газов, а также облучение потоками электронов и плазмы, применительно к улучшению поверхностных характеристик.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

2.1. Методы исследования физико-химических свойств модифицированных полимеров

2.1.1. Микроскопические исследования: морфология поверхности, пористость, толщина, геометрия образцов и идентификация дефектов

Первый этап анализа и оценки полученных материалов всегда включает себя визуальное наблюдение, измерение геометрических параметров образца, а также исследование морфологии поверхности. Особенно важным является изучение морфологии поверхности, так как любой тип обработки оказывает непосредственное воздействие в первую очередь на поверхность материала, а затем уже на объем [24]. Более того, в случае материалов медицинского назначения поверхность играет ключевую роль, так как поверхность вступает в непосредственный контакт с организмом на начальных стадиях имплантации/интеграции.

Все рассмотренные выше способы обработки: ионная имплантация, магнетронное распыление, обработка импульсным электронным пучком, плазменная обработка и др. – оказывают воздействие на морфологию поверхности материалов [25]. Чаще всего это воздействие отражается в изменении шероховатости, пористости материалов, а также возникновение специфичных паттернов на поверхности и различных дефектов.

Одним из наиболее распространенных способов исследования морфологии поверхности является микроскопия.

Микроскопия (МКС) (греч. μικρός – мелкий, маленький и σκοπέω – вижу) – изучение объектов с использованием микроскопа. Подразделяется на несколько видов: оптическая микроскопия, электронная микроскопия, многофотонная микроскопия, рентгеновская микроскопия, рентгеновская лазерная микроскопия и предназначается для наблюдения и регистрации увеличенных изображений образца.

Для исследования поверхности полимерных материалов чаще всего используются оптическая микроскопия и электронная микроскопия.

Оптическая микроскопия знакома большинству еще со школьных времен. Для наблюдения и изучения подобных объектов и предназначены оптические микроскопы различных типов. Все они позволяют с помощью глаз регистрировать отраженный от объекта свет и способны регистрировать объекты размером до 0,20 мкм. Существуют и современные приборы с большим разрешением, но они редки и их использование зачастую нецелесообразно. Иными словами, для оценки структуры поверхности при увеличении до 100 крат имеет смысл использовать оптический микроскоп. Для больших увеличений удобнее воспользоваться электронной микроскопией.

В электронной микроскопии для построения изображения вместо световых лучей используется пучок электронов с энергиями 200 эВ – 400 кэВ и более. Это позволяет увеличить разрешающую способность электронного микроскопа по сравнению со световым в сотни раз и разрешать объекты до субнанометрового размера.

Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ/РЭМ)

В современном материаловедении наиболее распространены **сканирующая электронная микроскопия** (СЭМ) и **просвечивающая электронная микроскопия** (ПЭМ).

Основа сканирующего электронного микроскопа – электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании остросфокусированного электронного зонда средних энергий (200 эВ – 50 кэВ) на поверхности образца. Принципиальная схема устройства СЭМ представлена на рис. 17. Прибор обязательно должен быть оснащен вакуумной системой. Также в каждом СЭМ есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трёх направлениях. При взаимодействии электронов с объектом возни-

кают несколько видов сигналов, каждый из которых улавливается специальным детектором (см. ниже). Соответственно, изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно (например, изображение во вторичных электронах, изображение в отражённых электронах, рентгеновское изображение (карта)).

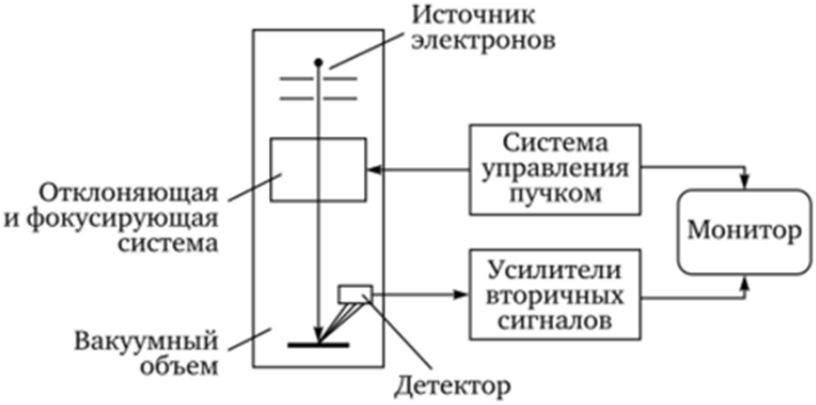


Рис. 17. Принципиальная схема устройства сканирующего электронного микроскопа

СЭМ оснащаются детекторами, позволяющими отобрать и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия и частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур.

Основные типы сигналов, которые генерируются и детектируются в процессе работы СЭМ (рис. 18):

– вторичные электроны (ВЭ, режим рельефа);

– отражённые электроны (ОЭ, режим контраста по среднему атомному номеру, а также режим рельефа);

– дифракции отражённых электронов (ДОЭ);

– потери тока на образце (ПЭ или детектор поглощённых электронов);

– ток, прошедший через образец (ТЭ или детектор прошедших электронов);

– характеристическое рентгеновское излучение (рентгеноспектральный анализ);

– световой сигнал (КЛ или катодолюминесценция).

Рис. 18. Виды сигналов, детектируемых в системах СЭМ

Все возможные типы детекторов, установленные на одном приборе, встречаются крайне редко.

Отметим, что из доступных дополнительных детекторов особенно полезен детектор обратно-отраженных электронов, так как он позволяет не только оценить морфологию поверхности, но и разрешить различные фазы в материале. Например, с помощью этого детектора удобно анализировать форму, размер и количество биологических клеток на поверхности образцов после проведения биологических исследований.

ВАЖНО! До исследования поверхность полнотелых полимерных образцов покрывают тонким слоем золота с использованием системы магнетронного распыления (например, SC7640 (Quorum Technologies Ltd., Великобритания)), чтобы обеспечить электрический контакт материала с подложкой и предотвратить накопление отрицательного заряда на поверхности образцов.

В отличие от СЭМ, в ПЭМ электронный пучок просвечивает образец, неоднородное поглощение электронов разными участками образца дает двумерную картину распределения плотности прошедшего электронного потока. Иными словами, электронный пучок «прошивает» образец насквозь. Чтобы провести ПЭМ-анализ необходимо получить очень тонкий (толщиной менее 0,1 мкм) образец материала без разрушения его структуры (например, тонкую металлическую фольгу), что для полимерных материалов представляется очень сложной задачей. Кроме того, в ПЭМ электронный пучок обладает энергиями, способными разрушить тонкий слой полимерного образца, поэтому данный метод применяется исследователям значительно реже, чем СЭМ и используется, в основном, для анализа материалов с металлическими включениями, например, после магнетронного распыления или ионной имплантации.

Таким образом, проведение микроскопических исследований может дать немало информации об эффективности обработки, ее разрушающих свойствах и необходимости внесения корректировок в параметры процесса.

Определение геометрических параметров образцов

Толщина образцов зачастую определяется с помощью индикаторного толщиномера (например, ТН-10-60 ГОСТ 11358-89) или штангенциркуля. Для грубой оценки возможно использование линеек или измерительных лент, но данные, полученные таким образом, служат только для промежуточного анализа.

Изучение морфологии с помощью анализа СЭМ/ПЭМ изображений

Как было сказано выше, СЭМ и ПЭМ предоставляют возможность получить изображение поверхности образца (карту). Дальнейший анализ полученной информации состоит в цифровой обработке изображений: определение истинных величин объектов путем пересчета размеров в условных единицах на размеры в единицах СИ.

Чаще всего эта работа выполняется с помощью программного обеспечения Image J (National Institutes of Health, MD, США). Статистическая обработка результатов измерений, построение диаграмм выполняется с помощью ПО Origin Pro (OriginLab Co, Массачусетс, США) с применением метода ядерной оценки плотности для анализа бимодальных и полимодальных распределений, для оценки одномодальных распределений – распределение Гаусса. Более подробно с методикой можно ознакомиться в работе [26].

Другие методы исследования морфологии поверхности полимерных материалов

Помимо электронной микроскопии, описанной выше, существует еще множество методов исследования морфологии поверхности. К ним относятся немикроскопические методы, такие как исследование шероховатости, порозиметрия и др. и микроскопические, такие как **атомно-силовая микроскопия** (АСМ), **сканирующая туннельная микроскопия** (СТМ), **конфокальная микроскопия**.

АСМ и СТМ являются вариациями **сканирующих зондовых микроскопов**. Сканирующие зондовые микроскопы (СЗМ, англ. SPM – scanning probe microscope) – класс микро-

скопов для получения изображения поверхности и её локальных характеристик. Процесс построения изображения основан на сканировании поверхности зондом. В общем случае позволяет получить трёхмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением [27].

Работа сканирующего зондового микроскопа основана на взаимодействии поверхности образца с зондом (кантилевер, игла или оптический зонд). При малом расстоянии между поверхностью и зондом действие сил взаимодействия (отталкивания, притяжения, и других сил) и проявление различных эффектов (например, туннелирование электронов) можно зафиксировать с помощью современных средств регистрации. Принципиальная схема устройства сканирующего зондового микроскопа представлена на рис. 19.

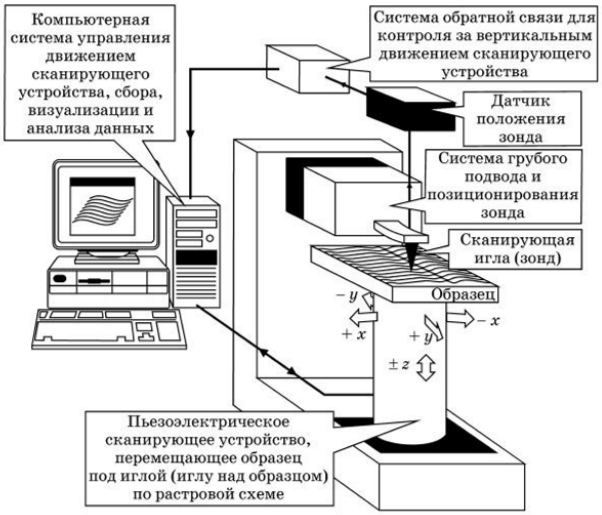


Рис. 19. Принципиальная схема устройства СЗМ

В настоящий момент в большинстве исследовательских лабораторий сканирующая зондовая и электронная микроскопия используются как дополняющие друг друга методы исследования в силу ряда физических и технических особенностей.

В сравнении с сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) сканирующий зондовый микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от СЭМ, который даёт псевдотрёхмерное изображение поверхности образца, СЗМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, в общем случае сканирующий зондовый микроскоп позволяет получать изображение как проводящей, так и непроводящей поверхности, тогда как для изучения непроводящих объектов с помощью СЭМ необходимо металлизировать поверхность. Для работы с СЭМ необходим вакуум, в то время как большая часть режимов СЗМ предназначена для исследований на воздухе, в вакууме и жидкости. Благодаря этому, с помощью СЗМ возможно изучать материалы и биологические объекты в нормальных для этих объектов условиях. Например, изучение биомакромолекул и их взаимодействий, живых клеток. В принципе, СЗМ способен дать более высокое разрешение, чем СЭМ. Так, было показано, что СЗМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума при отсутствии вибраций. Сверхвысоковакуумный СЗМ по разрешению сравним с просвечивающим электронным микроскопом.

К недостатку СЗМ при его сравнении с СЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. СЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У СЗМ максимальный перепад высот составляет несколько микрометров, как правило, не более 25 мкм, а максимальное поле сканирования в лучшем случае – порядка 150×150 микрометров. Другая проблема заключается в том, что качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе

зонда или его повреждении приводит к появлению артефактов на получаемом изображении. При этом подготовка образцов для СЗМ занимает меньше времени, чем для СЭМ.

Обычный СЗМ не в состоянии сканировать поверхность так же быстро, как это делает СЭМ. Для получения СЗМ-изображения требуется от нескольких минут до нескольких часов, в то время как РЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством ЭМ. Так, было показано, что СЗМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума при отсутствии вибраций. Сверхвысоковакуумный СЗМ по разрешению сравним с просвечивающим электронным микроскопом.

Конфокальная микроскопия (конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, КЛСМ (англ. confocal laser scanning microscopy)) – разновидность световой оптической микроскопии, обладающей значительным контрастом и пространственным разрешением по сравнению с классической световой микроскопией, что достигается использованием точечной диафрагмы (пинхол, pinhole), размещённой в плоскости изображения и ограничивающей поток фонового рассеянного света излучаемого не из фокальной плоскости объектива [28]. Это позволяет получить серии изображений на различных глубинах фокальной плоскости внутри образца (т. н. оптическое секционирование образца по глубине), и затем реконструировать трехмерное изображение образца из этих серий.

Порометрия (порозиметрия, англ. porometry или porosimetry) – определение характеристик пористой структуры материалов, в частности, среднего размера пор и распределения пор по размерам.

Наиболее распространены адсорбционный метод, применимый для исследования пор в диапазоне 0,35–100 нм, ртутная порометрия, используемая для анализа пор с размерами 3–300 тыс. нм и порометрия капиллярного потока, определяющая размер сквозных пор газодинамическим методом.

Подробнее с методом советуем ознакомится в пособии [29] и в статье [30].

Шероховатость поверхности играет важную роль во взаимодействии материалов с организмом человека: они влияет на эффективность адгезии клеток, их рост, который является основой процесса наращивания новой ткани, а также взаимодействие с иммунной системой [31].

Шероховатость поверхности – совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами на базовой длине. Измеряется в микрометрах (мкм). Главными параметрами шероховатости являются:

– R_a – среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины;

– R_z – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины;

– R_{max} – наибольшая высота профиля;

– шаговые параметры (средний шаг неровностей, средний шаг местных выступов профиля, относительная опорная длина профиля).

Более подробно с методикой определения этих параметров можно ознакомиться в **Лабораторной работе № 5**.

2.1.2. Механические свойства полимеров

Механические свойства полимеров – это комплекс свойств, определяющих механическое поведение полимеров при воздействии на них внешних сил.

Для механических свойств полимеров характерны:

1. Способность развивать под действием внешних механических сил большие обратимые (высокоэластические) деформации, достигающие десятков, сотен и даже тысяч процентов. Эта способность характерна только для полимерных материалов.

2. Релаксационный характер реакции тела на механическое воздействие, то есть зависимость деформаций и напряжений от длительности (частоты) воздействия. Эта зависимость обусловлена отставанием деформации от напряжения и может проявляться в чрезвычайно широком временном диапазоне (от долей секунды до многих лет).

3. Зависимость механических полимера от условий его получения, способа переработки и предварительной обработки. Это связано с существованием в полимерных телах разнообразных форм надмолекулярной структуры, времена перестройки которых могут быть настолько велики, что полимер при одних и тех же условиях может устойчиво существовать в состояниях с различной морфологией.

4. Способность под действием анизотропного механического воздействия приобретать резкую анизотропию механических свойств и сохранять ее после прекращения воздействия.

5. Способность претерпевать под действием механических сил химические превращения.

Общий характер механического поведения конкретного полимерного тела определяется тем, в каком физическом состоянии оно находится.

Линейные и разветвленные полимеры могут находиться в трех основных аморфных состояниях:

1) стеклообразном;

2) высокоэластическом;

3) вязкотекучем.

Трехмерные (пространственные, сшитые) полимеры – только в первых двух из этих состояний. Материалы, которые рассматриваются в данном курсе, относятся к этому типу.

Многие полимеры могут также находиться в кристаллическом состоянии, существенной особенностью которого является то, что практически всегда в полимерном теле наряду со строго упорядоченными кристаллическими областями сохраняются области с аморфной структурой (поэтому такое состояние называют также аморфно-кристаллическим, частично кристаллическим или полукристаллическим). Строго кристаллическое состояние реализуется только в полимерных монокристаллах.

При рассмотрении механических свойств полимеров в особую группу выделяют ориентированное состояние, в котором могут находиться как аморфные, так и кристаллические полимеры и для которого характерна анизотропия механических свойств.

Область применения полимера во многом определяется тем, в каком состоянии находится он в температурном интервале эксплуатации (для материалов, рассматриваемых в этом курсе, от 25 до 40°С).

Для изучения механических свойств и определения механических характеристик материалов проводятся по определенным методикам механические испытания.

Испытания различаются **типом деформации** (одноосное и двухосное растяжение и сжатие, всестороннее сжатие, изгиб, сдвиг, кручение, вдавливание и др.) и **режимом нагружения** (постоянная нагрузка, нагрузка, обеспечивающая линейный рост деформации или ее постоянство, циклическая нагрузка, удар и др.)

Выбор метода испытаний определяется как их целями, так и типом исследуемого материала.

В целом, для материалов, рассматриваемых в данном курсе, целесообразно проводить испытания при комнатной температуре и постоянной либо линейно растущей нагрузке. Наиболее распространены испытания на растяжение, так как это тот вид деформации, которому активно подвергается имплантированный материал.

Испытания на растяжение

Суть метода заключается в регистрации прибором удлинения, соответствующего увеличивающемуся или постоянному нагружению. Грубо говоря, материал растягивается, а исследователь наблюдает за его поведением. Результатом испытаний служит кривая (диаграм-

мы) растяжения образца и критические величины, вычисленные программным обеспечением прибора или же вручную исследователем.

Вид диаграмм растяжения зависит от множества факторов, в том числе и от внутренней структуры полимеров и их состояния (стеклообразное, высокоэластические или вязкотекучее). В данном курсе рассматриваются полимеры, находящиеся в аморфно-кристаллическом состоянии, что также влияет на вид диаграмм. Общий вид возможных диаграмм представлен на рис. 20.

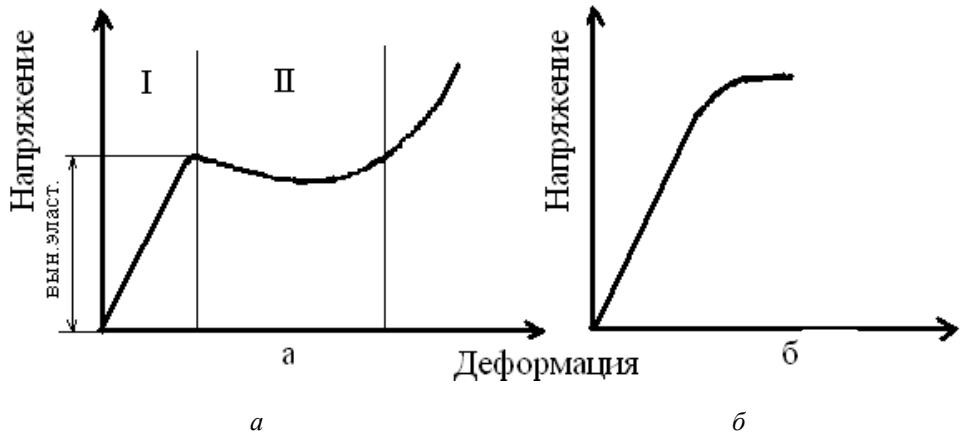


Рис. 20. Диаграммы растяжения: *а* – стеклообразного полимера; *б* – полимера с плотной сетчатой структурой, *I* – область упругих деформаций; *II* – область высокоэластической деформации

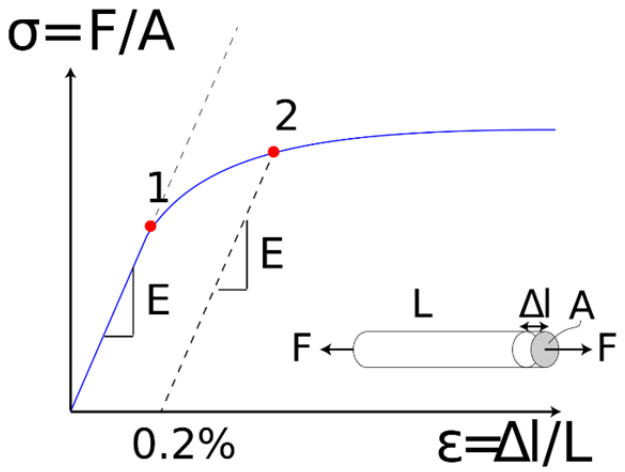


Рис. 21. Диаграмма растяжения, иллюстрирующая типичную для цветных металлов пластичность. Напряжение σ является функцией относительной деформации ε.
1 – предел пропорциональности (здесь определяется модуль Юнга); *2* – условный предел текучести (0,2% технического предела прочности) – параметр, редко вычисляемый для полимерных образцов. Здесь *F* – сила (нагружение) в ньютонах, *A* – площадь поперечного сечения образца, Δ*l* – абсолютное удлинение, *L* – изначальная длина образца

Изучение поведения образцов в условиях вынужденной деформации проводятся на специальной установке (например, Instron 3369 (Illinois Tool Works, США)) с датчиком нагрузки (например, 50 N) при заданной скорости движения траверсы (например, 10 мм/мин). Для каждой группы материалов готовятся по пять испытательных образцов, размерами 10×60 мм. Образцы закрепляются в лапках траверсы, начинается растяжение образца с постоянной скоростью до разрушения образца.

С помощью программного обеспечения, например, для предложенной машины это ПО Bluehill), обрабатываются экспериментальные данные, строится кривая зависимости прикла-

дываемого напряжения от относительного удлинения образца, вычисляются критические параметры механических свойств материалов: максимальная нагрузка (Н), максимальное абсолютное удлинение (мм), напряжение при максимальной нагрузке (МПа), автоматический модуль Юнга (МПа).

Эти параметры определяются аналогично анализу растяжения металлов. Типичная кривая растяжения цветных металлов представлена на рис. 21.

Максимальная нагрузка (Н), максимальное абсолютное удлинение (мм) характеризуют предельные значения, которые может выдержать образец до разрыва (когда кривая на диаграмме идет резко вниз).

2.1.3. Кристалличность полимеров: рентгеноструктурный анализ

Степень кристалличности получаемых материалов крайне важна для их дальнейших биомедицинских применений [32]. Кроме того, тщательно измеренные величины степени кристалличности непосредственно определяют ряд механических и физических свойств образца полимера [33]. Показано, что различные виды обработки могут как повышать, так и понижать кристалличность материалов [34]. Причем эффект зависит не только от выбранного типа обработки, но и от ее параметров: минимальное изменение параметров может привести к непредсказуемому результату, потому точный контроль за процессом обработки критически необходим.

Степень кристалличности (коэффициент кристалличности) полимеров – это величина, показывающая какая часть полимера (по массе или объему) является кристаллической, то есть входит в состав полимерных кристаллитов. В отличие от низкомолекулярных кристаллических веществ, образцы полимеров практически никогда не бывают закристаллизованы нацело.

Кристаллические и аморфные участки в полимерах имеют различные свойства.

Свойства кристаллитов:

– обладают высокой плотностью;

– в них развиваются менее интенсивные молекулярные движения при температурах выше температуры стеклования;

– они характеризуются другим спектром молекулярной релаксации как в области механической и диэлектрической релаксации, так и в области ЯМР.

Наличие аморфных участков в полимерах наряду с кристаллическими областями обнаруживается самыми различными физическими и физико-химическими методами.

Одним из наиболее распространенных методов является рентеноструктурный анализ (РСА). **Рентгеноструктурный анализ** (рентгенодифракционный анализ) – один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке.

Исследования проводятся на рентгеновском дифрактометре (например, ДРОН-7 или аналогичном оборудовании). Чаще всего применяется CuKα – излучение, λ = 1.5405 Å. Диапазон углов может быть разным: от полной развертки до 10°–30° для исследования известных полимеров с известным положением характеристических пиков.

Для каждой группы материалов готовятся по три испытательных образца, размерами 2×1 см. Обработку результатов проводят с помощью ПО Origin Pro (OriginLab Co, Массачусетс, США) и Crystal.Impact.Match! (Crystal Impact Co, Германия).

Ключевые формулы, необходимые для обработки полученных данных приведены ниже.

Расчет размеров кристаллитов производится по формуле Шеррера:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (2)$$

где L_{hkl} – искомый размер кристаллитов в направлении, перпендирулярном кристаллографическим плоскостям hkl, выраженный в ангстремах; β – ширина на полувысоте пика, соответ-

ствующего кристаллической фазе; θ – угол дифракции; λ – длина волны падающего излучения; К – константа (здесь К= 0,89).

Расчет степени кристалличности производится по формуле:

$$\chi = \frac{\sum_{i=1}^{n} S^{i}_{крист}}{S_{аморф} + \sum_{i=1}^{n} S^{i}_{крист}}, \quad (3)$$

где $S^{i}_{крист}$ – площадь i-го пика кристаллической фазы; $S_{аморф}$ – площадь аморфного гало.

Более подробно с методикой обработки данных и проведения расчетов можно ознакомиться в **Лабораторной работе № 3**.

2.1.4. Свойства поверхности модифицированных полимеров: исследование смачиваемости и определение поверхностных энергий, поверхностное сопротивление

Измерение краевого угла смачивания и вычисление поверхностной энергии

Смачиваемость поверхности материалов водой и свободная поверхностная энергия (СЭП) являются важными свойствами, так как вода – является основой биологических жидкостей. Гидрофильные поверхности лучше интегрируются с клетками организма, однако гидрофобные материалы также используются, например, для временных устройств – катетеров, временных имплантатов, креплений.

Баланс гидрофильности и гидрофобности формализуется с помощью следующих параметров: краевой угол смачивания, значение свободной поверхностной энергии (СЭП).

Равновесная величина контактного угла определяется уравнением **Юнга-Дюпре**:

$$\sigma_{тв\text{-}г} = \sigma_{тв\text{-}ж} + \sigma_{ж\text{-}г} \cos\theta, \quad (4)$$

где $\sigma_{ж\text{-}г}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ; $\sigma_{тв\text{-}г}$ – поверхностное натяжение на границе твердая поверхность–газ; $\sigma_{в\text{-}ж}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость–твердая поверхность.

По значению краевого угла смачивания можно оценить поверхностную энергию. Поверхностная энергия содержит две компоненты: дисперсионную (силы Ван-дер-Ваальса, другие неспецифические взаимодействия) и полярную (сильные поверхностные взаимодействия и водородные связи). Поверхностная энергия рассчитывалась по уравнению **Оуэнса-Вендта**:

$$\sigma_{тв\text{-}ж} = \sigma_{тв\text{-}г} + \sigma_{ж\text{-}г} - 2\left(\sqrt{\sigma^{D}_{тв\text{-}г} \times \sigma^{D}_{ж\text{-}г}} + \sqrt{\sigma^{P}_{тв\text{-}г} \times \sigma^{P}_{ж\text{-}г}}\right), \quad (5)$$

где σ^{D}, σ^{P} – дисперсионная и полярная составляющие поверхностного натяжения соответственно.

При комбинировании уравнения (4) с уравнением (5) получаем уравнение **Оуэнса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (ОВРК)**, которое используется для определения компонентов поверхностной энергии твердых тел:

$$\frac{\sigma_{ж\text{-}г} \cos(\theta+1)}{2\sqrt{\sigma^{D}_{ж\text{-}г}}} = \frac{\sqrt{\sigma^{P}_{ж\text{-}г}}}{\sqrt{\sigma^{D}_{ж\text{-}г}}} \sqrt{\sigma^{P}_{тв\text{-}г}} + \sigma^{D}_{тв\text{-}г}, \quad (6)$$

Существует множество методов определения указанных параметров. Поверхностное и межфазное натяжение измеряют с помощью тензиометров. Если исследуемая система находится в термодинамическом равновесии (параметры системы не изменяются во времени), то определяют статическое поверхностное/межфазное натяжение с помощью метода кольца дью Нуи или пластины Вильгельми (тензиометры серии К), метода вращающейся капли (тензиометр SIT100) или метода висящей капли (приборы для измерения краевого угла серии DSA). Существуют три метода измерения краевого угла смачивания:

– метод лежащей капли;

– метод пластины Вильгельми;

– метод поднятия по капилляру.

Метод лежащей капли – самый распространенный среди исследователей в силу свой простоты и доступности.

В данном методе капля жидкости с известным поверхностным натяжением помещается на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть от не более 5 мм, что гарантирует, что краевой угол не будет зависеть от диаметра. В случае очень малых капелек будет велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации.

Изначально измерения проводились с помощью гониометра (ручного прибора для измерения контактного угла) или микроскопа. Современные технологии позволяют записать изображение капли и получить все необходимые данные с помощью программ.

В методе лежащей капли измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз. Частным случаем является метод «плененного пузырька»: краевой угол измеряется под поверхностью в жидкости.

Статический краевой угол – наиболее распространенный режим измерений.

При статическом методе размер капли не меняется в течение всего измерения, но это не означает, что угол контакта всегда остается постоянным, воздействие внешних факторов может привести к его изменению. Из-за седиментации, испарения и аналогичных химических или физических взаимодействий краевой угол будет самопроизвольно изменяться со временем.

Подробно, практическая реализация метода статической сидячей капли описана в **Лабораторной работе № 4**.

Поверхностное сопротивление

Полимерные материалы относятся к классу диэлектриков. **Диэлектрик** (изолятор) – вещество (материал), относительно плохо проводящее электрический ток. Электрические свойства диэлектриков определяются их способностью к поляризации во внешнем электрическом поле.

Одной из критических величин, характеризующих электрические свойства материалов. Является электрическое сопротивление. **Электрическое сопротивление** – физическая величина, характеризующая свойство проводника препятствовать прохождению электрического тока и равная отношению напряжения на концах проводника к силе тока, протекающего по нему.

Для объемных тел выделяют два типа сопротивлений: объемное и поверхностное.

Объемное сопротивление – это сопротивление, которое проявляет диэлектрик при протекании постоянного тока через его объем.

Поверхностное сопротивление – это сопротивление, которое проявляет диэлектрик при протекании постоянного тока по его поверхности. И поверхностное, и объемное сопротивление – определяются экспериментальным путем.

Объемное сопротивление зависит от материала изделия, а поверхностное меняется из-за загрязнений, влажности или наличия дефектов. Кроме того, рассматриваемые в данном курсе методы модификации также оказывают воздействие на этот параметр.

В первую очень, нанесение тонких металлических слоев увеличивает проводимость за счет, очевидно, создания проводящего слоя. Такого результата можно достичь ионной имплантацией, магнетронным распылением мишеней и другими методами. Также, плазменная обработка, за счет увеличения гидрофильности поверхности и, соответственно, адсорбцию молекул воды, что увеличивает проводимость.

Метод определения значения поверхностного сопротивления материалов подробно описан в **Лабораторной работе № 6.**

2.1.5. Молекулярное строение полимеров: инфракрасная спектроскопия, рентегнофлуоресцентный анализ, Рамановская спектроскопия, вискозиметрия, гель-проникающая хроматография

Молекулярное строение является отличительно особенностью полимеров. Ведь именно наличие в полимерном материале макромолекул с большим количеством повторяющихся звеньев особенное расположение и укладка этих молекул и определяют понятие «полимер». Потому исследование молекулярной массы материала, химических связей и атомного состава представляется важной задачей.

Все многообразие методов, используемых для решения этой задачи, можно разделить на три типа:

1) методы изучения химических связей в материале;

2) методы, оценивающие атомарный (элементный) состав материала;

3) специальные методы оценки молекулярной массы.

К первой группе можно отнести такие методы, как **инфракрасная** (**ИК-Фурье спектроскопия** и **рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия** (РФЭС).

ИК (ИК-Фурье) спектроскопия

Принцип метода основан на взаимодействии инфракрасного излучения с веществом. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является **инфракрасный спектр** – функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. **Детектирование и преобразование сигнала** – процесс, выполняемый прибором – инфракрасным спектрометром.

ИК-Фурье спектроскопия полученных образцов позволяет установить факты разрушения полимера, образование новых химических связей, разрушения, при наличии, загруженного лекарственного вещества и наличие или отсутствие химического взаимодействия между матрицей и активным веществом [35].

Спектры отражения материалов регистрируют на ИК-Фурье-спектрометре (например, Shimadzu FTIR-8300 (Shimadzu, Япония)) для определения качественного состава образцов. Спектры записывают с заданным разрешением (например, 4 $см^{-1}$) в заданном интервале (например, 4000–400 $см^{-1}$). Также используются различные приставки, в частности приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения). Для каждой группы материалов готовят минимум по три индивидуальных образца, размерами 1×1 см. Обработку результатов проводят с помощью ПО Origin Pro (OriginLab Co, Массачусетс, США).

Подробно обработка результатов исследования описана в **Лабораторной работе № 1**.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS)

ИК-спектроскопия работает со всем объемом исследуемого образца и дает интегральное преставление о состоянии химических связей в материале. Между тем, многие способы обработки, рассматриваемые в данном курсе, оказывают воздействие только на приповерхностные слои материалов. Чтобы оценить такие тонкие изменения вместо ИК-спектроскопии применяется рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS).

Данный метод позволяет получить полное представление о химии поверхностных слоев образцов и, следовательно, дает возможность интерпретировать результаты обработки материалов с помощью различных высокоэнергетических воздействий, описанных выше [36].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – полуколичественный спектроскопический метод исследования элементного состава, химического и электронного состояния атомов, на поверхности изучаемого материала.

Суть метода РФЭС заключается в определении величины работы выхода $A_{вых.}$ электрона, в спектроскопии свободных молекул называемой энергией ионизации, по известной величине энергии ионизирующего излучения hν и измеряемой в эксперименте кинетической энергии фотоэлектрона $E_{кин}$. При исследовании твёрдых тел величина Авых. или Есв (энергия связи) относительно уровня Ферми спектрометра определяется из соотношения:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} - \varphi_{сп}, \quad (7)$$

где $\varphi_{сп}$ – работа выхода материала спектрометра.

Результатом исследования является спектр РФЭС, а также значения атомного (элементного) состава.

Подробно, обработка результатов исследования и анализ полученных данных, представлены в **Лабораторной работе № 2.**

Ко второй группе – методам, оценивающим атомарный (элементный) состав материала можно отнести энерго-дисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDAX), рентгенофлуоресцентный анализ (XRF) и Романовскую спектроскопию.

Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDAX)

Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDAX) – аналитический метод элементного анализа твёрдого вещества, базирующийся на анализе энергии эмиссии его рентгеновского спектра, вариант рентгеноспектрального анализа. Зачастую, этот метод реализуется приставкой к электронному микроскопу.

С помощью пучка электронов (в электронных микроскопах) или рентгеновских лучей (в рентгеновских флуоресцентных анализаторах) атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе образца. Расчет полуколичественного химического состава покрытия проводится методом трех поправок: на средний атомный номер, поглощение и флуоресценцию [37].

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА, XRF)

Метод РФА основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением. При взаимодействии с высокоэнергичными фотонами атомы вещества переходят в возбуждённое состояние, что проявляется в виде перехода электронов с нижних орбиталей на более высокие энергетические уровни вплоть до ионизации атома. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). Далее соответственно по энергии и количеству квантов судят о строении вещества. По своей сути метод близок с EDAX.

Данный метод применяется для уточнения и, при необходимости корректировки интерпретации результатов ИК-спектроскопии и EDAX [38].

Рамановская спектроскопия

Суть метода заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают луч с определённой длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается. Получен-

ные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (0,001% интенсивности) рамановские лучи от более интенсивных (99,999%) рэлеевских. «Чистые» рамановские лучи усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует их частоту [39].

Рамановская спектроскопия дает информацию о внутримолекулярных и межмолекулярных колебаниях и помогает составить более полное представление о реакции. Как рамановская, так и ИК-Фурье спектроскопия дают спектральную характеристику колебаний молекул («молекулярный отпечаток») и применяются для идентификации веществ. При этом рамановская спектроскопия может дать дополнительную информацию о низкочастотных модах и колебаниях, которые указывают на особенности кристаллической решетки и молекулярной структуры.

Гель-проникающая (эксклюзионная хроматография) (ГПХ)

Как было отмечено выше, особенностью полимерных материалов является наличие в их составе макромолекул. В повторяющихся звеньях имеются повторяющиеся химические связи и, следовательно, повторяющиеся колебания этих связей. ИК-спектроскопия устанавливает наличие этих колебаний, однако определение их количества таким методом затруднено. Чтобы определить это значение – молекулярную массу полимера в основе материала, используют другие методы: дифференциальная сканирующая калориметрия, о которой будет сказано ниже, и гель-проникающая (эксклюзионная хроматография) (ГПХ).

Эксклюзионная хроматография представляет собой вариант жидкостной хроматографии, в котором разделение происходит за счет распределения молекул между растворителем, находящимся внутри пор сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами, т.е. неподвижной фазой служит пористое тело или гель, а различное удерживание веществ обусловлено различия в размерах молекул веществ, их форме и способности проникать в поры неподвижной фазы. В названии метода отражен механизм процесса, от английского термина *Size Exclusion*, означающего исключение по размеру. **Гель-проникающая хроматография (ГПХ)** – эксклюзионная хроматография, в которой неподвижной фазой служит гель.

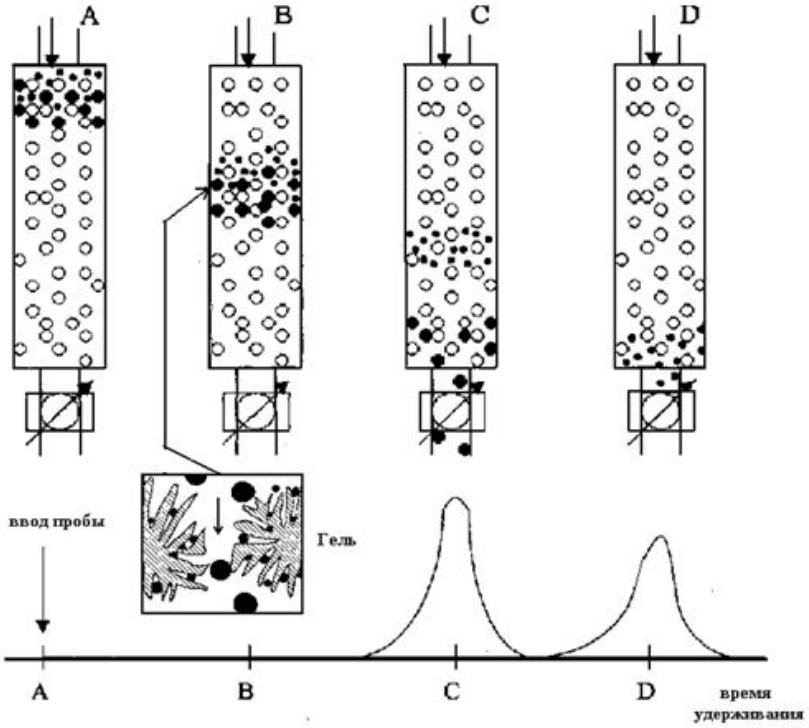


Рис. 22. Принцип разделения и детектирования пробы в эксклюзионной хроматографии:
A – ввод образца; *B* – разделение по размерам; *C* – выход крупных макромолекул;
D – выход мелких макромолекул

В отличие от остальных вариантов ВЭЖХ, где разделение идет за счет различного взаимодействия компонентов с поверхностью сорбента, роль твердого наполнителя в эксклюзионной хроматографии заключается только в формировании пор определенного размера, а неподвижной фазой является растворитель, заполняющий эти поры (рис. 22).

Принципиальной особенностью метода является возможность разделения молекул по их размеру в растворе в диапазоне практически любых молекулярных масс – от 10^2 до 10^8, что делает его незаменимым для исследования синтетических высокомолекулярных веществ и биополимеров.

С помощью данного метода определяются два основных параметра: среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы.

Среднечисловая молекулярная масса M_n – суммарная масса всех молекул полимера в образце, поделенная на общее количество молекул полимера в этом образце. Среднечисловая молекулярная масса используется для всех стехиометрических и термодинамических расчетов.

Среднемассовая молекулярная масса M_w представляет собой сумму масс отдельных фракций.

Помимо метода ГПХ, также используется метод вискозиметрии, однако этот метод является крайне чувствительным к изменению температуры, требует высокой квалификации исследователя. Кроме того, в этом методе расходуется большой объем материалов, причем неэффективно.

2.1.6. Термические свойства полимеров: ТГА, ДСК

Термические свойства, характеризующие поведение материалов при различных температурах, особенно важны для конструкционных и некоторых видов функциональных материалов. Для материалов, рассматриваемых в данном курсе, поведение вне целевого интервала (20–40°С) не представляет значительного интереса. Однако применение методов исследования термических свойств может дать много информации о взаимодействии компонентов в многокомпонентных системах (например, при введении лекарственных средств, при нанесении покрытий или при наличии в материале нескольких фаз).

Среди этой группы методов стоит отдельно выделить два: **термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию** (ДСК).

Термогравиметрия (ТГА)

Термогравиметрия или термогравиметрический анализ (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры [40].

Этот метод анализа заключается в наблюдении массы исследуемой навески вещества при изменении её температуры. Результатом анализа являются ТГ-кривые – зависимости массы навески (или изменения массы навески) от температуры или времени. Для интерпретации результатов ТГ-анализа необходима обработка ТГ-кривых. В частности, производная от ТГ-сигнала (скорость изменения массы), представляемая кривой ДТГ, позволяет установить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро.

ТГ-анализ широко используется в исследовательской практике для определения температуры деградации полимеров.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это термоаналитическая методика, в которой разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры. И образец, и эталон поддерживаются при практически одинаковой температуре в течение всего эксперимента. Как правило,

температурная программа для анализа ДСК разработана таким образом, что температура держателя образца линейно увеличивается как функция времени. Контрольный образец должен иметь хорошо определенную теплоёмкость в диапазоне температур, подлежащих сканированию.

ДСК широко используется при исследовании полимерных материалов для определения их тепловых переходов. Важные термические переходы включают **температуру стеклования** (Tg), **температуру кристаллизации** (Tc) и **температуру плавления** (Tm). Наблюдаемые тепловые переходы можно использовать для сравнения материалов, хотя одни только переходы однозначно не определяют состав.

Точки плавления и стеклования для большинства полимеров доступны в стандартных справочниках, и ДСК исследование может показать деградацию полимера при снижении ожидаемой температуры плавления. Tm зависит от молекулярной массы полимера и его термической предыстории.

Процент кристаллического содержания полимера может быть оценен по пикам кристаллизации / плавления кривой ДСК с использованием контрольных точек плавления, найденных в литературе.

2.2. Биологические свойства и взаимодействие с организмами: биосовместимость, антибактериальные свойства, иммуномодуляция

2.2.1. Биосовместимость

Биосовместимость (англ. biocompatibility) – способность материала встраиваться в организм пациента, не вызывать побочных клинических проявлений и индуцировать клеточный или тканевой ответ, необходимый для достижения оптимального терапевтического эффекта.

Изначально термин использовался в контексте имплантируемых устройств для длительного применения в клинических целях. Первоначально основным требованием к материалам была безопасность, которая достигалась через их химическую и биологическую инертность. Материалы должны были быть нетоксичны, неканцерогенны, неаллергенны, нетромбогенны и т. п. Этот список отсутствующих свойств и определял понятие биосовместимости. К материалам такого типа относятся сплавы металлов на основе титана и платины, полимеры на основе полиэтилена и силикона.

В зависимости от реакции ткани на имплантат можно выделить 4 категории материалов:

1) токсичные (убивают окружающие ткани);

2) инертные (вокруг таких в организме образуется волокнистая неприлегающая ткань);

3) биоактивные (возникает прилегающая межповерхностная связь материала и ткани, инкапсуляция минимальная);

4) биорезорбируемые (материал по мере растворения замещается тканью организма хозяина, продукты растворения должны быть нетоксичными).

В данном курсе мы фокусируемся на разработке биодеградируемых и биорезорбируемых материалов с приданием им положительных, необходимых биоактивных свойств.

2.2.2. Исследование антибактериальных свойств

Так как одним из важных направлений в современной материаловедении является разработка материалов с антибактериальным свойствами, исследование антибактериальной активности получаемых экспериментальных образцов представляется крайне важной задачей.

Антибактериальные свойства могут быть приданы материалу путем ионной имплантации или нанесению тонких пленок металлов – серебра или меди [41].

Ниже приведен пример методики изучения антибактериальной активности полученных материалов.

Пример методики:

Для изучения влияния образцов на грамположительную и грамотрицательную микрофлору в качестве тест-объектов используются бактерии Стафилококк золотистый (Staphylococcus aureus). Используемые методы: определение антибактериальной активности образцов модифицированным диско-диффузионным методом по стандартной фармакопейной методике (ОФС.1.2.4.0010.15).

Твердая среда для посева Staphylococcus aureus – стандартная для данного тест объекта в авторской модификации – яичный ГРМ-агар, содержащий, г/л: гидролизат рыбной муки – 8, пептон мясной – 8, хлорид натрия – 4, раствор яичного желтка – 200 мл. Инкубирование в термостате при температуре 37–38°С.

Подготовка образцов:

1) Каждый образец имеет квадратную форму с площадью 0,25 см^2.

2) Стерилизация образцов осуществляется методом ультрафиолетового облучения в парах хлорной извести в течение 30 минут в стерильных условиях.

3) Стерилизация твердой питательной среды для определения диаметров зон подавления (1 ат. и 120°С в течение 30 мин) с последующим разливом в чашки Петри в стерильных условиях.

Ход эксперимента:

1) Выращивание маточной культуры бактерий. Спустя 24 часа проводится высев на плотные среды для установления исходной численности бактерий и контроля чистоты маточной культуры.

2) На каждую чашку Петри с 15 мл соответствующей плотной питательной среды осуществляется посев штамма S. aureus методом газона (0,1 мл суспензии клеток в концентрации ($1 \cdot 10^6$) клеток/мл) из чистой культуры. Затем в центр чашки с помощью стерильного пинцета помещается образец в виде квадрата. Инкубирование осуществляется при температуре +37–38°С в течение 48 часов.

3) После инкубации измеряется зона подавления роста бактерий с точностью до 0,1 мм. Зона ингибирования роста впервые измеряется через 48 часов после посева, затем – через каждые 24 часа 4 раза. Чем больше зона ингибирования роста бактерий, тем выше антибактериальная активность образца. Зоной ингибиции роста бактерий считалась зона полного подавления роста колоний. Однако при этом игнорируются единичные и очень мелкие колонии бактерий в зоне подавления экспериментальных образцов материалов (ОФС.1.2.4.0010.15).

2.2.3. Иммуномодуляция, взаимодействие с клетками иммунитета

В заключение, рассмотрим один из наиболее важных процессов, который происходит при взаимодействии имплантируемых материалов с организмом человека – **иммунные реакции**. Клетки иммунитета, в частности, макрофаги – первые клетки, которые вступают во взаимодействие с поверхностью материала. Поэтому влияние материалов на рост, размножение и секрецию специальных сигнальных молекул – цитокинов именно этих клеток является «золотым стандартом» в первичной оценке иммунного потенциала разрабатываемых материалов.

Материалы кокультивируют с макрофагами различных фенотипов, а затем оценивают уровни секреции цитокинов. Это позволяет оценить вероятность возникновения воспалительного процесса. Кроме того, клетки можно закрепить на поверхности с помощью параформальдегида, а затем изучать их с помощью СЭМ, как было описано в начале этой главы.

3. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Каждый эксперимент должен быть поставлен в соответствии с целью достижения максимальной достоверности результатов. Иными словами, недостаточно правильно выбрать метод исследования, провести пробоподготовку, которая бы не засоряла и не разрушала бы образцы, но и спланировать весь эксперимент таким образом, чтобы полученные результаты после интерпретации давали максимально близкое к истине представление о свойствах материала.

В частности, важной является наработка данных для статистической обработки. Недостаточно измерить параметр один раз. Каждое измерение должны быть выполнено минимум в трех (оптимально в пяти) повторах. Так стоит изменять толщину образцов, их механические характеристики и др. Для некоторых параметров, таких как средний диаметр волокон для волокнистых материалов, средний размер пор и т.п. имеет смысл выполнять до ста измерений в соответствии с выбранной методикой. Микроскопические исследования, если невозможно получить изображение всего образца при выбранном увеличении, выполняются в трех-пяти разных участках поверхности образца. Некоторые исследования, такие как ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ чаще всего выполняются один раз, однако в идеальных условиях и их стоит выполнять не менее трех раз.

Полученные данные необходимы не только для определения среднего значения исследуемого параметра, но и для статистического анализа.

3.1. Статистический анализ

Для статистического анализа зачастую используется программное обеспечение **Prism** (GraphPad Software, США). Это ПО особенно эффективно для определения значимости различий между выборками. Например, модуль Юнга исследуемых материалов был до обработки в среднем 10 Гпа, а после обработки – 12 ГПа. Является ли такое изменение значительным или находится в пределах погрешности? Для ответа на этот вопрос проводится статистический анализ выборок. Например, для данных, имеющих ненормальное распределение, применяется критерий Манна-Уитни. Разница считается достоверной при уровне значимости $p < 0,05$ [42].

3.2. Расчеты и графика

Для графического представления результатов ELISA (ИФА) используется программное обеспечение Prism (GraphPad Software, США): построение диаграмм, отображение статистических параметров. Для анализа СЭМ-изображений используется ПО ImageJ (National Institutes of Health, США), для построения диаграмм распределения – ПО Origin Pro (OriginLab Co, Массачусетс, США) Обработка результатов измерений также проводится в MS Excel (Microsoft Corporation, США). Общая графическая и текстовая часть выполняется преимущественно в MS Office (Microsoft Corporation, США).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание и изучение свойств новых материалов невозможно без применения обширного комплекса методов исследования, включающих не только инструментальные, но и компьютерные методы. Средства измерений и их обработки должны соответствовать международным стандартам, так как только при выполнении этого условия, полученные и интерпретированные результаты могут быть опубликованы в международных и российских научных журналах высокого уровня. Публикация результатов является неотъемлемой частью взаимодействия между учеными, и только при таком взаимодействии, открытом диалоге, может быть создано подлинно ценное научное знание, практическая реализация которого улучшает жизни людей и становится двигателем развития человечества.

Описанный комплекс процедур и исследований позволит достичь поставленных в научной работе целей и получить полезные и качественные результаты.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Исследование химического состава методом ИК-спектроскопии

Цель работы: Ознакомление с методикой исследования химической структуры материалов на основе полилактида с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии и обработки спектров с помощью ПО Origin.Pro.

Приборы и реактивы: ИК-Фурье спектрометр, образец полимерного материала, ПО Origin.Pro.

Теоретическая часть

Инфракрасная спектроскопия (колебательная спектроскопия) – раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие инфракрасного излучения с веществами.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Экспериментальным результатом в ИК-спектроскопии является инфракрасный спектр – функция интенсивности пропущенного инфракрасного излучения от его частоты. Обычно инфракрасный спектр содержит ряд полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца.

Колебательные спектры органических соединений обычно имеют сложную структуру и содержат большое число полос разной формы и интенсивности. Экспериментально установлено, что наличие тех или иных полос в определённой области спектра свидетельствует о наличии в молекуле соответствующих им функциональных групп. При интерпретации спектров молекул важнейшим понятием оказывается понятие характеристичности колебаний. При сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют приблизительно одинаковые частоты и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются характеристическими. Энергия характеристического колебания сосредоточена в основном на одной определенной связи, так что ковалентную связь некоторых атомов A-B в молекуле можно рассматривать как некоторую независимую молекулу. Характеристическими являются колебания с участием атомов водорода и дейтерия, а также с участием группировок, содержащих двойные и тройные связи: –O H, NH, SH, CH, C=C, C=O, C=N, C=C=O, N=O, S=O, P=O и др. Колебания подразделяются на валентные, при которых преимущественно изменяются длины связей, и деформационные, при которых наибольшее изменение характерно для величин валентных углов. Валентные колебания подразделяется на симметричные и асимметричные, а деформационные на крутильные, ножничные, маятниковые и другие. Важнейшие характеристики полосы поглощение представлены на рис. 23.

Таким образом, исследование химического состава материала методом ИК-спектроскопии включает в себя получение данных о зависимости интенсивности от длины волны исследующего излучения, построение спектров с помощью ПО Origin.Pro, идентификация пиков и соотнесение их с колебаниями химических связей, анализ полученной информации.

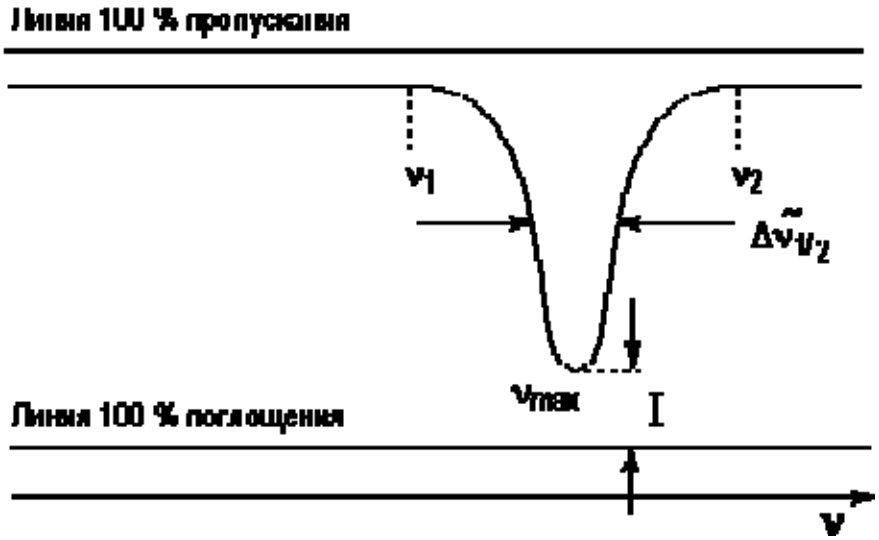


Рис. 23. Важнейшие характеристики полосы поглощения

Приготовление образцов

Для исследования готовят испытательный образец размерами 1×1 см путем вырезания их по шаблону хирургическим скальпелем из выданного материала. Образцы помещаются в zip-пакеты и маркируются соответствующим шифром.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1) Получить у преподавателя материал для исследований. Выполнить нарезку образцов. Нанести на пакеты шифр образцов.

2) Под наблюдением оператора, следуя его инструкциям, выполнить тестирование образцов.

3) Получить от оператора данные результатов эксперимента и выполнить их цифровую обработку.

4) Итак, мы приступаем к цифровой обработке данных ИК-Фурье спектроскопии, полученных на спектрометре.

5) Обычно, оператор прибора предоставляет результаты в виде архива, в котором в формате .png находятся исходные файлы результатов, а в формате .xls (.xlsx) сводную таблицу по всем изученным образцам. На рис. 24 представлен вариант внутреннего наполнения архива, а на рис. 25 – один из полученных спектров. Нашей задачей в данной работе будет построение таких же кривых с помощью ПО Origin.Pro, причем строиться будут на одном графике несколько кривых. Это необходимо для того, чтобы провести адекватное сравнение результатов.

Далее мы будем работать с файлом .xls, который в открытом виде представлен на рис. 26.

Желтым обозначены названия образцов – шифр, который исследователь отдает оператору прибора. Зеленым – столбцы, обозначающие интенсивность излучения.

ВАЖНО! Не называйте группы образцов (шифр) так, как в данном примере: название должно состоять из букв и цифр или только букв, возможно использование знаков.

6) Общий вид главного окна и основной интерфейс программы Origin.Pro (далее – программа) представлен на рис. 27. Познакомиться с основными функциями данного ПО вы можете познакомиться в дополнительной литературе [43].

7) Итак, сохраним проект и дадим ему название (рис. 28, 29).

ВАЖНО! Называйте все проекты и все файлы, с которыми работаете правильно: фамилия и инициалы_суть файла_дата последнего обращения.

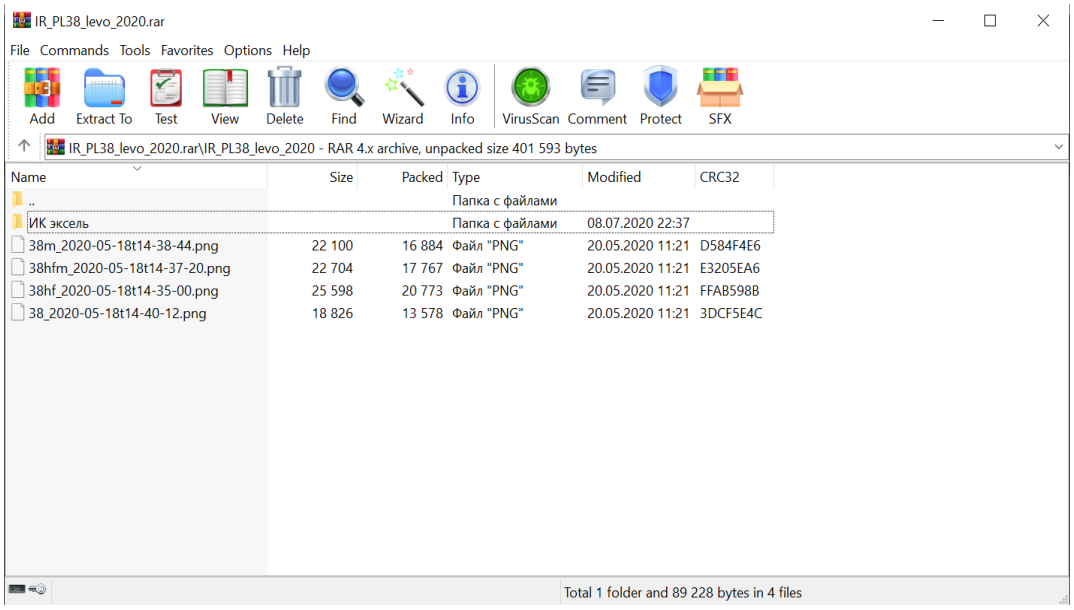


Рис. 24. Внутреннее наполнение полученного архива

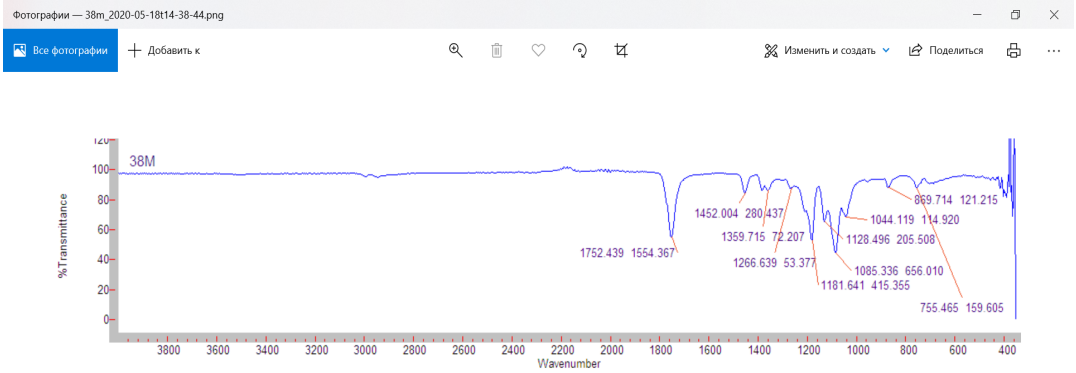
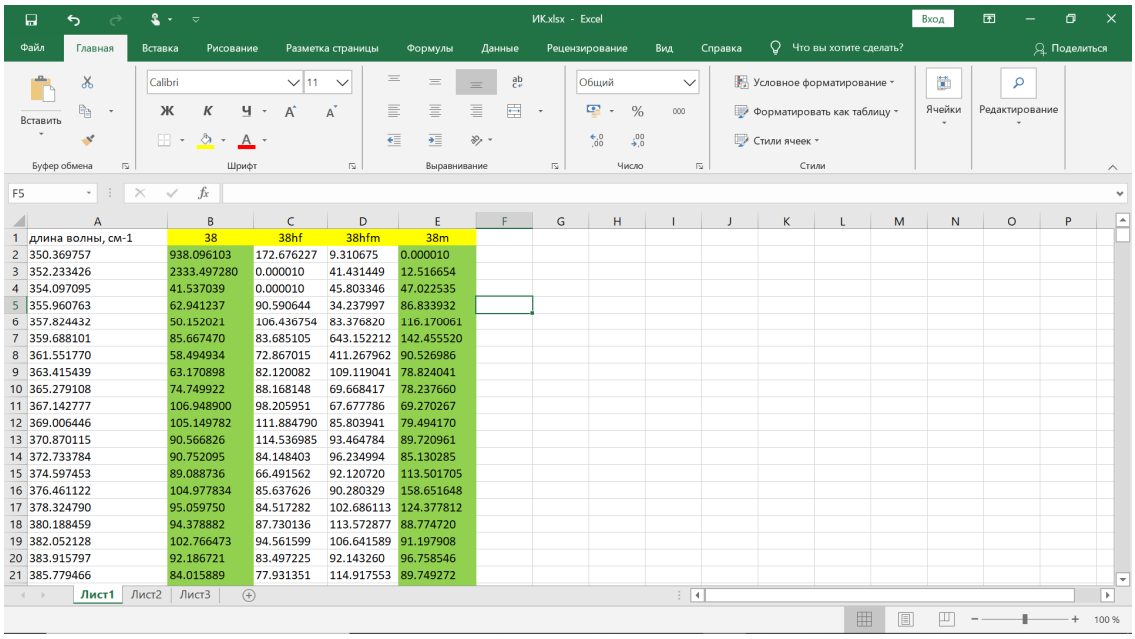


Рис. 25. Окно файла спектральных данных



	A	B	C	D	E
1	длина волны, см-1	38	38hf	38hfm	38m
2	350.369757	938.096103	172.676227	9.310675	0.000010
3	352.233426	2333.497280	0.000010	41.431449	12.516654
4	354.097095	41.537039	0.000010	45.803346	47.022535
5	355.960763	62.941237	90.590644	34.237997	86.833932
6	357.824432	50.152021	106.436754	83.376820	116.170061
7	359.688101	85.667470	83.685105	643.152212	142.455520
8	361.551770	58.494934	72.867015	411.267962	90.526986
9	363.415439	63.170898	82.120082	109.119041	78.824041
10	365.279108	74.749922	88.168148	69.668417	78.237660
11	367.142777	106.948900	98.205951	67.677786	69.270267
12	369.006446	105.149782	111.884790	85.803941	79.494170
13	370.870115	90.566826	114.536985	93.464784	89.720961
14	372.733784	90.752095	84.148403	96.234994	85.130285
15	374.597453	89.088736	66.491562	92.120720	113.501705
16	376.461122	104.977834	85.637626	90.280329	158.651648
17	378.324790	95.059750	84.517282	102.686113	124.377812
18	380.188459	94.378882	87.730136	113.572877	88.774720
19	382.052128	102.766473	94.561599	106.641589	91.197908
20	383.915797	92.186721	83.497225	92.143260	96.758546
21	385.779466	84.015889	77.931351	114.917553	89.749272

Рис. 26. Диалоговое окно программы Excel для работы с информационным файлом

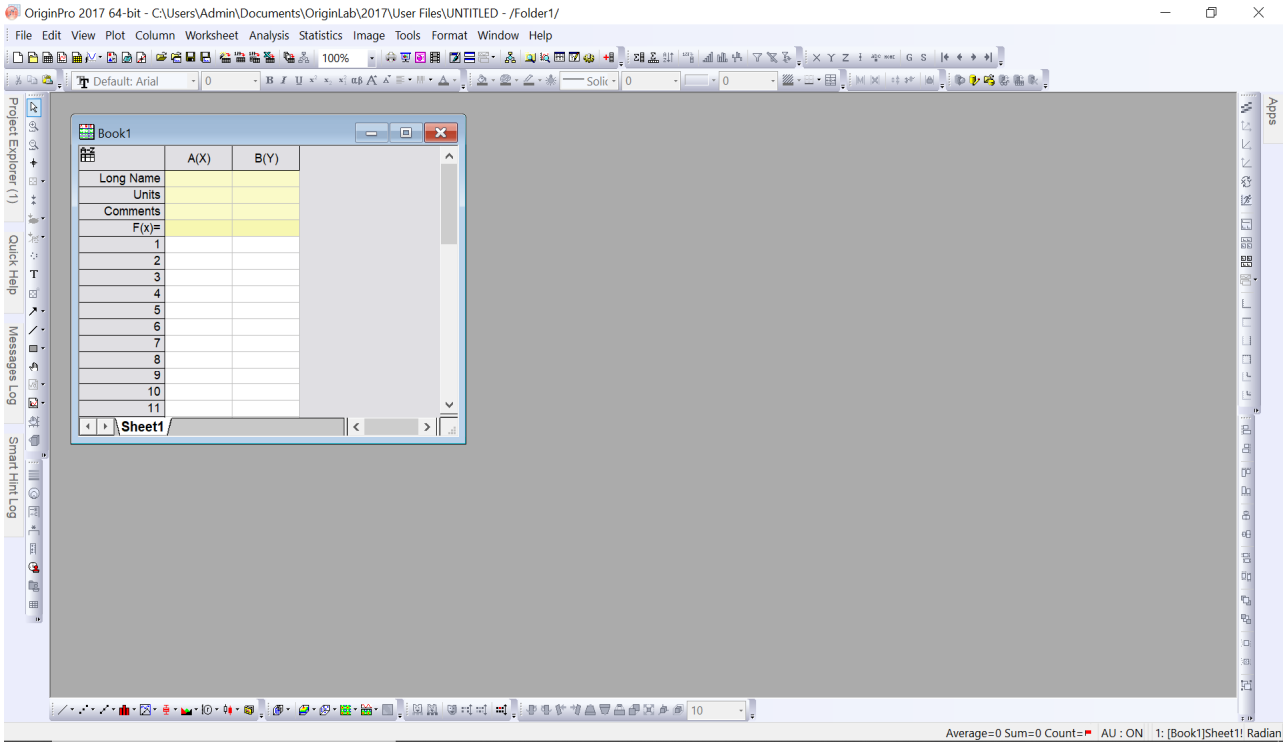


Рис. 27. Основной интерфейс программы Origin.Pro

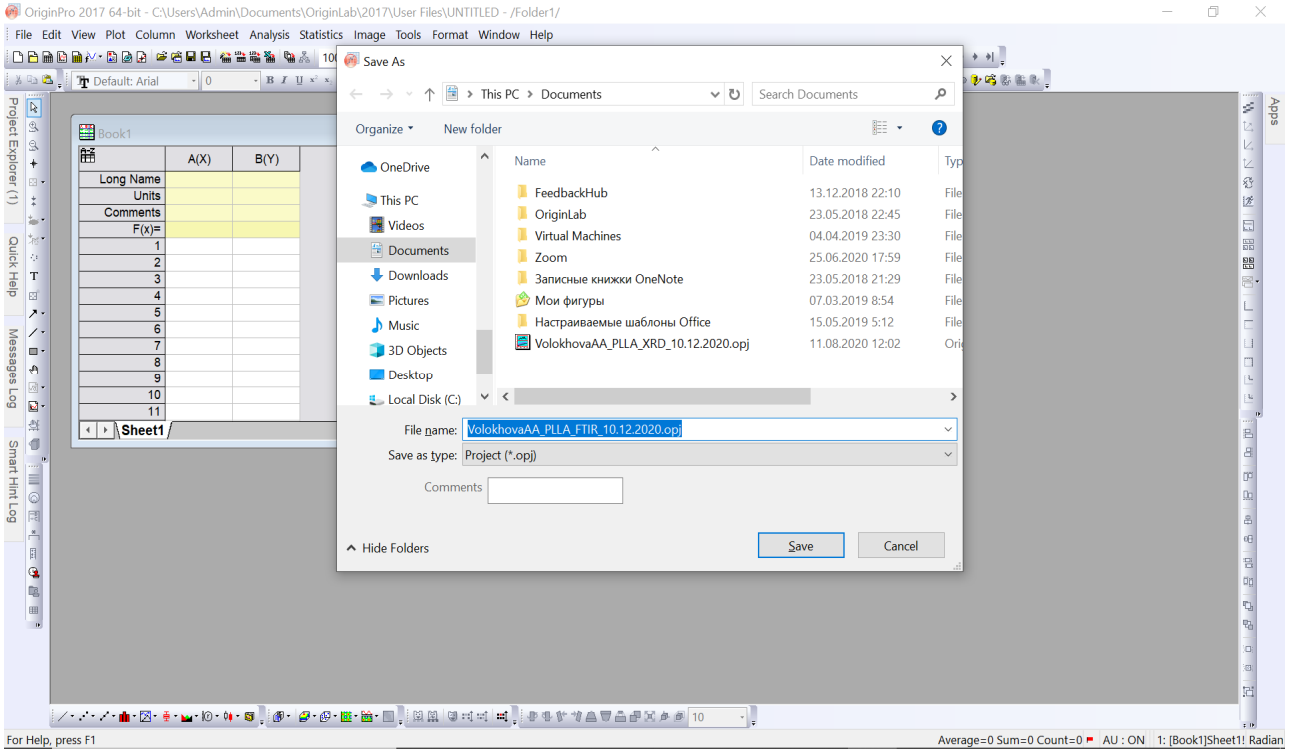


Рис. 28. Диалоговое окно сохранения проекта

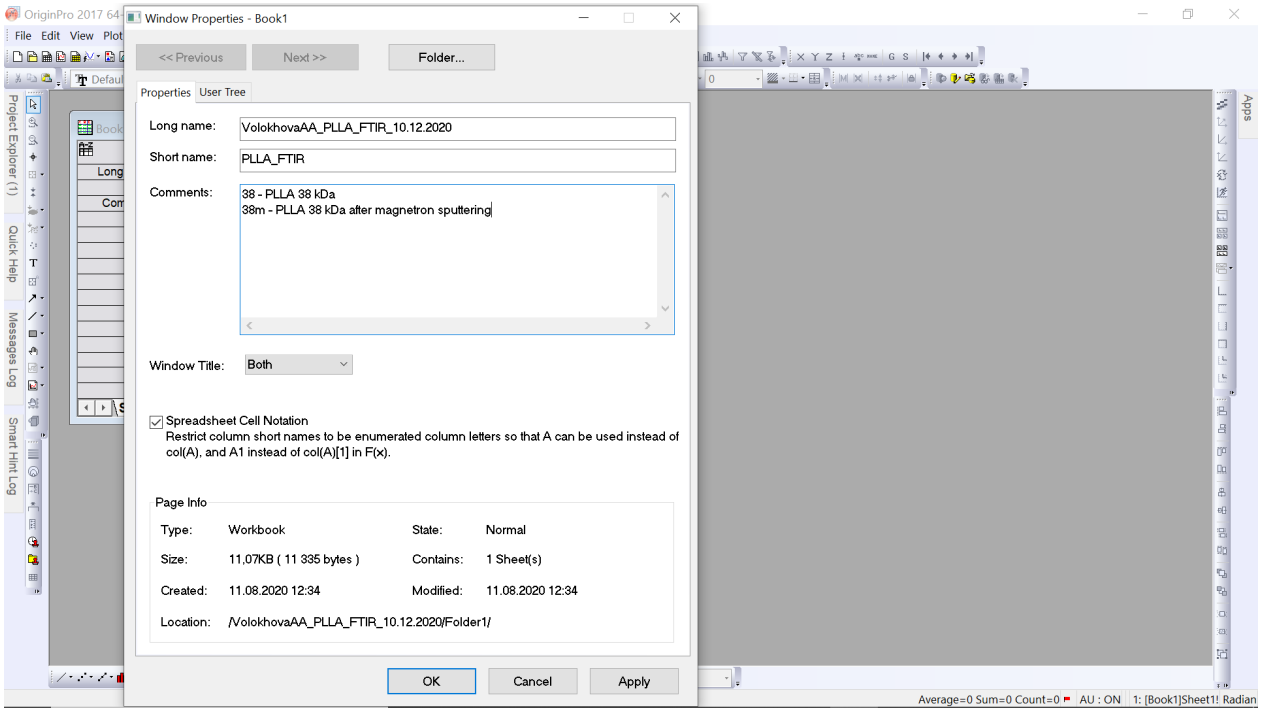


Рис. 29. Диалоговое окно сохранения проекта

8) Теперь перенесем данные из Excel в программу (рис. 30). Заполняем поля обозначения осей: длина волны, изменяется в см$^{-1}$ и пропускание в % (обозначение осей можно посмотреть в спектрах, построенных прибором автоматически). В поле «Комментарии» вносим шифр образца. В данном случае – это «38» и «38М». Затем переносим путем копирования-вставки столбцы с данными.

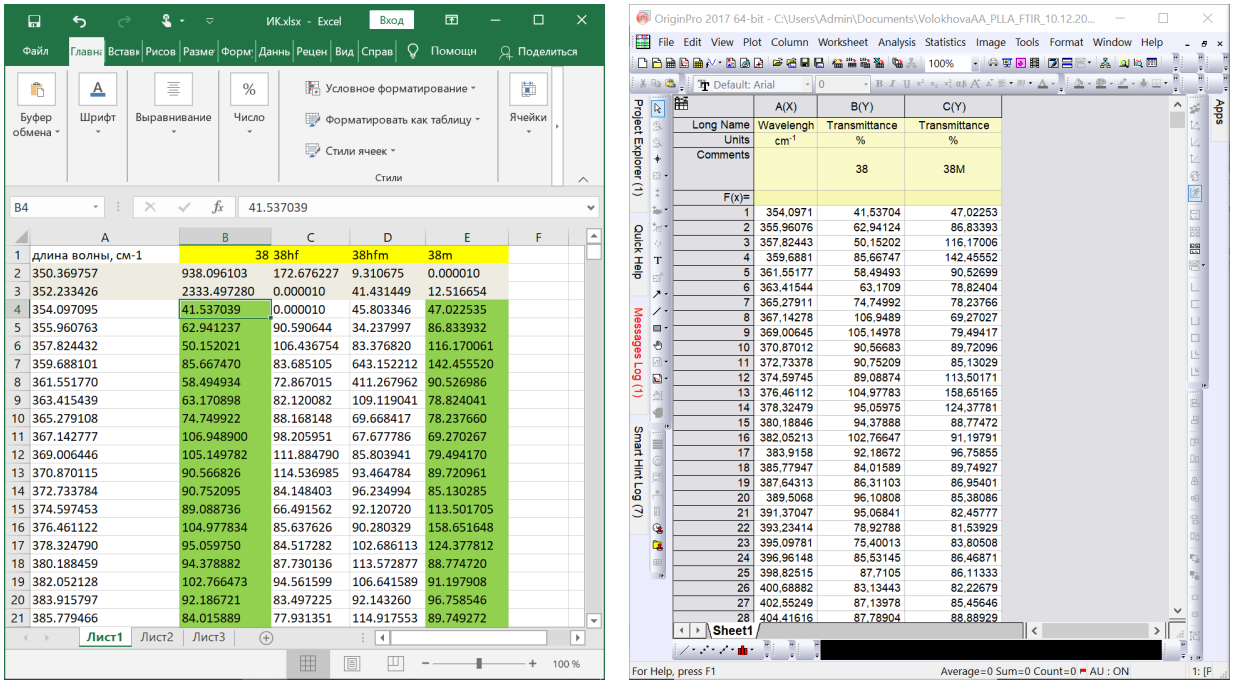


Рис. 30. Окно переноса информации из Excel в программу

9) Чтобы построить график зависимости интенсивности прошедшего через образец излучения от длины волны исследующего пучка (ИК-Фурье спектр), необходимо выбрать команду Plot-Multi-Y (в некоторых версиях – «Waterfall») (рис. 31).

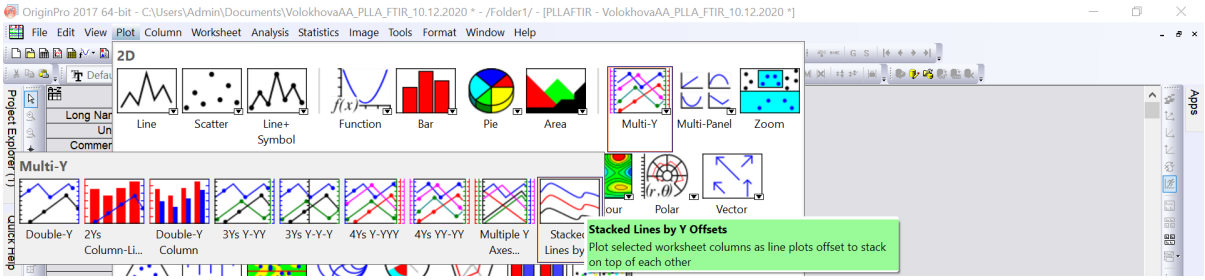


Рис. 31. Окно начала построения графиков

10) В окне настройки графика выбираем соответствующие осям столбцы (рис. 32), нажимаем Add.

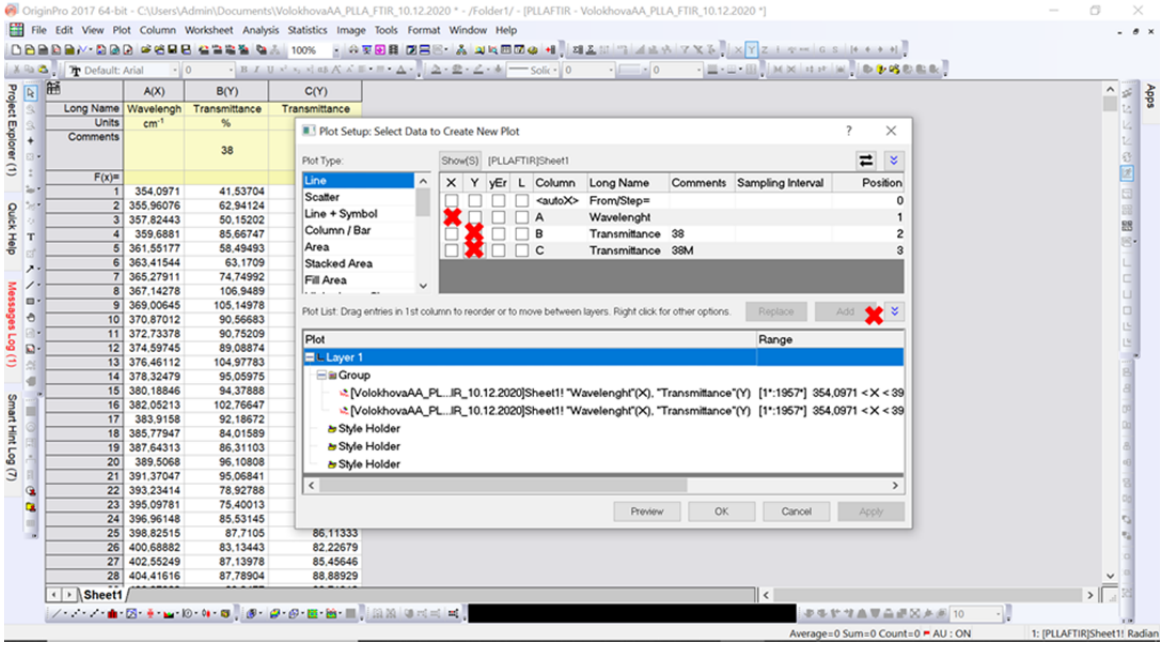


Рис. 32. Окно настройки графика

На рис. 33 представлен получившийся график.

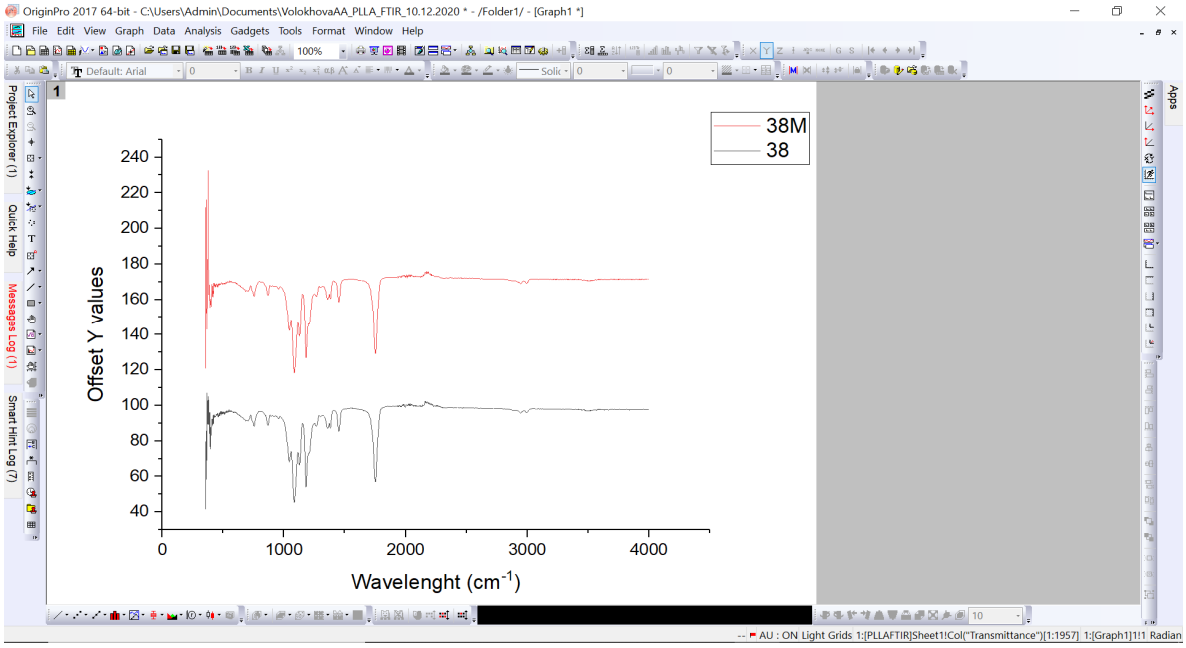


Рис. 33. Полученный график

ВАЖНО! ИК-спектроскопия позволяет получить как пики пропускания/поглощения (пики на графике «вниз»), так и пики отражения (пики на графике «вверх». Это РАЗНЫЕ спектры. Просто менять направление осей, чтобы изменить направление пиков, пытаясь перестроить кривые поглощения в кривые отражения – неправильно.

Как видно, график расположен далеко от начала координат и представляет собой набор огромного количества пиков. Работать с таким графиком неудобно, потому далее мы выполним процедуры по приведению зависимости в подходящий для анализа вид.

11) Сначала впишем верное название оси ординат: щелкаем по текстовому блоку и меняем текст (Offset Y values → Transmittion (%). Вызовем диалоговое окно корректировки осей двойным щелчком по ним.

12) Теперь откорректируем оси: зададим начальные значения осей так, чтобы ось абсцисс начиналась с 600 и заканчивалась на 1900. В нашем случае, это – интересующий нас интервал длин волн (рис. 34). Аналогичным образом откорректируем также ось ординат: на свое усмотрение, главное, чтобы на графике не было излишне много пустого пространства и при этом линии не теснили друг друга. Результат выполнения этих шагов представлен на рис. 35.

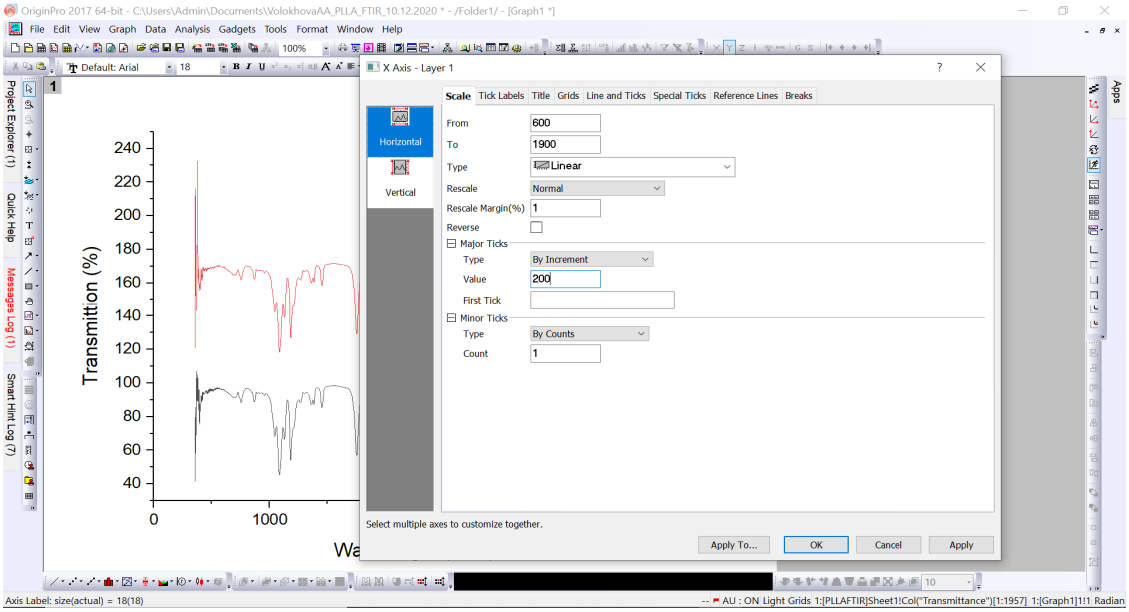


Рис. 34. Окно корректировки оси абсцисс на графике

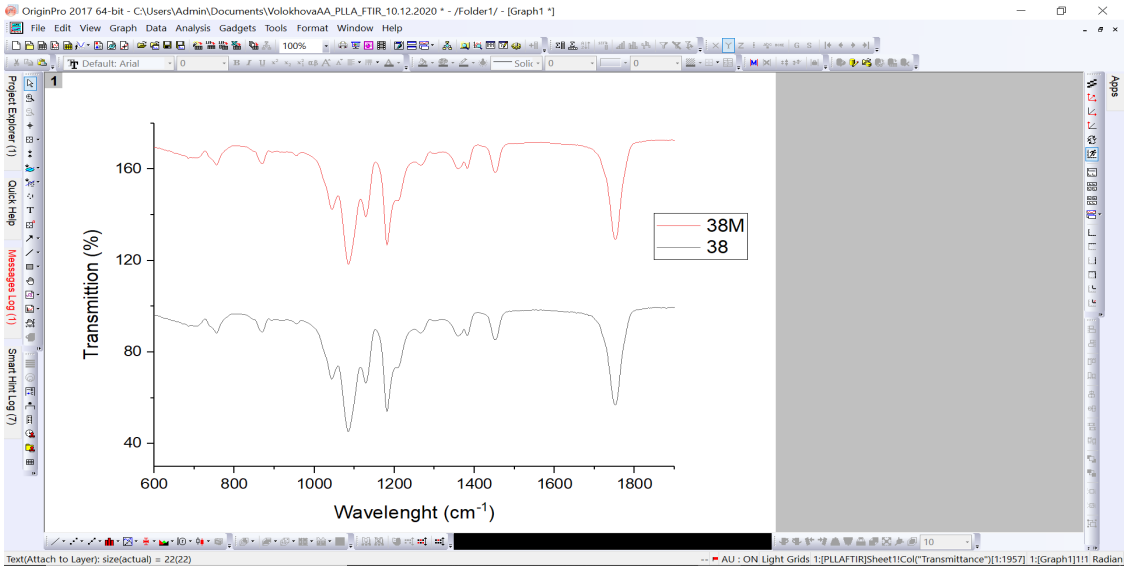


Рис. 35. Окно результата выполнения корректировки графика

13) Зачастую для интерпретации результатов удобно представить спектр в виде зависимости от больших длин волн к меньшим. Чтобы сделать это, вызываем окно работы с осями и отмечаем символом ☑ опцию «Reverse».

14) Поскольку мы изменили направление оси абсцисс, ось ординат тоже переместится вправо. Ее можно переместить влево в привычное положение вручную, равно как и подпись к ней. На рис. 36 показано, как можно изменить направление засечек на осях (внутрь или наружу).

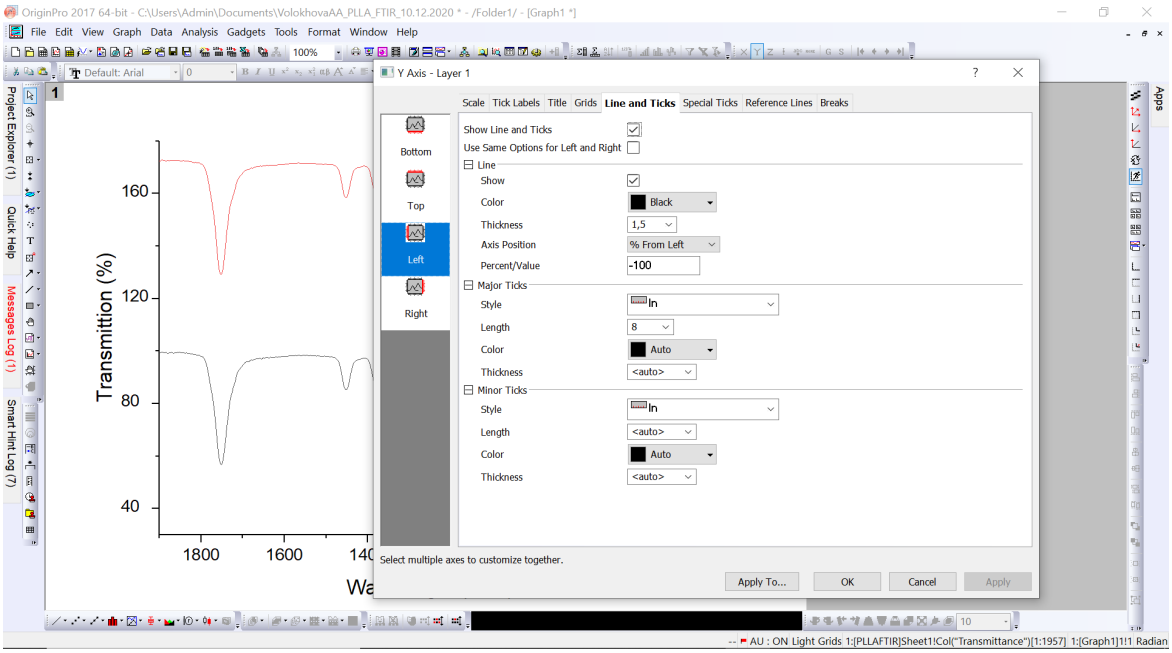


Рис. 36. Окно изменения засечек на осях графика

Кроме того, для большей наглядности можно изменить толщину линий спектров (рис. 37).

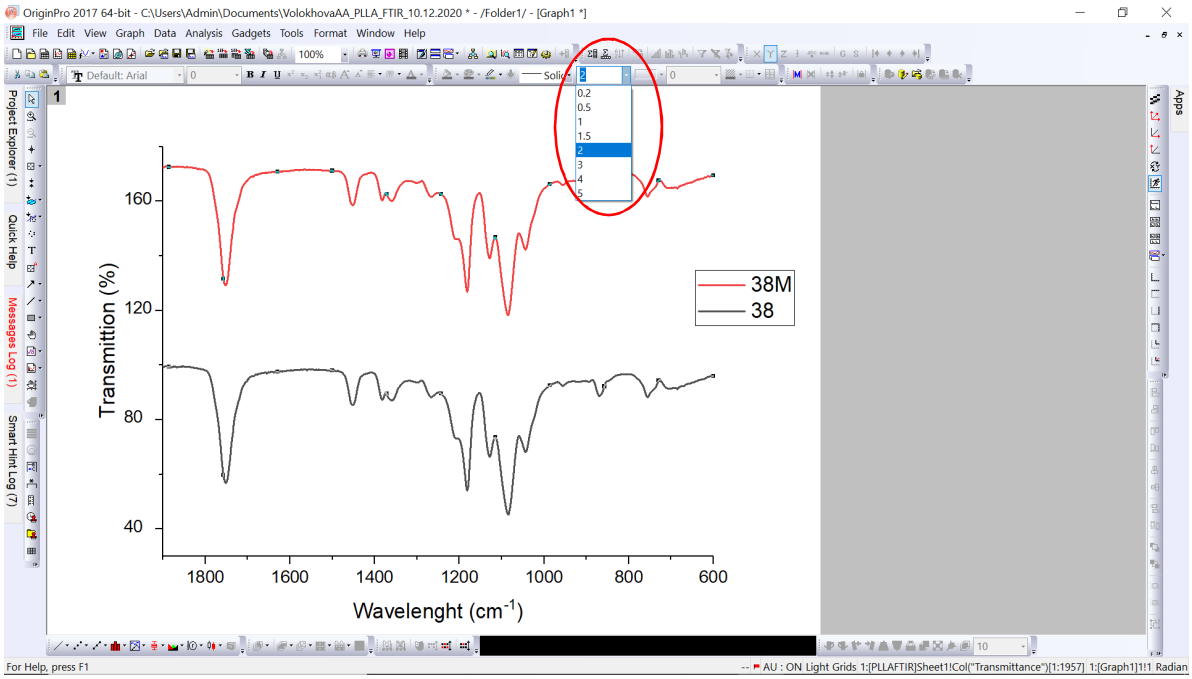


Рис. 37. Окно изменения толщины линий спектра

15) Теперь отметим интересующие нас полосы поглощения. Делать это будем с помощью вертикальных линий, пересекающих оба спектра. Это покажет наличие или отсутствие смещения пиков. Для создания линии используем Line Tool (рис. 38).

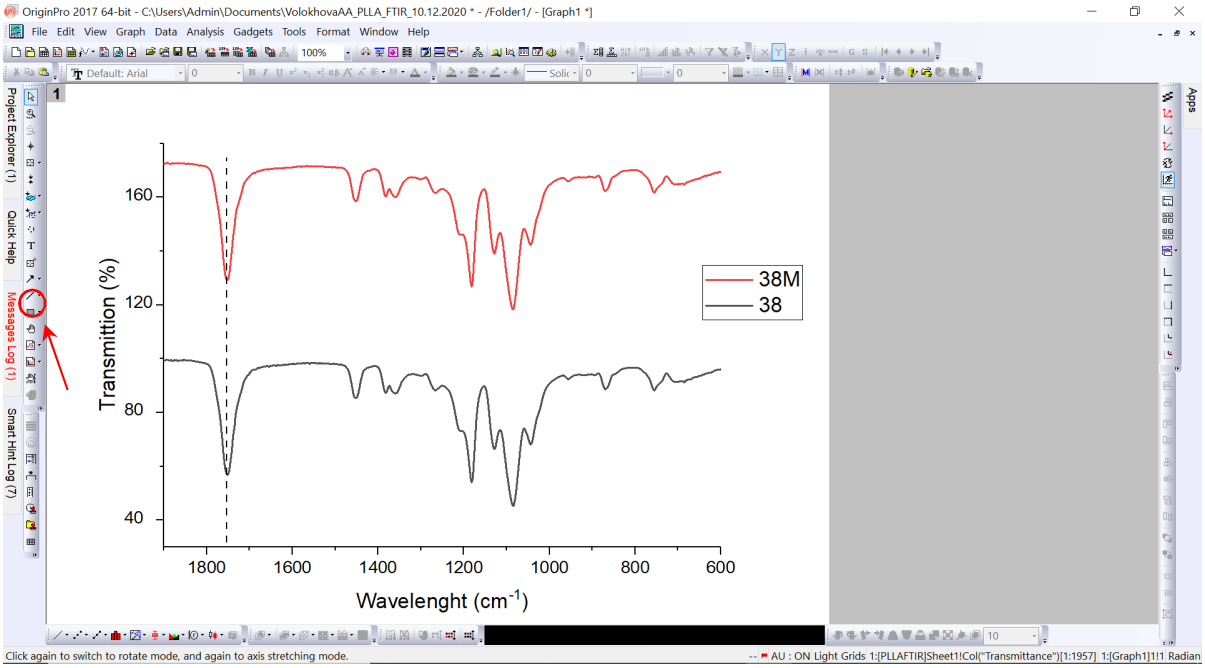


Рис. 38. Окно выбора опции Line Tool и нанесения линии

Нарисовав линию в нужном месте, можно изменить ее структуру, толщину или цвет по аналогии с изменением толщины линий спектров.

16) Данным образом отмечаем все характерные для исследуемого материала пики. Чтобы выбрать эти пики необходимо обратиться к сформированным приборам отчетам и к справочной литературе или научным статьям по выбранной тематике. Одним из наиболее удобных для первичного анализа спектров органических соединений является справочник Б.Н. Тарасевича [44].

17) Теперь, когда пики отмечены, а их характеристики выбраны в справочной литературе, необходимо подписать соответствующие им колебания химических связей. Для этого используем инструмент «Add text» либо выбрав на панели слева иконку с большой буквой «Т», либо щелкнув по пустому пространству на графике правой кнопкой мыши и выбрав в выпадающем списке соответствующую команду (рис. 39).

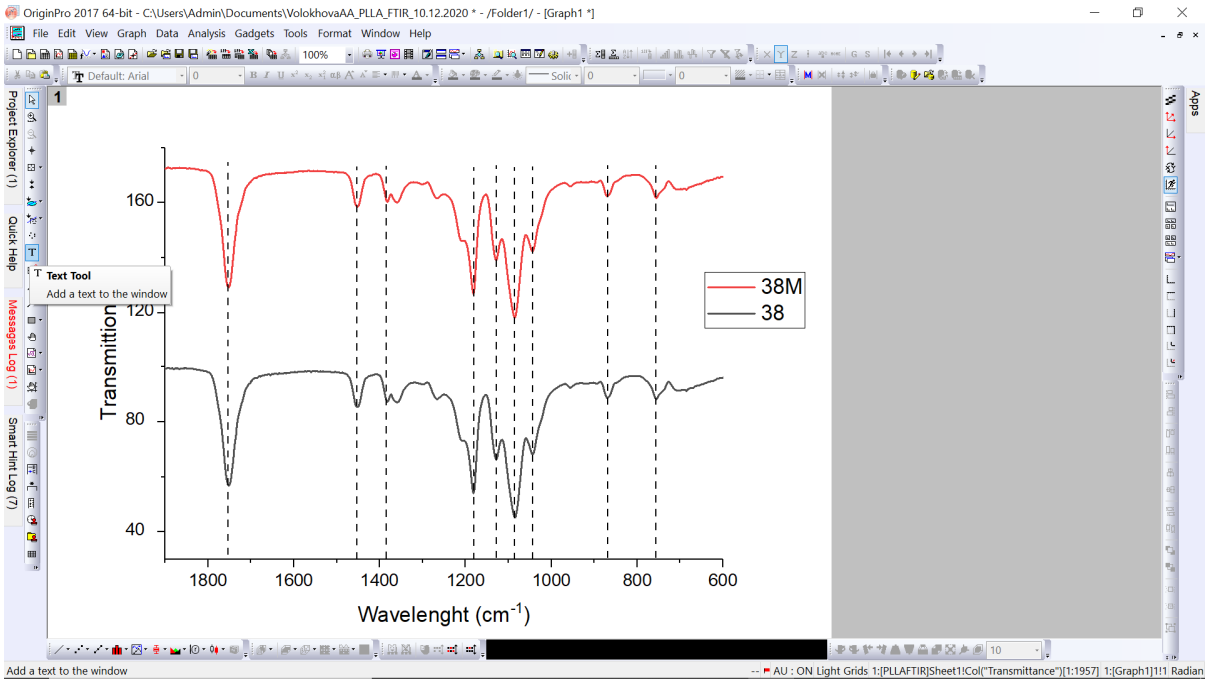


Рис. 39. Окно выбора опции Text Tool

18) Вписываем текст (рис. 40): шрифт советуем выбирать всегда Arial Unicode MS, если впоследствии хотите добавить надписи на русском языке, однако можно выбрать и любой другой, включая Times New Roman. Греческие буквы и символы вводятся путем выбора этой опции на панели сверху (значок «αβ»). Причем набор ведется на обычной клавиатуре, нужно только знать, как называются греческие буквы. Например, «α» – это «a» (alpha), а «δ» – это «d» (delta). Заглавные буквы набираются также, как и в других раскладках.

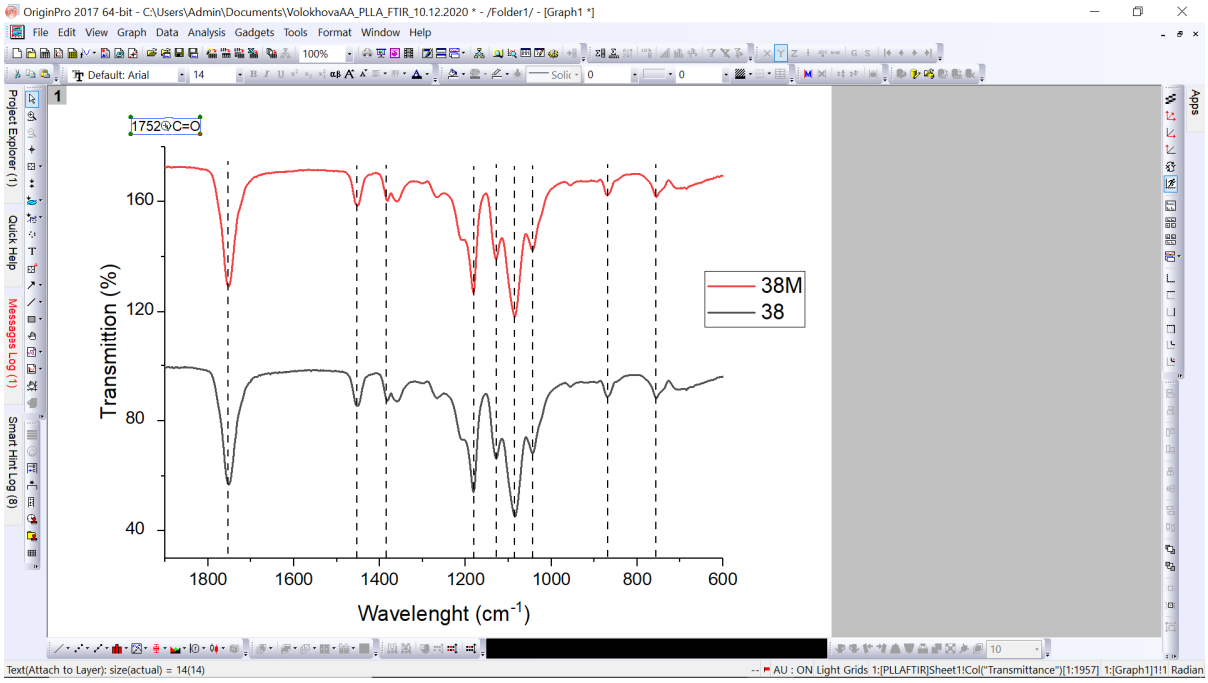


Рис. 40. Окно набора текста на график

Чтобы повернуть текстовый блок (рис. 41) необходимо воспользоваться двойным кликом, но время между кликами должно быть чуть больше, чем у обычного двойного клика – около двух секунд. Тогда в центре блока появится круг с крестом внутри, а если поднести курсор к углу блока, появится значок поворота. В данном примере все надписи будем делать вертикальными.

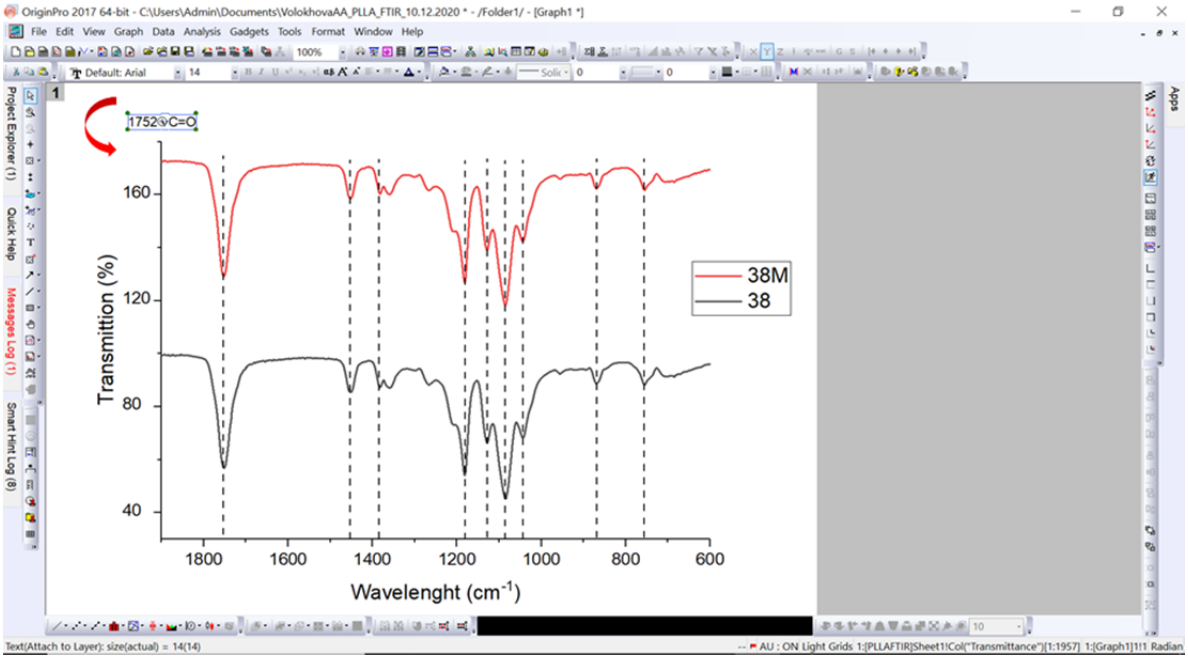


Рис. 41. Опция переворачивания текстового блока

Результат введения всех подписей представлен на рис. 42.

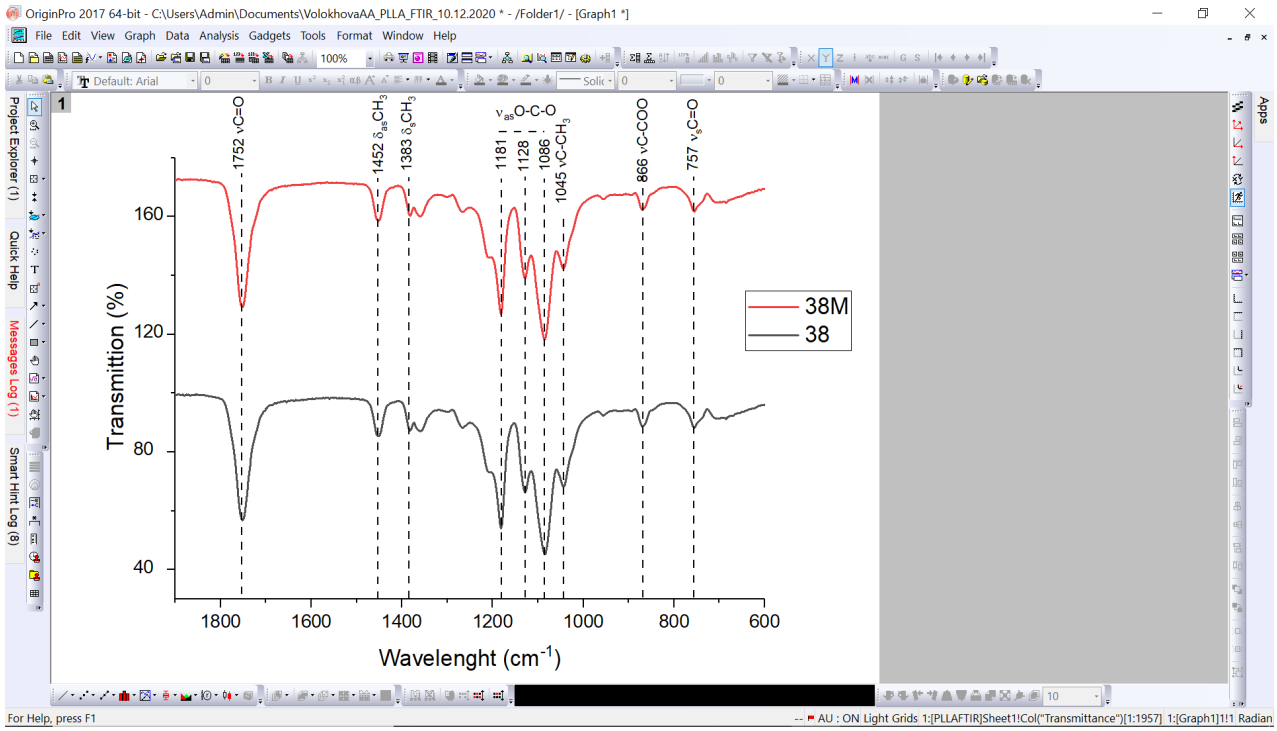


Рис. 42. Окно результата набора линий и текста на график

19) Теперь необходимо дать название полученному графику и вписать в комментарии все необходимые уточнения (рис. 43, 44).

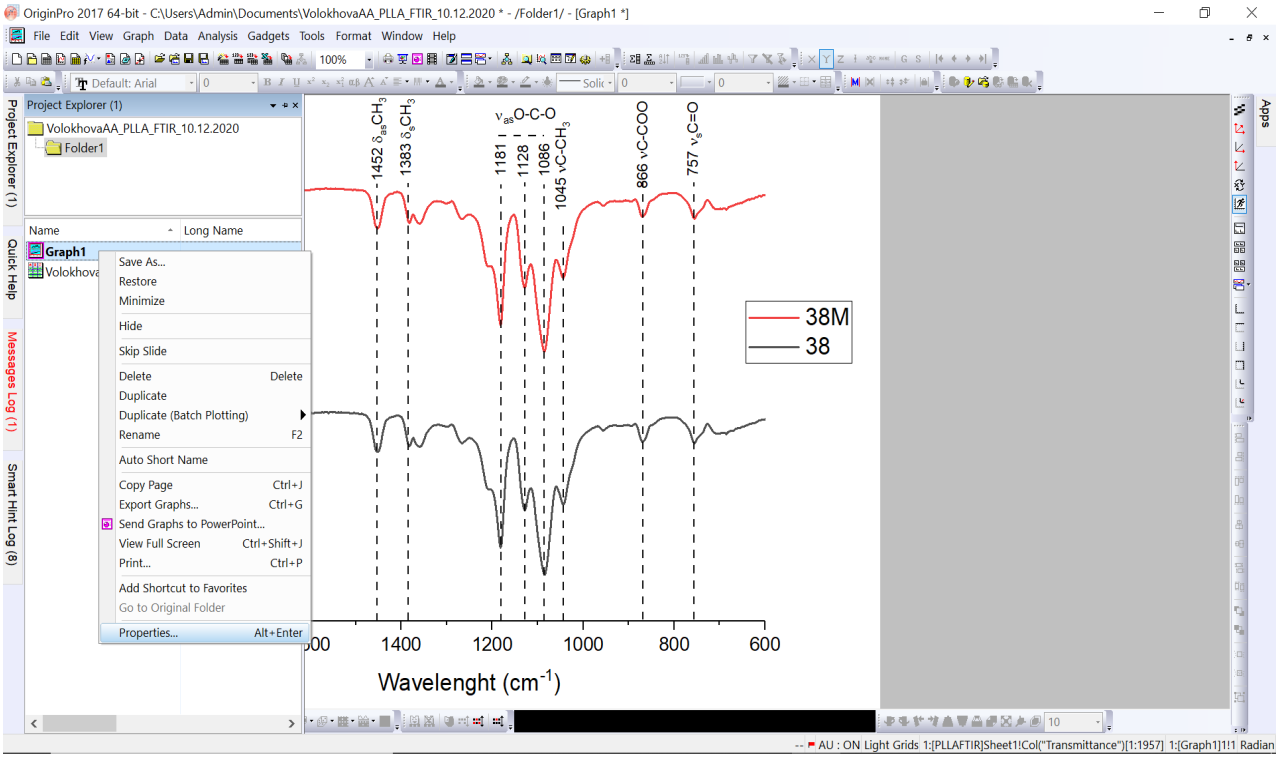


Рис. 43. Окно выбора свойств графика

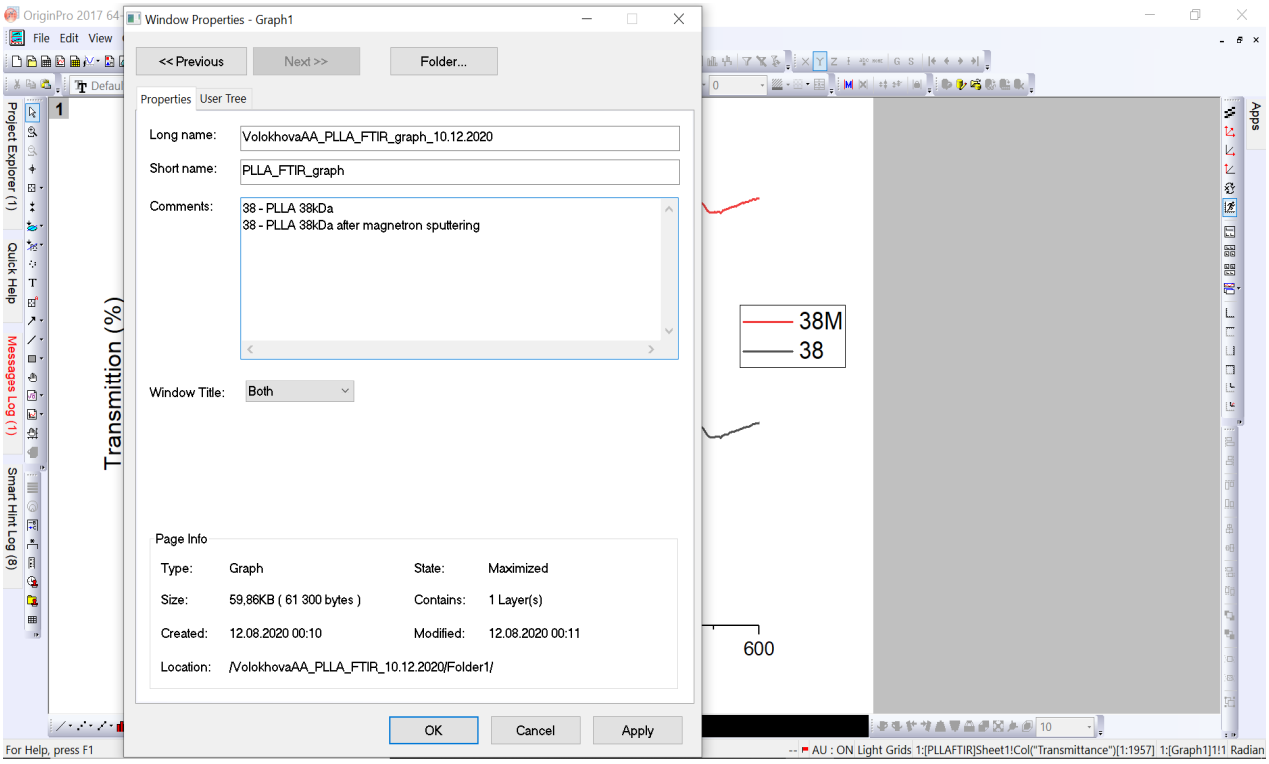


Рис. 44. Написание названия и уточнений к графику

20) Наконец, чтобы экспортировать полученное изображение, выберем соответствующую команду (рис. 45). Необходимо выбрать форма экспортирования (чаще всего, это .tiff или .png), выбрать путь экспортирования, а затем нажать OK (рис. 46).

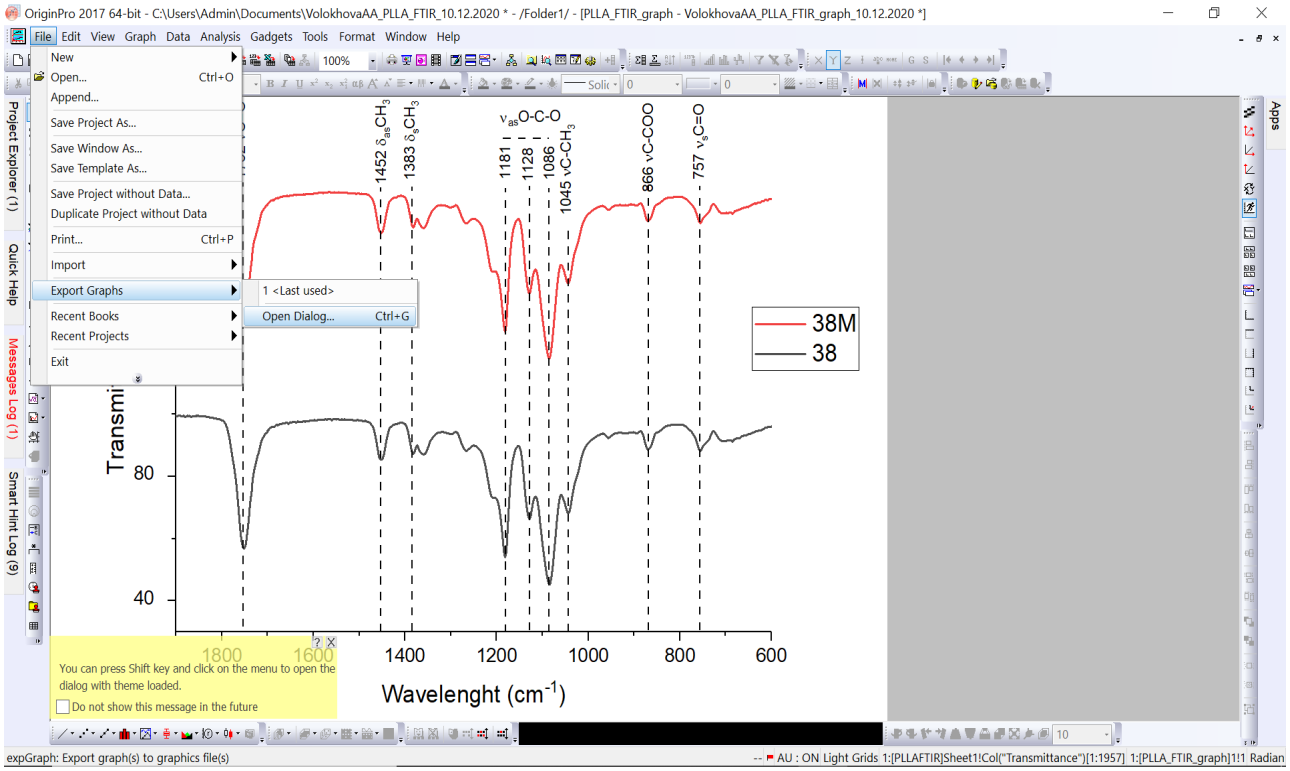


Рис. 45. Выбор функции Export Graphs

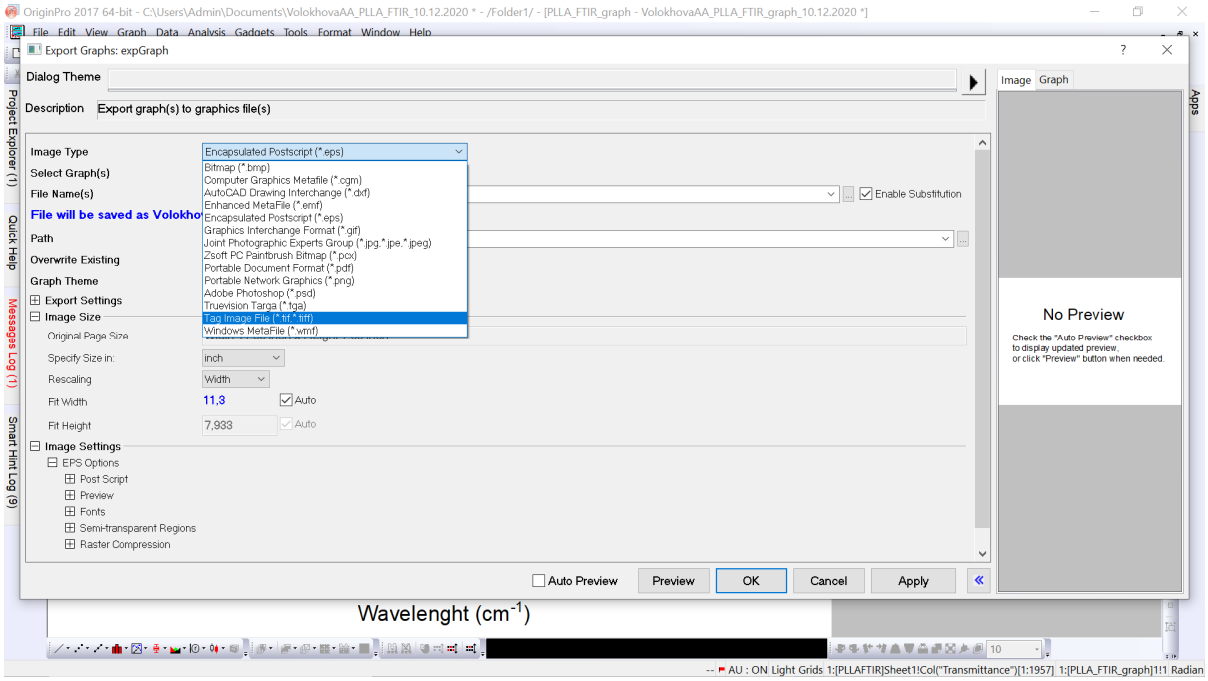


Рис. 46. Окно выбора расширения для полученного спектра

В итоге, в выбранной папке на компьютере появится искомый файл изображения, который можно использовать по назначению (рис. 47).

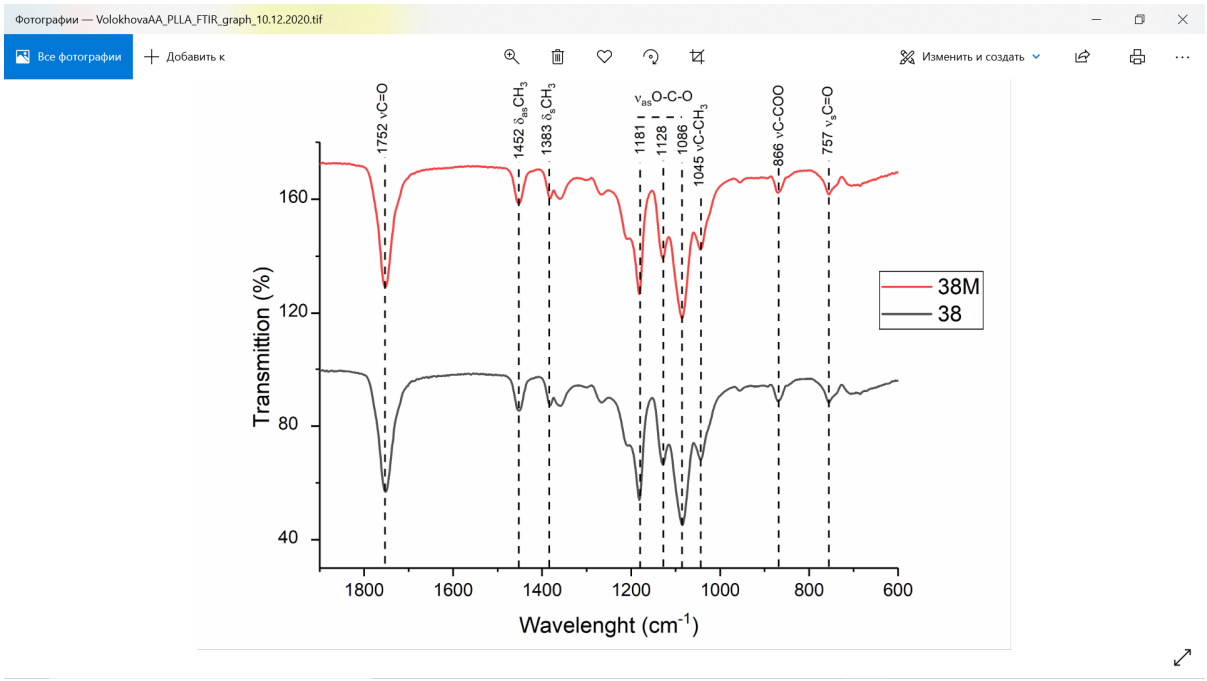


Рис. 47. Полученный спектр в формате .tiff

21) Сделать вывод по проделанной работе.
22) Ответить на контрольные вопросы.

Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет о проделанной работе должен включать:

– краткое описание сути метода ИК-спектроскопии для анализа химической структуры полимерных материалов;

– ИК-спектры исследуемых образцов;
– выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Какие физические явления лежат в основе ИК-спектроскопии?
2. Какие основные типы ИК-спектроскопии применяются для изучения материалов? В чем их отличия?
3. За что отвечает положение пика на спектре?
4. Что характеризует площадь пиков?
5. Какую информацию можно получить при анализе ИК спектров полимерных соединений?

Список литературы к лабораторной работе № 1

1. *Бранд Дж., Эглинтон Г.* Примененение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. С. 34–50.
2. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. Т. 6.
3. *Григорьева А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М., 1977. С. 3–34.
4. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., 1966. С. 15–102.
5. *Бабушкин А.А. и др.* Методы спектрального анализа. М., 1962. С. 172–190.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

Исследование элементного состава методом РФЭ-спектроскопии

Цель работы: Ознакомление с методикой исследования элементного состава скаффолдов на основе полилактида и определение атомной концентрации элементов модифицированных полимерных материалов при помощи программы CasaXPS. Сравнение элементного состава до и после модификации поверхности скаффолдов из полилактида низкотемпературной плазмой барьерного разряда.

Теоретическая часть

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) – полуколичественный спектроскопический метод исследования элементного состава, химического и электронного состояния атомов, на поверхности изучаемого материала.

Суть метода РФЭС заключается в определении величины работы выхода $A_{вых.}$ электрона, в спектроскопии свободных молекул называемой энергией ионизации, по известной величине энергии ионизирующего излучения hν и измеряемой в эксперименте кинетической энергии фотоэлектрона $E_{кин}$. При исследовании твёрдых тел величина Авых, или Есв (энергия связи) относительно уровня Ферми спектрометра определяется из соотношения:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} - \varphi_{сп}, \tag{8}$$

где $\varphi_{сп}$ – работа выхода материала спектрометра. Химический сдвиг $\Delta E^{A}_{св.св.}(i)$ для i-го внутреннего уровня атома А обычно определяется относительно свободного атома или молекулы, где атому А приписывается нулевой эффективный заряд q_A. Показано, что в приближении потенциала основного состояния $\Delta E_{св.}$ связана с эффективными зарядами атомов соотношением:

$$\Delta E^{A}_{св.св.} = K_A q_A + \sum_{B \neq A} (q_B / R_{AB}) + l, \tag{9}$$

где K_A – средний обратный радиус валентных электронов атома А, l – эмпирическая релаксационная поправка, усреднённая по всем атомам [1].

Исследование твердых тел методом РФЭС представляет большой интерес, так как возможно исследовать слой толщиной до 5 нм без разрушения самого образца. Принципиальная схема рабочей установки представлена на рис. 48.

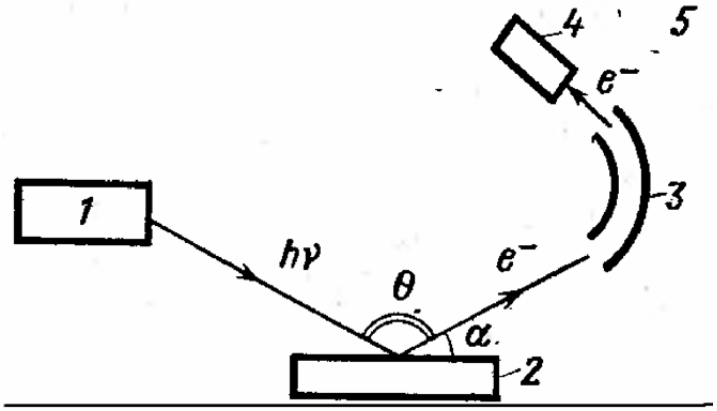


Рис. 48. Схема экспериментальной установки: *1* – рентгеновская трубка; *2* – экспериментальный образец; *3* – электронный монохроматор; *4* – детектор; *5* – защита от магнитного поля Земли

Рентгеновское излучение из трубки *1* попадает на образец *2*, помещенный вблизи входной щели спектрометра, и выбивает электроны внутренних и валентных уровней. Выбитые электроны попадают в электронный спектрометр *3* высокого разрешения для определения их

кинетической энергии и фокусировки. Затем сфокусированный монохроматический пучок электронов поступает в детектор электронов *4*. В качестве защиты от магнитного поля Земли, установку помещают в специальную оболочку *5*, не намагничивающуюся и не пропускающую внешнее магнитное поле. Для уменьшения времени регистрации электронов и улучшения качества спектра в современных установка применяют многоканальные анализаторы и детекторы, работа которых контролируется с помощью программного обеспечения. Информация на выходе такого устройства является суммарной от каждого детектора, что позволяет исключать фон, сглаживать, дифференцировать, интегрировать спектры и т.п. Корректировка и дополнительная обработка спектров производится в специальной программе, причем все изменения и конечный результат отображаются в окне этой же программы. На графике спектра по оси абсцисс откладывается энергия, вылетевших электронов, а по оси ординат их интенсивность. Качество получаемых спектров различно и зависит от разрешающей способности источника возбуждающего излучения. Ширина возбуждающей линии рентгеновского спектра порядка 1 эВ, это значение улучшают за счет монохроматизации линии до 0,39 эВ.

Основные задачи по исследованию полученного спектра:

1) Калибровка и элементный (качественный) анализ, с помощью которого определяется или подтверждается наличие химических элементов.

2) Количественный анализ (определение относительных концентраций элементов).

3) Определение химических состояний атомов в соединениях образца по химическим сдвигам. Присутствующие элементы определяются по значениям энергии пиков. В этом случае принимается в расчет сдвиг спектра по энергии. Сдвиг происходит из-за того, что материал образца накапливает положительный заряд вследствие потери электронов, что приводит к смещению всех уровней в область больших значений энергии связи. Для исключения этого эффекта необходимо произвести калибровку. Калибровка проводится по методике внутреннего стандарта или внешнего стандарта. Таким образом, можно использовать известные линии для входящих в исследуемое вещество элементов или внедрять вещества, не вступающие в химическую связь. Позиции пиков нейтральных элементов, либо известные линии элементов, находящихся в химическом окружении можно найти, например, в монографии Нефёдова [1], встроенной в Casa XPS библиотеку [2], атласе рентгеновских фотоэлектронных данных [3] или Интернет-базе данных [4]. С помощью этих же источников можно интерпретировать найденные из эксперимента линии элементов и определить их химическое окружение. Для определения относительных концентраций элементов выбирается одна полосу для каждого элемента и считается площадь. С учетом сечений ионизации и глубины выхода фотоэлектронов [5] получаются относительные концентрации. Следует учитывать, количество выбранных элементов.

Аппаратура

Электронный спектрометр PHI X-tool automated XPS microprobe.

Персональный компьютер с установленной программой CasaXPS.

Описание прибора

Для получения квантов, обладающих энергией, достаточной для выбивания электронов основных уровней используется рентгеновская пушка. Электронно-рентгеновский источник для получения фотоэлектронного спектра дает монохроматическое излучение с энергией, достаточной для ионизации внутренних электронов всех химических элементов периодической системы (рис. 49). Ширина линии рентгеновского излучения, падающего на образец, влияет на ширину фотоэлектронной линии, влияющей на разрешающую способность спектрометра. Отсюда вытекает требование монохроматичности. Разрешение прибора характеризуется полушириной пика, т.е. полной шириной на высоты. В данном спектрометре используется характеристическое излучение алюминиевого анода. Дублет AlKa соответствует величине энергии 1486,6 эВ и имеет полуширину примерно 0,85 эВ.

Рис. 49. Электронный спектрометр PHI X-tool automated XPS microprobe

Электронная пушка проецирует сфокусированный пучок электронов с растровой разверткой на анод, создавая точечный источник рентгеновского излучения. Кварцевый монохроматор эллипсоидальной формы перефокусирует рентгеновский луч на экспериментальный образец (рис. 50). Источник рентгеновского излучения обеспечивает микросфокусированный рентгеновский луч с растровым сканированием, который позволяет получать изображения с вторичных электронов, индуцированных рентгеновскими лучами, анализ РФЭС и формирование спектров.

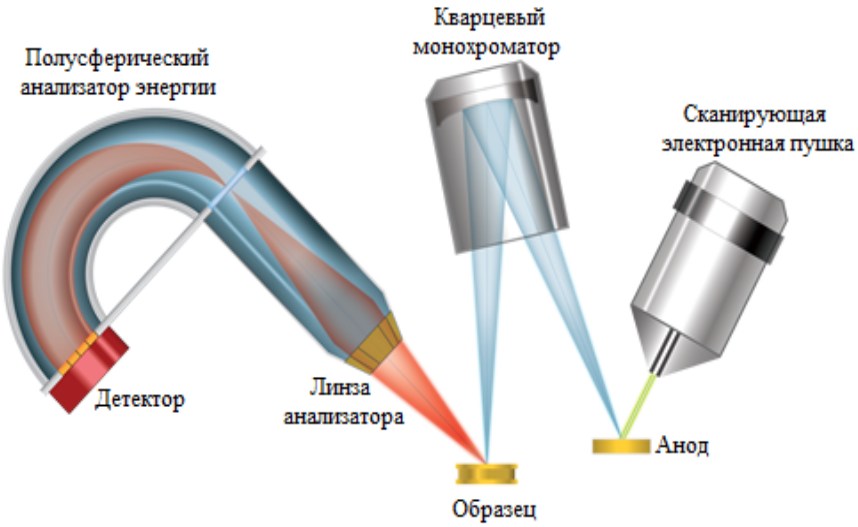


Рис. 50. Принцип работы электронного спектрометра

Приготовление образцов

Испытания проводятся на исходных скаффолдах на основе полилактида и с поверхностью, модифицированной низкотемпературной атмосферной плазмой барьерного разряда квадратной формы, сторона квадрата в данном случае составляет 10 мм, толщина экспериментальных образцов равна ~150–300 мкм.

Методика измерений

Элементный состав поверхности скаффолдов на основе полилактида исследуется методом РФЭС с помощью рентгено-электронного спектрометра PHI X-tool automated XPS microprobe. Образцы устанавливают на держатель с помощью, проводящей углеродной или медной ленты. Для РФЭС-анализа используют монохромный источник рентгеновского излучения с рентгеновским пятном размером 400 мкм. В процессе анализа используют стандартную систему компенсации заряда с низкой энергией электронов и ионов (≈0.1 эВ). На образцах выполняется газовая кластерная очистка с использованием источника ионов MAGCIS.

Обработка экспериментальных данных. Для современных исследователей разработана и написана компьютерная программа для анализа поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии –CasaXPS. Результаты обработки данных РФЭС, представленные в различных графических и табличных форматах, доступны для использования в таких популярных пакетах Microsoft или Origin.Pro.

Программа может быть представлена структурой из пяти взаимодействующих компонентов:

– экран и обозреватель данных («окно эксперимента»);
– библиотека элементов;
– примечания к диаграммам;
– обработка данных;
– вывод количественных характеристик.

Установка программы CasaXPS на персональный компьютер. Последнюю версию программного обеспечения CasaXPS можно скачать с веб-страницы: http://www.casaxps.com. Обычно он находится на http://www.casaxps.com/berlin/ и включает программный файл, библиотеку элементов и файлы конфигурации.

Инструкция по установке программы CasaXPS:

1) Загрузите zip-файл с пробной версией программы CasaXPS с http://www.casaxps.com/berlin/ (пробная версия – почти функциональная программа, но сохранение/печать результатов не допускается).

2) Поместите все содержимое zip-файла в нужную папку, например: D:\casaxps

3) Запустите CasaXPS и инициализировать, введя сведения о лицензии в диалоговом окне «О программе» (рис. 51) и нажать кнопку «Update License» (Обновить лицензию).

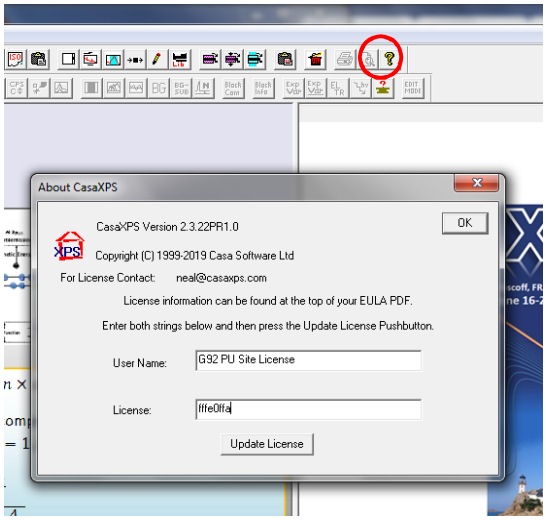


Рис. 51. Диалоговое окно обновления лицензии

Далее представлено описание одного из многих возможных способов обработки исследуемого спектра в программе CasaXPS:

1) Загрузка файла эксперимента. Casa XPS спроектирован под формат спектров ISO-14976. Дата-файл, содержащий спектр в формате ISO может быть выбран через диалоговое окно «Convert VAMAS», как показано на рис. 52.

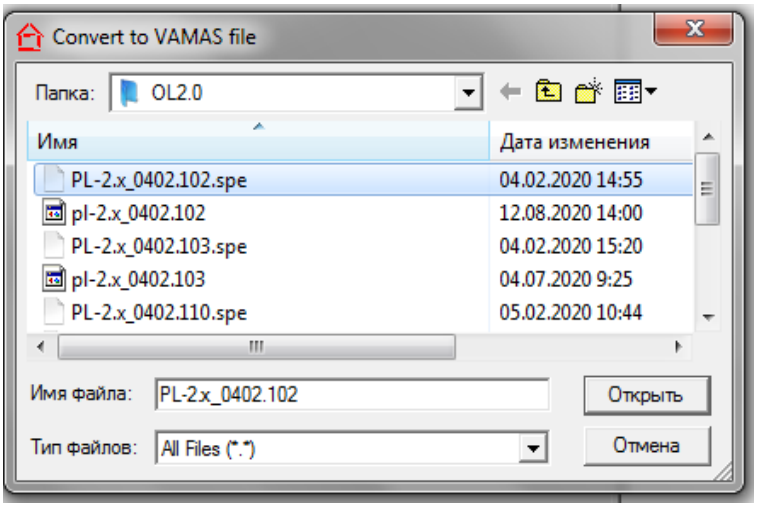


Рис. 52. Окно открытия дата-файла

Для входа в окно Convert VAMAS необходимо нажать File→Convert→Выбрать нужный дата-файл в определенной папке (рис. 53).

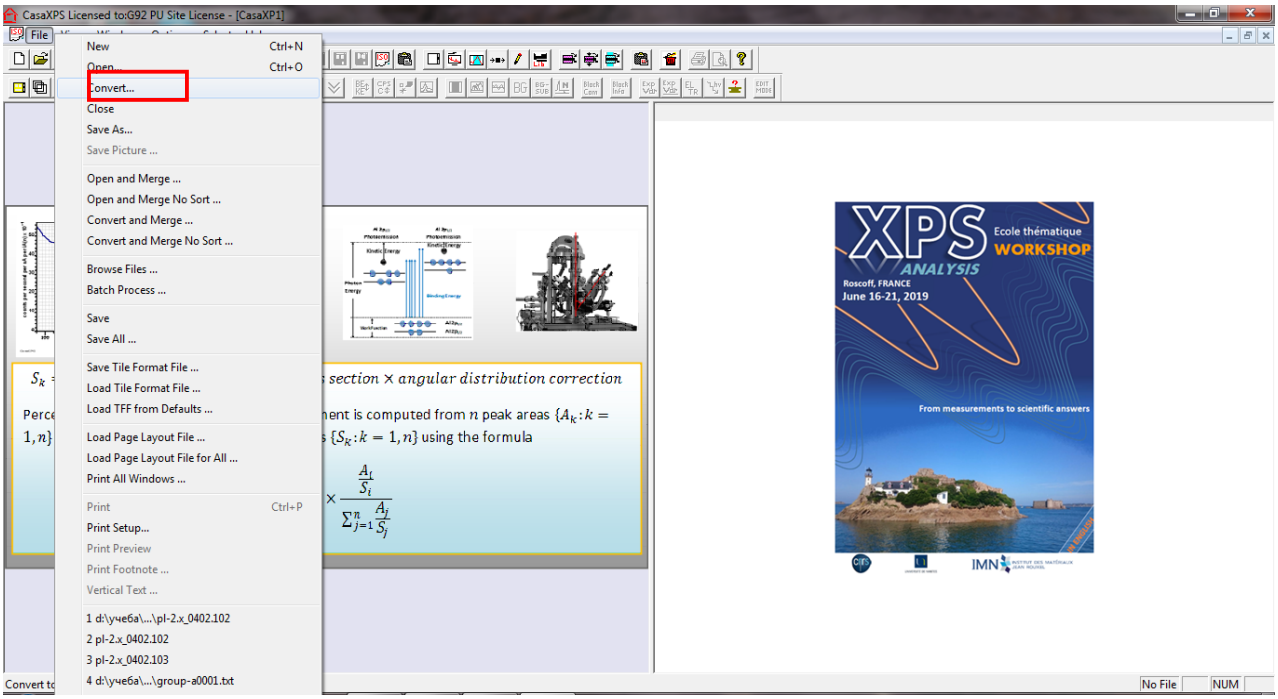


Рис. 53. Функция открытия дата-файла

Как только файл с данными будет выбран через диалоговое окно «Convert VAMAS», будут отображены все спектры, содержащиеся в файле. Рис. 54 показывает состояние окна CasaXPS после загрузки файла спектральных данных.

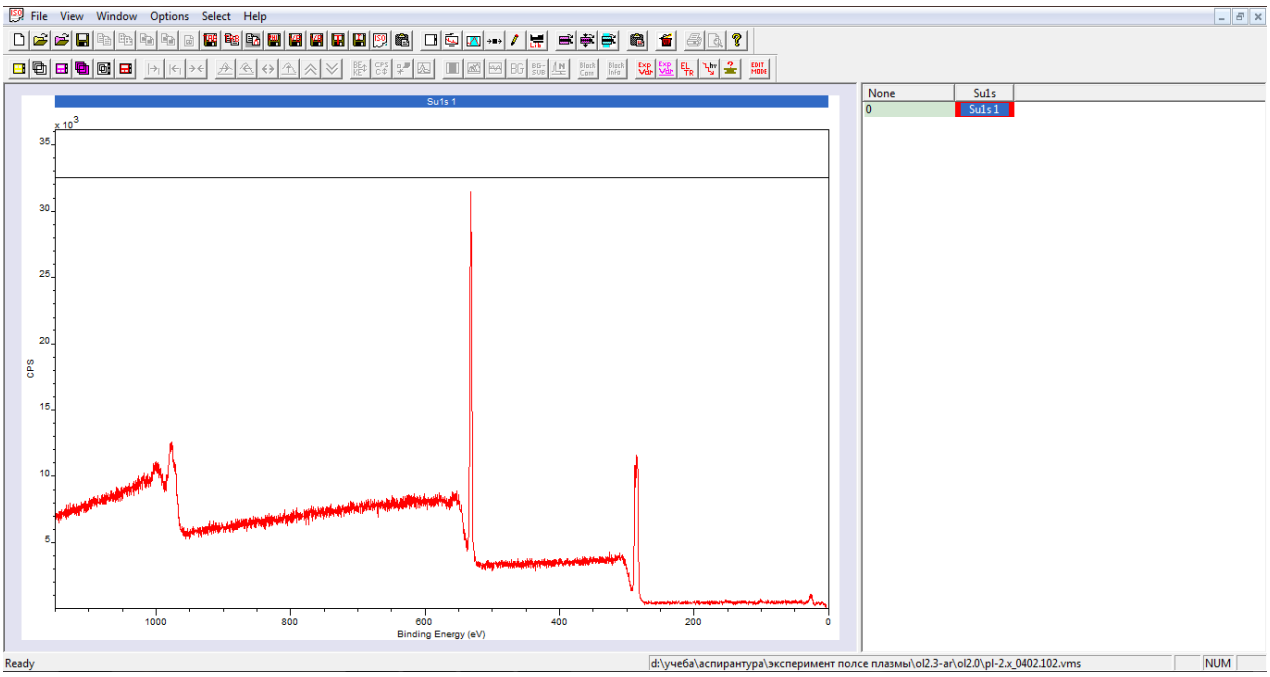


Рис. 54. Окно файла спектральных данных

2) Определение атомного содержания основных элементов в материале. Для того чтобы определить атомную концентрацию элементов необходимо чтобы CasaXPS прогрузил библиотеку элементов из файла «CasaXPS.lib». Библиотека используется для определения пиков и центрует рабочий диапазон рассматриваемого спектра. Окно Библиотеки элементов эксперимента отображается при нажатии кнопки, изображенной на рис. 55.

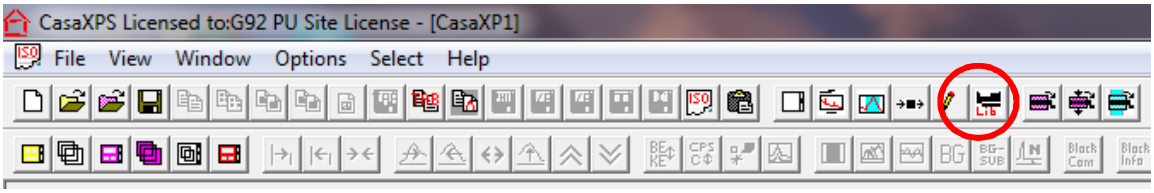


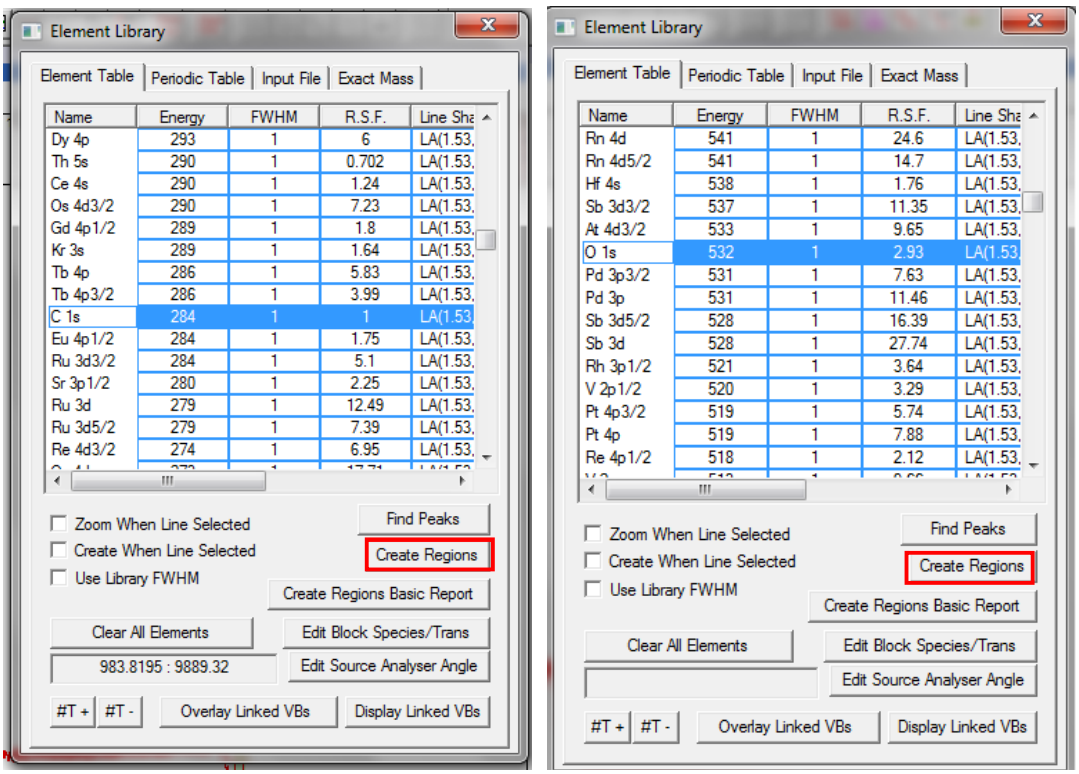
Рис. 55. Кнопка открытия библиотеки элементов CasaXPS.lib

В открытом окне первая страница свойств – это прокручивающийся список, отсортированный по энергиям линий. Если щелкнуть левой кнопкой мыши по спектру в левой рамке, изображенному на рис. 56, то прокручивающийся список прокрутится до энергии, выбранной кликом мыши. Следовательно, при обозначении пиков кликом мыши на спектре, можно увидеть названия выбранного, а, если будет выбран элемент из списка, также при помощи мыши, на спектре появится набор маркеров при энергиях, которые соответствуют выбранным в списке элементам. На рис. 56, *а* и *б* показаны диалоговые окна «CasaXPS.lib» после выбора линий C1s и O1s из списка библиотеки элементов. Для расчета атомного содержания углерода и кислорода необходимо нажать кнопку «Create Regions».

На рис. 57 представлен общий спектр исходного скаффолда на основе полилактида после выбора линий O1s и C1s из списка библиотеки элементов с полученным расчетом атомного содержания углерода и кислорода.

Исходя из спектра видно, что значение атомного содержания кислорода с энергией связи 531,75 эВ является 33,33 ат.%, а углерода с энергией связи 285,50 эВ равно 66,67 ат.% на поверхности исходного скаффолда из полилактида.

3) Сохранение спектра. Для оформления спектра в табличных редакторах Microsoft или OriginPro необходимо сохранить данные спектра в текстовом формате с расширением .txt (рис. 58).



а *б*

Рис. 56. Диалоговые окна «CasaXPS.lib» после выбора линий:
а – C1s; *б* – O1s из списка библиотеки элементов

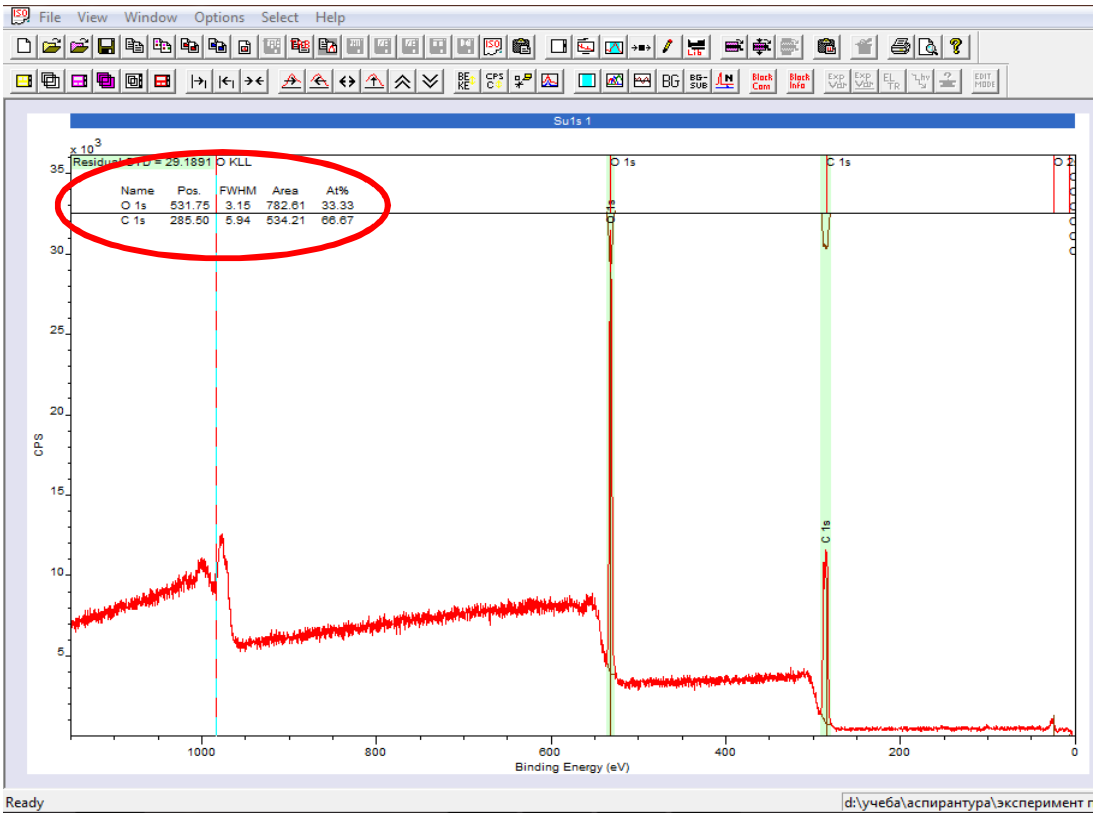


Рис. 57. Спектр после выбора линий O1s и C1s

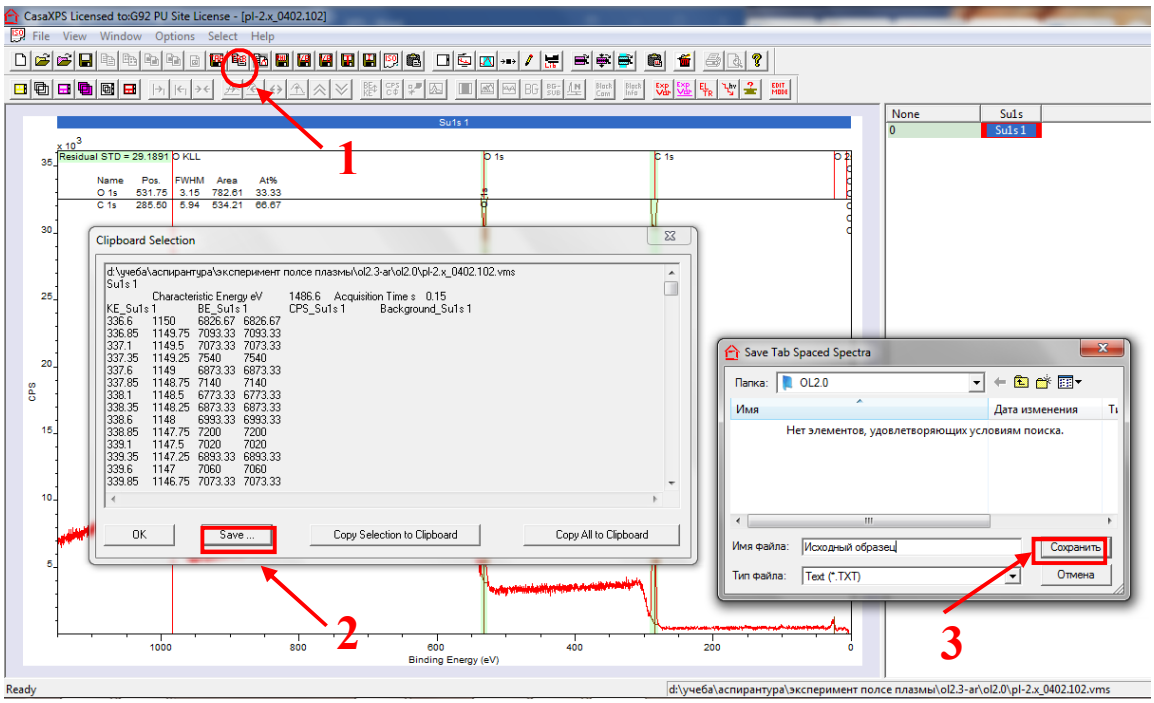
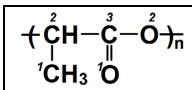


Рис. 58. Сохранение спектров в текстовом режиме

4) Определение атомного содержания углерод- и кислородсодержащих связей в материале. После определения атомной концентрации основных элементов (углерода и кислорода) на поверхности материала, необходимо исследовать значения углерод- и кислородсодержащих связей. При определении содержания данных связей необходимо разобраться, в какой координации находится углерод и кислород по формуле, соответствующей полилактиду (табл. 1).

Таблица 1

Положение линий C1s и O1s и содержание связей в полилактиде

	Содержание связей C_{1s}, ат. %			Содержание связей O_{1s}, ат. %	
	(-O-C=O)	(-C-O)	(-CH3/-C-C)	(C=O)	(O-C)
Образец	Энергия связи, эВ				
	285,00 (1)	286,98 (2)	289,06 (3)	532,25 (1)	533,66 (2)

Для определения доли атомов углерода и кислорода в соответствующих координациях, необходимо открыть дата-файл с C1s и O1s спектрами, вернувшись при этом к пунктам 1 и 2.

4.1) Деконволюция спектра.

Деконволюция (deconvolution) – восстановление истинной формы сигнала, несущего полезное сообщение после его искусственного или естественного искажения при регистрации какой-либо линейной системой - измерительным трактом прибора (аппаратной или приборной функцией) или каналом передачи сообщений.

Исследование спектра C1s. Так как, доля атомов углерода в спектре полилактида C1s существует в трех координациях, для определения атомного содержания углерод- и кислородсодержащих связей в материале необходимо исходный спектр углерода разделить на 3 составляющих (рис 59). Для этого нужно нажать кнопки «Quantify → Components → Create → Fit Components», данный процесс выполняется 3 раза (так как спектр разделяется на 3 пика).

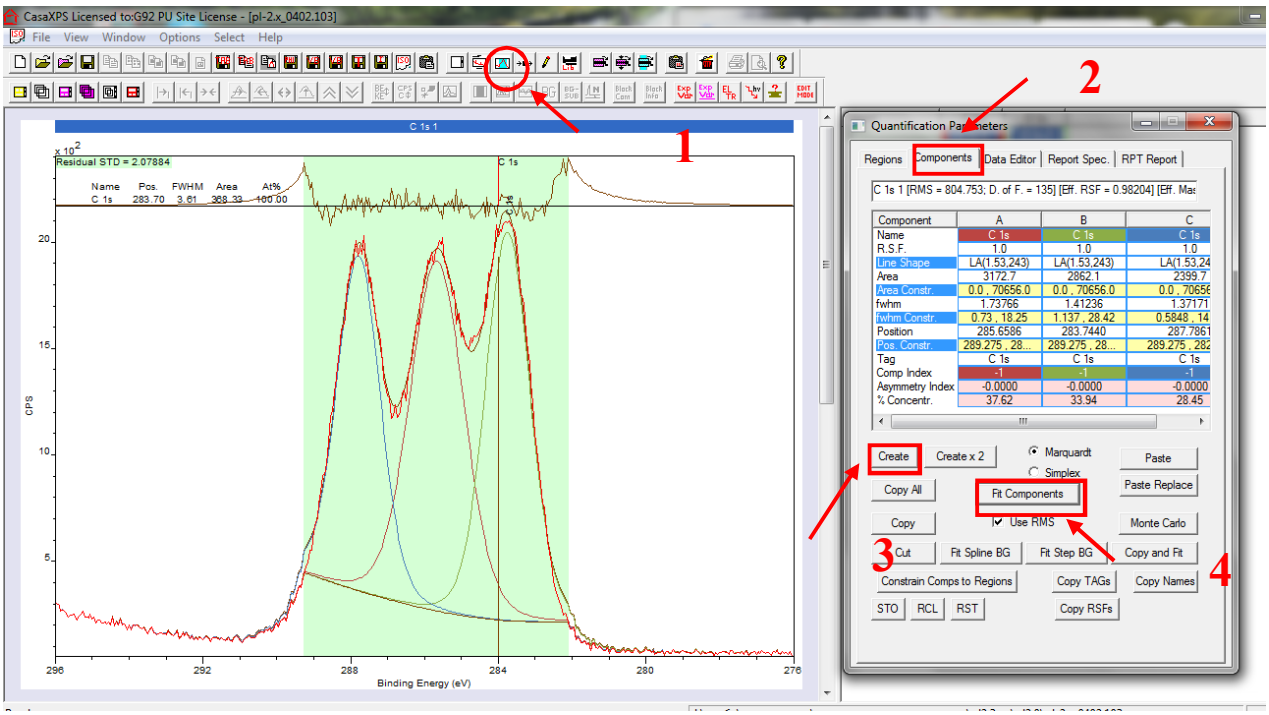


Рис. 59. Окно файла спектра C1s после деконволюции

В строке «% Concentr.» показано, что доля атомов углерода в координации (1) с энергией связи 283,74 эВ (строка «Position») и соответствующая связи -O-C=O равно 33,94 at.%, в координации (2) с энергией связи 285,65 эВ и соответствующая связи -C-O равно 37,62 at.% и в координации (3) с энергией связи 287,78 эВ и соответствующая связи -CH_3/-C-C равно 28,45 at.%.

Исследование спектра O1s. Спектр кислорода показывает долю атома кислорода, существующий в двух координациях, поэтому для определения атомного содержания углерод- и кислородсодержащих связей в материале необходимо исходный спектр углерода деконволировать на 2 составляющих (рис. 60). Для этого нужно нажать кнопки «Quantify → Components → Create → Fit Components», данный процесс выполняется 2 раза (так как спектр разделяется на 2 пика).

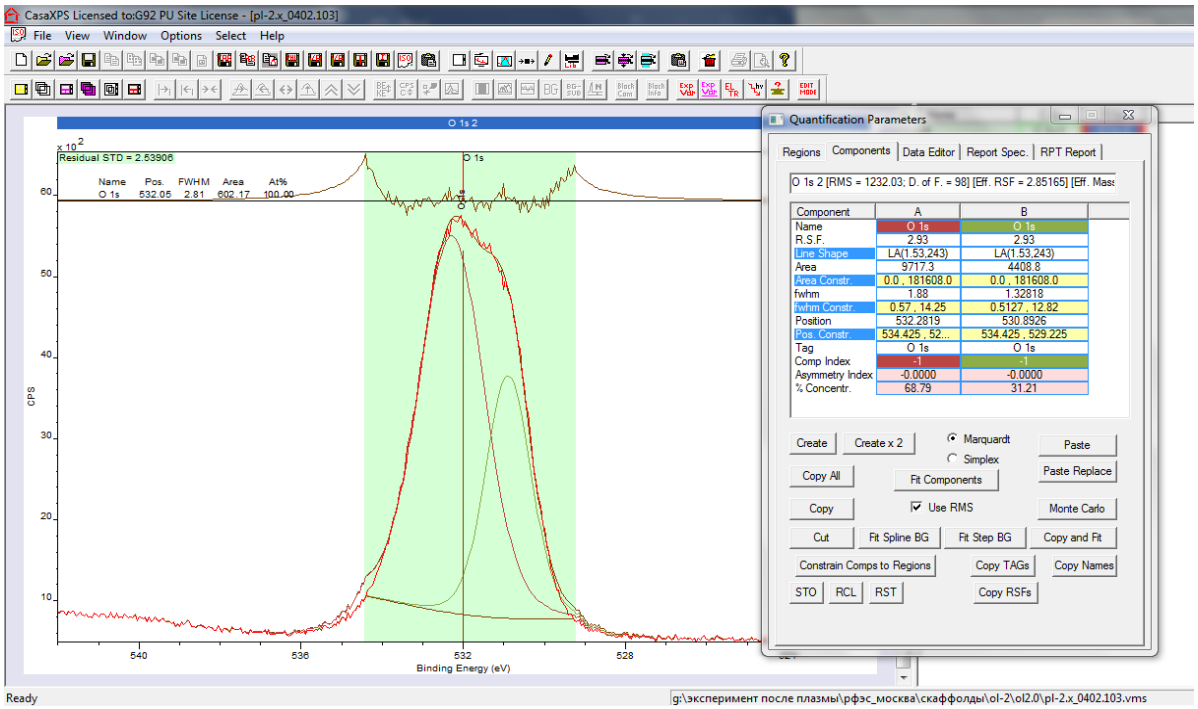


Рис. 60. Окно файла спектра C1s после деконволюции

В строке «% Concentr.» показано, что доля атомов кислорода в координации (1) с энергией связи 530,89 эВ (строка «Position») и соответствующая связи -C=O равно 31,21 at.%, в координации (2) с энергией связи 532,28 эВ и соответствующая связи -O -C равно 68,79 at.%. Далее необходимо прибегнуть к пункту 3 и сохранить дата-файл в текстовом формате.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1) Установить лицензионную версию программы CasaXPS на персональный компьютер.

2) Получить у преподавателя экспериментальные дата-файлы для скаффолдов на основе полилактида в исходном состоянии и после обработки его поверхности потоками низкотемпературной атмосферной плазмы барьерного разряда.

3) Открыть общий спектр исходного и модифицированного скаффолда используя программу CasaXPS и рассчитать атомное содержание углерода и кислорода в материале. Рассчитать соотношение C/O для каждого вида экспериментального образца. Полученные данные внести в табл. 2. По соотношению C/O (уменьшение/увеличение доли атомов углерода) сделать вывод о превалирующем процессе в условиях плазменного облучения на поверхности материала (сшивка/карбонизация).

Таблица 2

Атомное содержание C/O в исходном образце ПЛ и после обработки плазмой

Образец	C/O
Исходный ПЛ	
ПЛ + плазма O_2	
ПЛ + плазма N_2	
ПЛ + плазма Ar	

4) Используя программу CasaXPS открыть дата-файлы, содержащие спектры C1s и O1s исходного и модифицированного скаффолда. Рассчитать атомное содержание доли атомов углерода и кислорода во всех возможных координациях. Полученные данные внести в табл. 3 и 4. По полученным результатам (уменьшение/увеличение доли кислородсодержащих связей) сделать вывод о превалирующем процессе в условиях плазменного облучения (сшивка/деструкция полимерных цепей).

Таблица 3

Положение линий C_{1s} и содержание связей в ПЛ

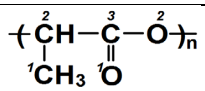
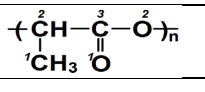
	Содержание связей C_{1s}, ат. %		
	(-O-C=O)	(-C-O)	-CH3/-C-C)
Образец	Энергия связи, эВ		
ПЛ исходный			
ПЛ + плазма O_2			
ПЛ + плазма N_2			
ПЛ + плазма Ar			

Таблица 4

Положение линий O_{1s} и содержание связей в ПЛ

	Содержание связей в спектре O_{1s}, ат. %	
	(C=O)	(O-C)
Образец	Энергия связи, эВ	
ПЛ исходный		
ПЛ + плазма O_2		
ПЛ + плазма N_2		
ПЛ + плазма Ar		

5) Оформление спектров. Оформление спектров из полученных дата-файлов производится в табличном редакторе Origin.Pro (см. лабораторные работы №1 и №3). Используя программу Origin.Pro обработайте полученные дата-файлы, постройте спектры, нанесите на данные графики названия образцов, название связей и т.д.

6) Сделать вывод по проделанной работе о превалирующих процессах в условиях плазменного облучения на поверхности материала.

7) Ответить на контрольные вопросы.

Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет о проделанной работе должен включать:

– краткое описание сути метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения элементного состава полимерных материалов;

– таблицы экспериментальных данных значений C/O и атомного содержания углерода и кислорода в различных координациях для скаффолдов на основе полилактида с модифицированной поверхностью низкотемпературной атмосферной плазмой барьерного разряда;

– оформленные спектры, содержащие такие элементы, как углерод и кислород в общем виде, спектры C1s и O1s исходного и модифицированного скаффолда.

– сравнение элементного состава исходных и модифицированных плазмой скаффолдов, вывод о полученных результатах.

Контрольные вопросы

1. Суть метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.
2. Каким образом получается спектр РФЭС?
3. Что такое деконволюция спектра?
4. Как элементный состав поверхности влияет на другие свойства полимеров?
5. Как изменяется элементный состав поверхности полимеров после плазменной модификации?

Список литературы к лабораторной работе № 2

1. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.

2. CasaXPS Version 2.3.12, Casa Software Ltd, 1999–2006.

3. *Chastain J., King R.C.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Minnesota, Jr. Physical Electronics Inc., 1995. 261 pp.

4. Thermo Scientific. Avantage. Data System for XPS. URL: https://xpssimplified.com/ periodictable.php – база данных по полосам РФЭС.

5. *Карлссон Т.А.* Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.

6. Briggs D. Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS. Cambridge University Press, 1998. 620 p.

7. *Осьмушко И.С., Вовна В.И., Короченцев В.В.* Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия твёрдых тел: теория и практика: учеб. пособие. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2010. 42 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Оценка кристалличности полимерных материалов с помощью метода рентгеноструктурного анализа (РСА)

Цель работы: Ознакомление с методикой исследования кристаллической структуры полимерных материалов на основе полилактида с помощью метода рентгеноструктурного анализа и обработки спектров с помощью ПО Origin.Pro и MS Excel.

Приборы и реактивы: Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 или аналогичное оборудование (CuKα- излучение). Диапазон углов: 10°–30°, λ = 1.5405 Å., образец полимерного материала, ПО Origin.Pro.

Теоретическая часть

В отличие от низкомолекулярных кристаллических веществ, образцы полимеров практически никогда не бывают закристаллизованы нацело. Наличие аморфных участков в полимерах наряду с кристаллическими областями обнаруживается самыми различными физическими и физико-химическими методами.

Степень кристалличности (коэффициент кристалличности) полимеров (degree of crystallinity) – это величина, показывающая какая часть полимера (по массе или объему) является кристаллической, то есть входит в состав полимерных кристаллитов.

Рентгеноструктурный анализ (рентгенодифракционный анализ) – один из дифракционных методов исследования структуры вещества. В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке. Главной задачей рентгеноструктурного анализа является определение кристаллической структуры, а именно: определении симметрии, параметров элементарных ячеек, координат атомов, тепловых параметров атомов, длин связей и углов между атомами, структурного мотива (или иначе топологии структуры).

В основе рентгеноструктурного анализа лежит уравнение Вульфа-Брэггов:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \qquad (10)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения (брэгговский угол), n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны.

Интенсивность дифракционного максимума зависит от химического состава кристалла и выражается в общем случае формулой Дебая:

$$I = F_{hkl} \times F_{hkl}^{*}, \qquad (11)$$

где F_{hkl} – структурный фактор, а индексы hkl – индексы Миллера. Структурный фактор определяется природой атомов, входящих в структуру, и их расположением в элементарной ячейке кристалла:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+zy_j)}, \qquad (12)$$

где f_j – атомные факторы рассеяния атомов, входящих в структуру, x_j, y_j, z_j – их координаты в элементарной ячейке, выражаемые в долях периода ячейки. Таким образом, зная тип и координаты атомов в элементарной ячейке кристалла, можно рассчитать интенсивность дифрагированного излучения, т.е. решить прямую задачу структурного анализа.

Меняя угол падения исследующего луча и получая данные о соответствующей интенсивности, можно построить график зависимости интенсивности от угла 2θ – дифрактограмму исследуемого образца.

По расположению пиков можно судить о химической структуре материала образца, а по их ширине и наличию или отсутствию аморфного гало – о степени кристалличности.

Дифракционные картины низкомолекулярных кристаллов и кристаллических полимеров существенно различаются (рис. 61): дифрактограмму полимеров характеризуются наличием более широких кристаллических рефлексов и присутствием, так называемого аморфно-

го гало – области диффузионного рассеяния рентгеновских лучей аморфными областями. Следовательно, одновременно с кристаллическими областями в кристаллизующихся полимерах присутствуют и аморфные участки, в которых составные звенья макромолекул располагаются в ближнем порядке.

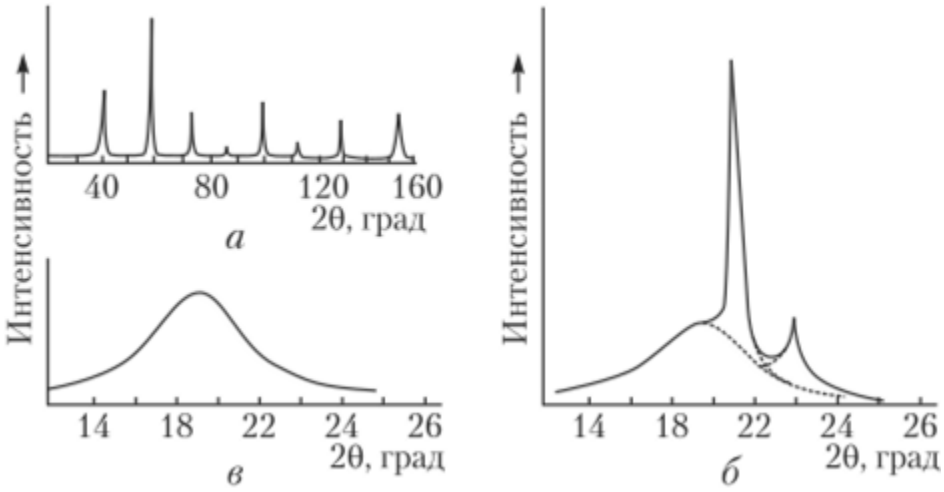


Рис. 61. Дифрактограмму полиэтилена: *а* – низкомолекулярного кристалла; *б* – полиэтилена при 25°С; *в* – выше температуры плавления

Расчет размеров кристаллитов производится по формуле Шеррера:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \qquad (13)$$

где L_{hkl} – искомый размер кристаллитов в направлении, перпендирулярном кристаллографическим плоскостям hkl, выраженный в ангстремах; β – ширина на полувысоте пика, соответствующего кристаллической фазе; θ – угол дифракции; λ – длина волны падающего излучения; К – константа (здесь К = 0,89).

Расчет степени кристалличности производится по формуле:

$$\chi = \frac{\sum_{i=1}^{n} S^{i}_{крист}}{S_{аморф} + \sum_{i=1}^{n} S^{i}_{крист}}, \qquad (14)$$

где $S^{i}_{крист}$ – площадь i-го пика кристаллической фазы; $S_{аморф}$ – площадь аморфного гало.

Таким образом, исследование кристалличности материала методом рентгеноструктурного анализа включает в себя получение данных о зависимости интенсивности от длины волны исследующего излучения, построение дифрактограмм с помощью ПО Origin.Pro, идентификация пиков и соотнесение их с кристаллографическими плоскостями, расчет размера кристаллитов (области когерентного рассеяния, о.к.р) и анализ полученной информации.

Приготовление образцов

Для исследования готовят испытательный образец размерами 2×2 см путем вырезания их по шаблону хирургическим скальпелем из выданного материала. Образцы помещаются в zip-пакеты и маркируются соответствующим шифром.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1) Получить у преподавателя материал для исследований. Выполнить нарезку образцов. Нанести на пакеты шифр образцов.

2) Под наблюдением оператора, следуя его инструкциям, выполнить тестирование образцов.

3) Получить от оператора данные результатов эксперимента и выполнить их цифровую обработку.

4) Итак, мы приступаем к цифровой обработке данных рентгеноструктурного анализа, полученных на рентгеновском дифрактометре.

Обычно, оператор прибора предоставляет результаты в виде архива, в котором в формате .txt находятся исходные файлы результатов, а в формате .xls (.xlsx) сводную таблицу по всем изученным образцам. На рис. 62 представлен вариант внутреннего наполнения архива.

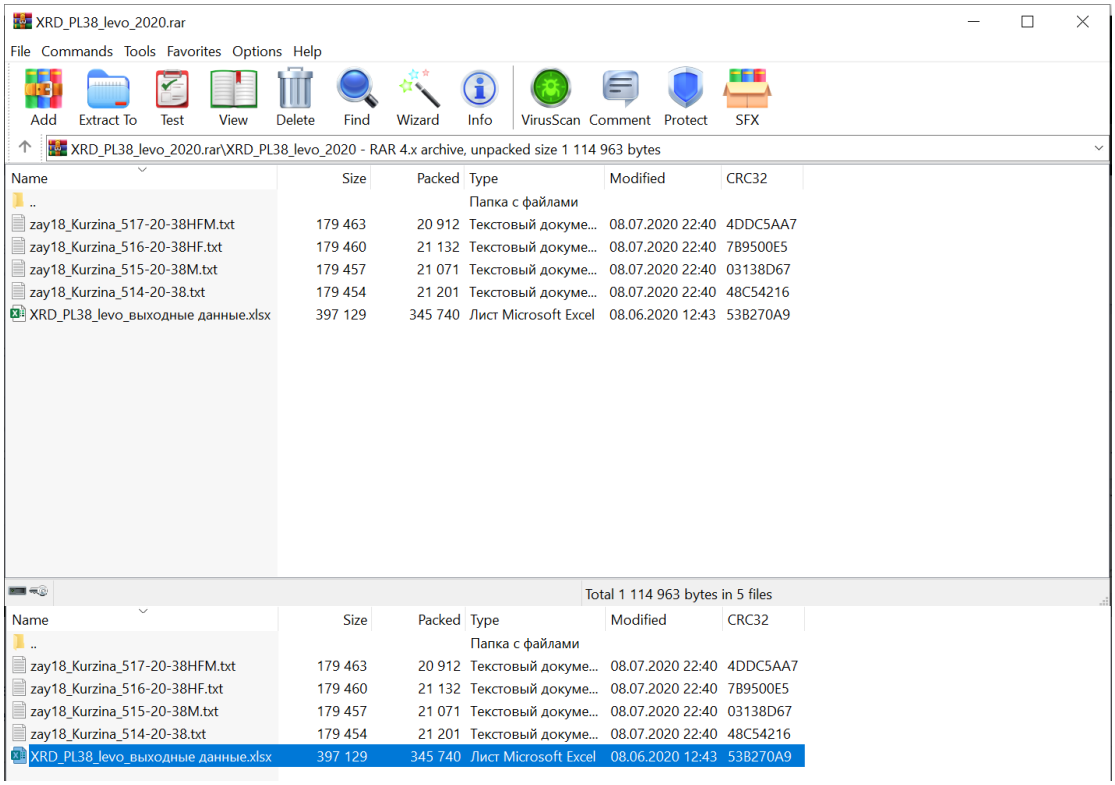


Рис. 62. Внутреннее наполнение полученного архива

Далее мы будем работать с файлом .xls, который в открытом виде представлен на рис. 63. Желтым цветом обозначены названия образцов – шифр, который исследователь отдает оператору прибора. Зеленым – столбцы, обозначающие углы съемки, а серым – значение детектированной интенсивности.

Из этого файла мы будем брать информацию для обработки ее с помощью ПО Origin.Pro.

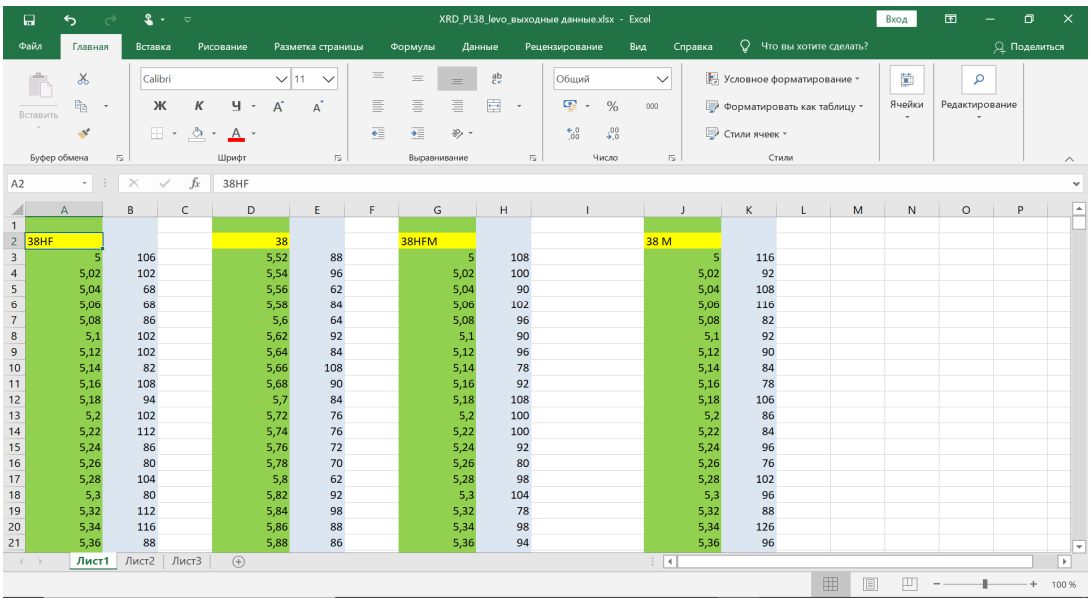


Рис. 63. Диалоговое окно программы Excel для работы с информационным файлом

Общий вид главного окна и основной интерфейс программы Origin.Pro (далее – программа) представлен в лабораторной работе № 1 в пункте 6.

5) Итак, сохраним проект и дадим ему название (Лабораторная работа № 1, рис. 28 и 29). **ВАЖНО!** Называйте все проекты и все файлы, с которыми работаете правильно: фамилия и инициалы_суть файла_дата последнего обращения.

6) Затем необходимо дать название и расшифровать название образца (Лабораторная работа № 1, рис. 43 и 44).

7) Теперь перенесем данные из Excel в программу (рис. 64). Заполняем поля обозначения осей: 2θ, изменяется в градусах и интенсивность (в условных единицах, можно не указывать). В поле «Комментарии» вносим шифр образца. В данном случае – это «38». **ВАЖНО!** Никогда не делайте так! Не называйте образцы с помощью одних только цифр! Это может привести к ошибкам в дальнейшем! В этой работе, менять исходный шифр не будем. Затем переносим путем копирования-вставки столбцы с данными.

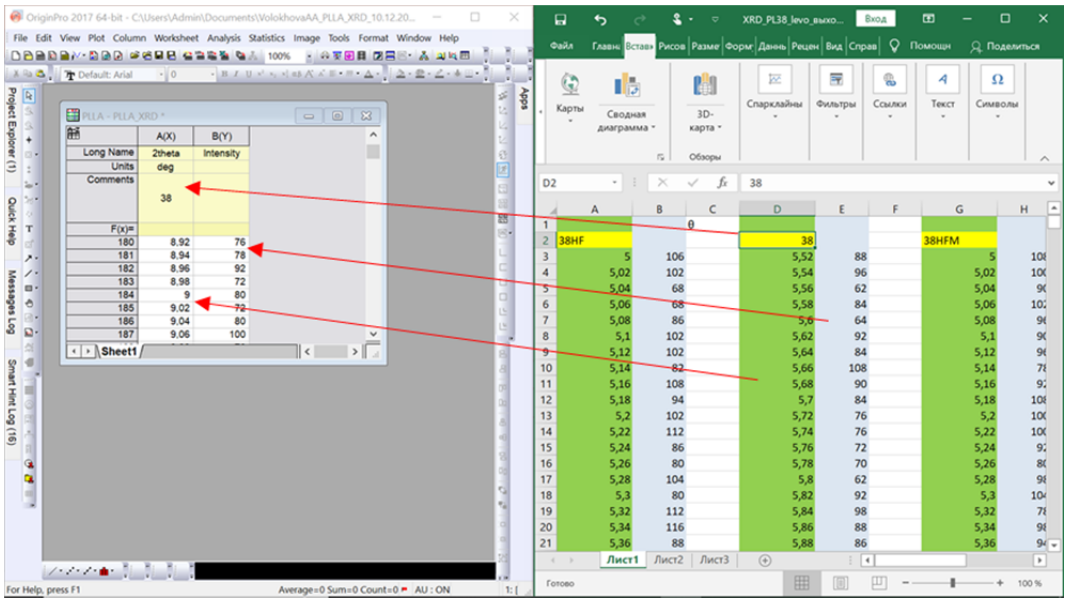


Рис. 64. Окно переноса информации из Excel в программу

8) Чтобы построить график зависимости интенсивности отраженного излучения от угла падения исследующего пучка (дифрактограмму), необходимо выбрать команду Plot-Line (рис. 65).

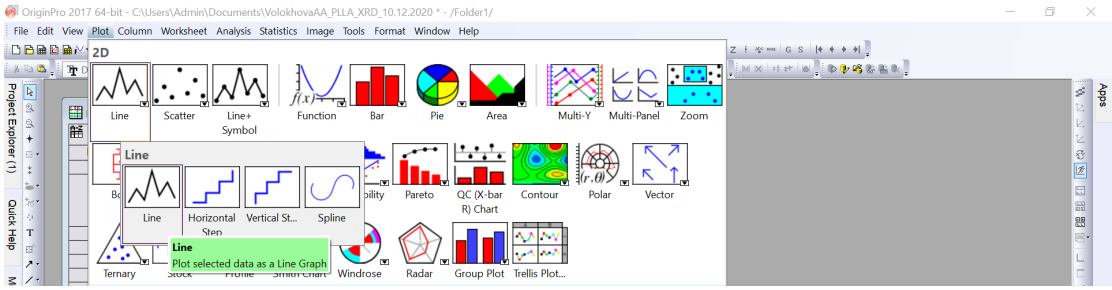


Рис. 65. Окно начала построения графиков

9) В окне настройки графика выбирает соответствующие осям столбцы (рис. 66). На рис. 67 представлен получившийся график. Как видно, график расположен далеко от начала координат и представляет собой набор огромного количества пиков. Работать с таким графиком неудобно, потому далее мы выполним процедуры по приведению зависимости в подходящий для анализа вид.

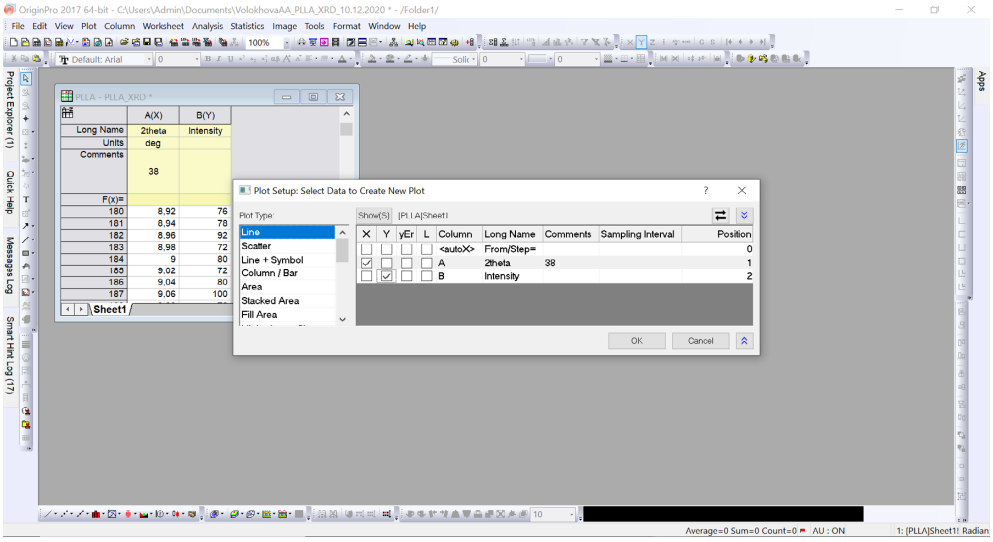


Рис. 66. Окно настройки графика

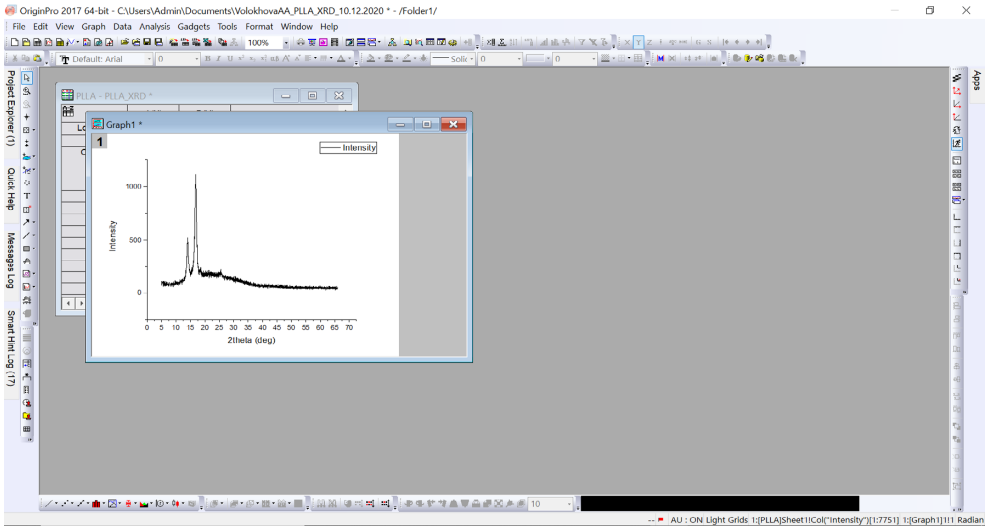


Рис. 67. Полученный график

Чтобы ничего не загромождало график, предлагаем удалить с нее легенду (рис. 68).

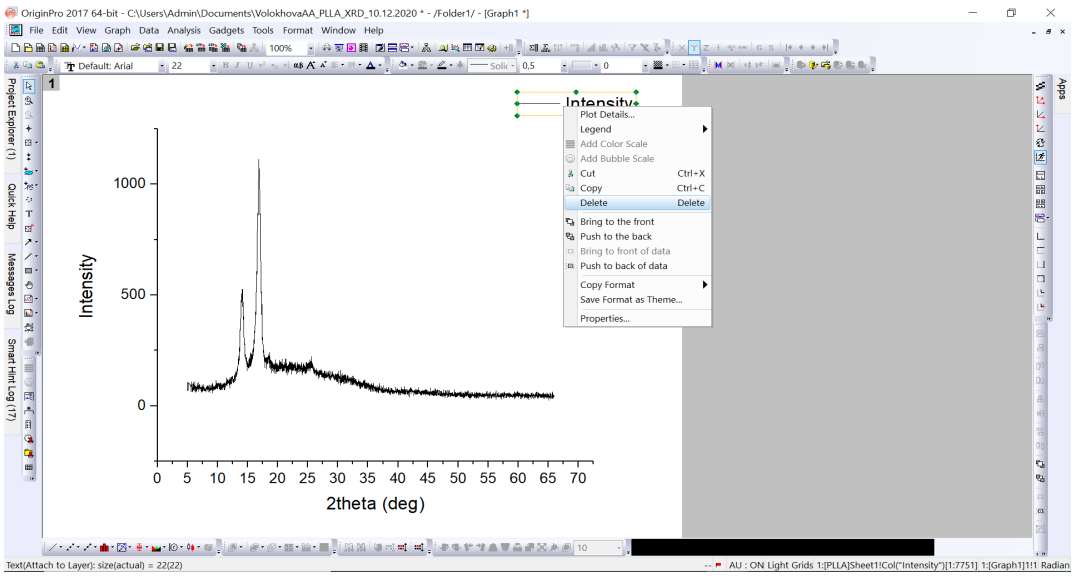


Рис. 68. Окно удаления легенды

10) В первую очередь, необходимо сгладить пики. Для этого выберем и выполним операцию Smooth (рис. 69).

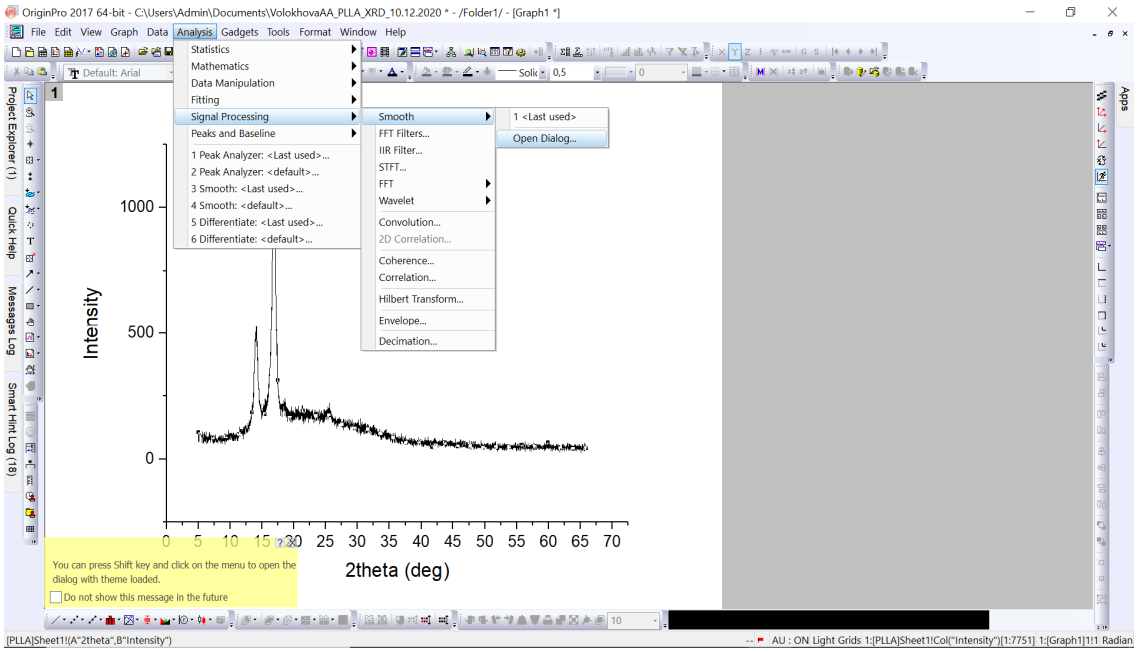


Рис. 69. Окно выбора опции сглаживания Smooth

11) В открывшемся диалоговом окне нужно выбрать количество точек для сглаживания. Этот параметр индивидуален для каждого отдельно взятого случая. В данной работе, для удобства выберем 100 точек (рис. 70). Сглаженная кривая появится на графике в виде красной линии.

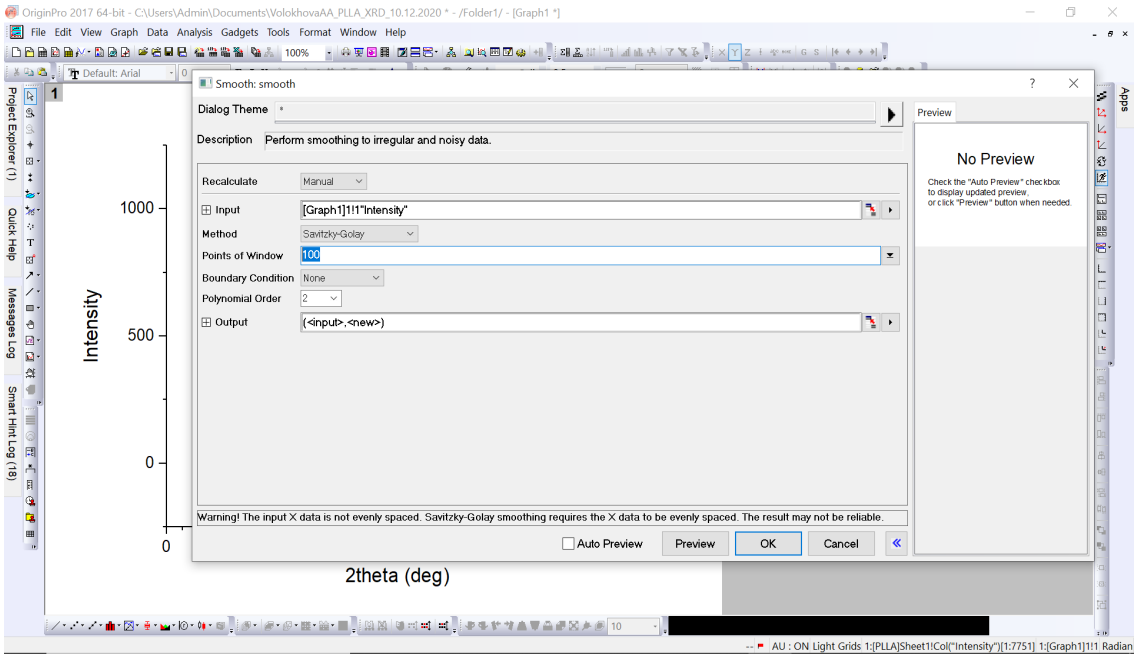


Рис. 70. Окно настройки количества точек для сглаживания пиков

Так как работать мы планируем со сглаженной кривой, скроем исходную (черную). Для этого двойным щелчком по белой области рядом с линиями вызываем меню и убираем «галочку» с исходной линии (рис. 71).

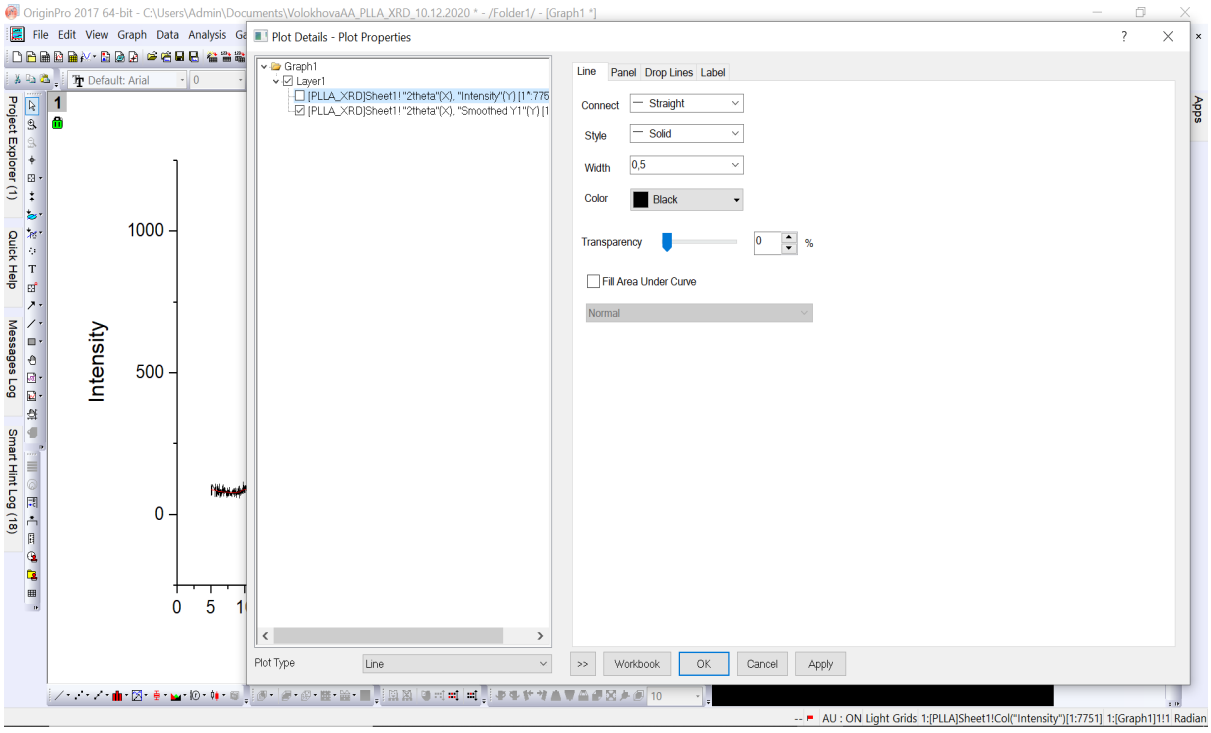


Рис. 71. Окно выбора необходимой кривой

На рис. 72 представлена оставшаяся красная сглаженная кривая.

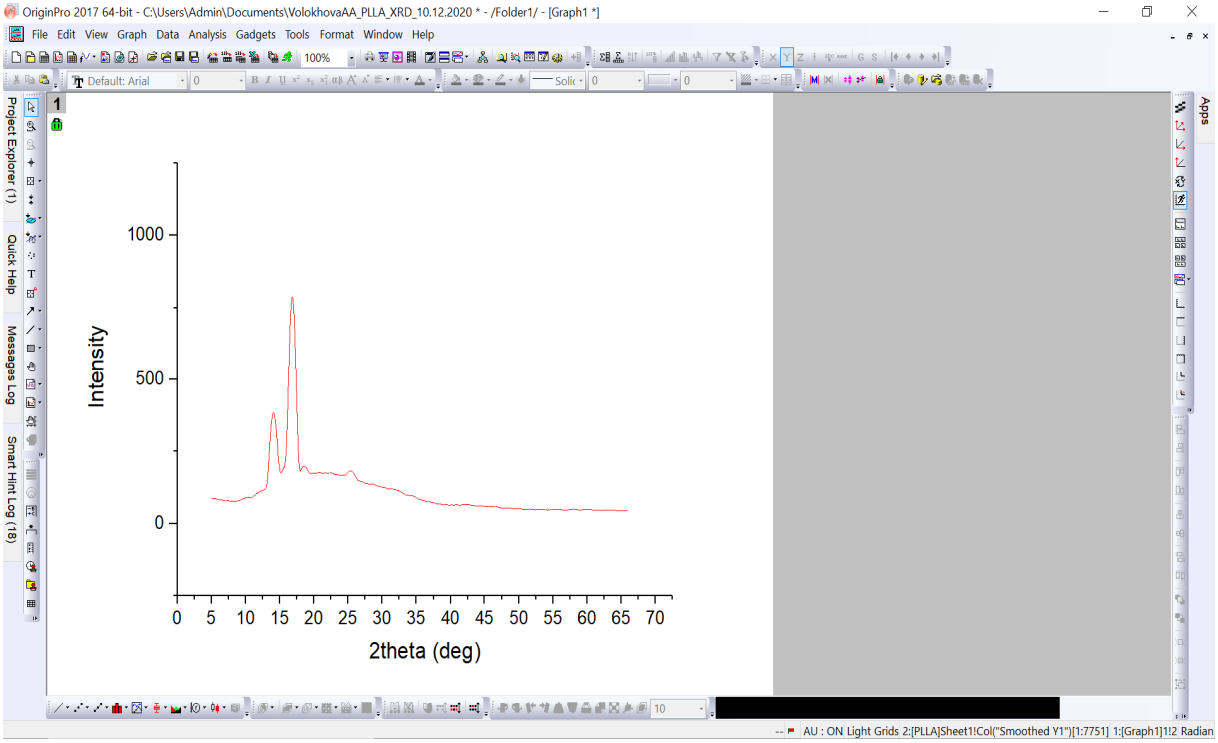


Рис. 72. Полученная кривая после функции сглаживания

12) Теперь откорректируем оси: зададим начальные значения осей так, чтобы ось Y начиналась с нуля, а ось X с соответствующего значения. В нашем случае, это – 5. Выполнение этих шагов представлено в Лабораторной работе № 1 в пункте 11.

13) Теперь приступим к главному: анализу пиков. Следуя инструкции, представленной на рис. 73, открываем окно Peak analyzer.

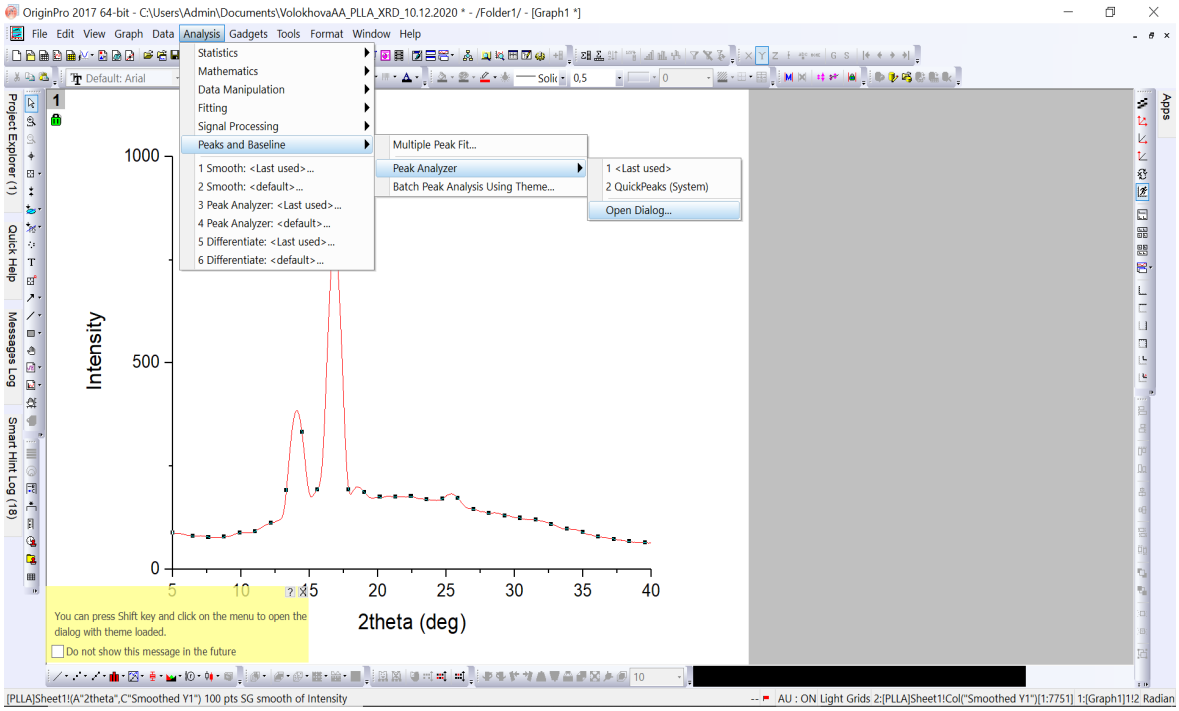


Рис. 73. Окно выбора функции Peak analyzer

14) Сначала выбираем цель (рис. 74): интегрирование пиков, так как именно площади пиков отражают степень кристалличности образца. Расположение пиков и определение базовой линии в этом режиме тоже произойдет.

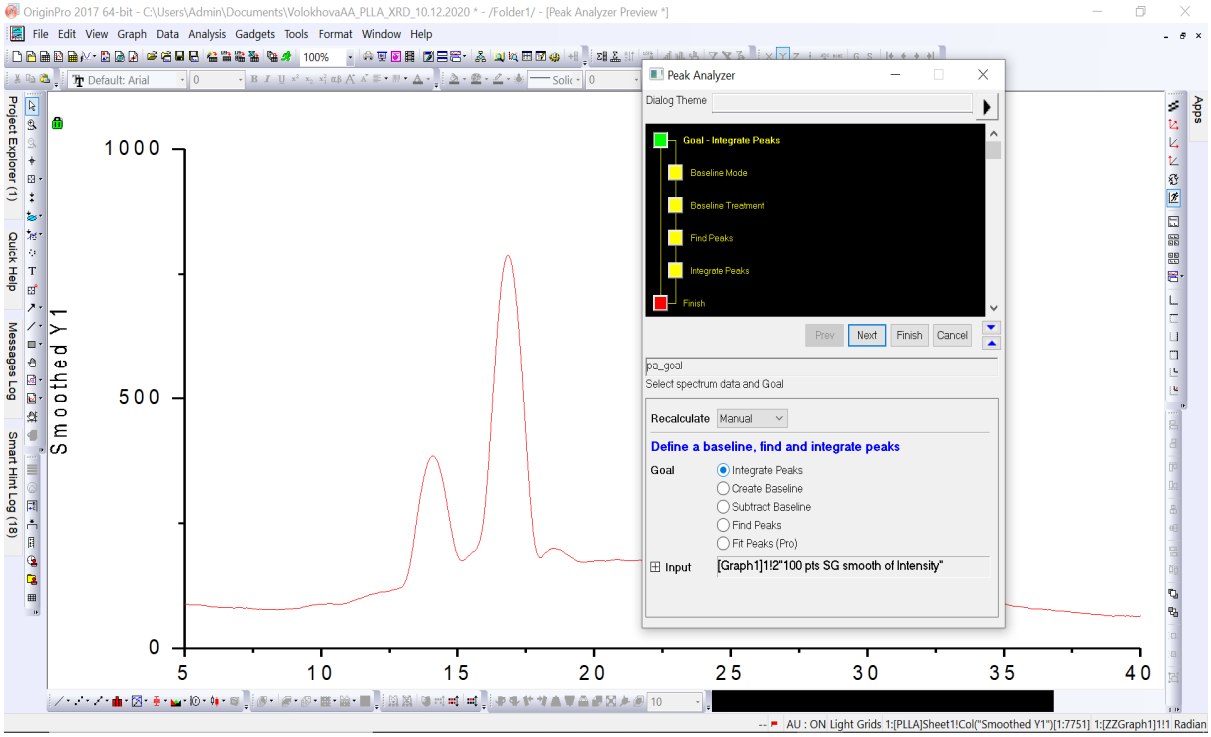


Рис. 74. Окно настройки функции Peak analyzer

15) Теперь переходим к построению базовой линии (рис. 75). Задаем параметр – «прямая линия» в выпадающем списке и путем подбора вписываем значения начала и конца линии. Сделать это нужно так, чтобы прямая проходила под всем графиком, максимально касаясь его и минимально пересекая.

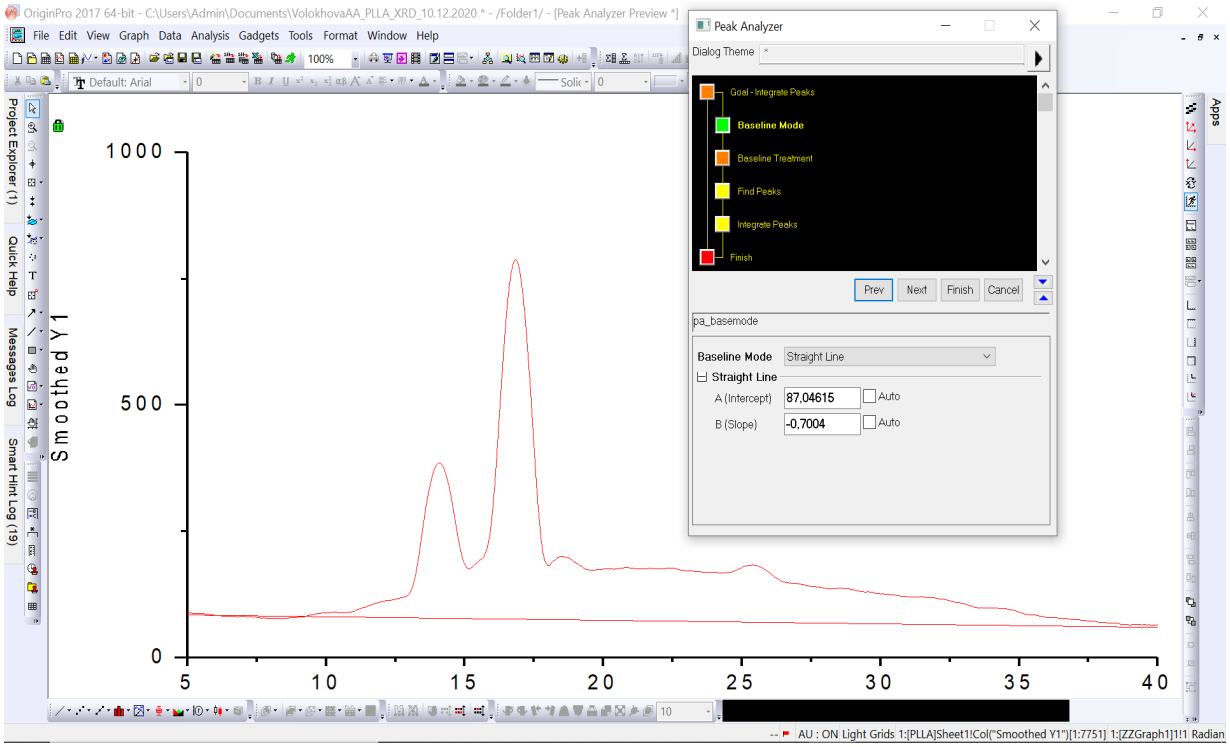


Рис. 75. Окно построения базовой линии

Нажимаем кнопку «Next» и переходим к вычитанию базовой линии и пересчету осей (рис. 76). Нажимаем «Substract now» и затем «Next».

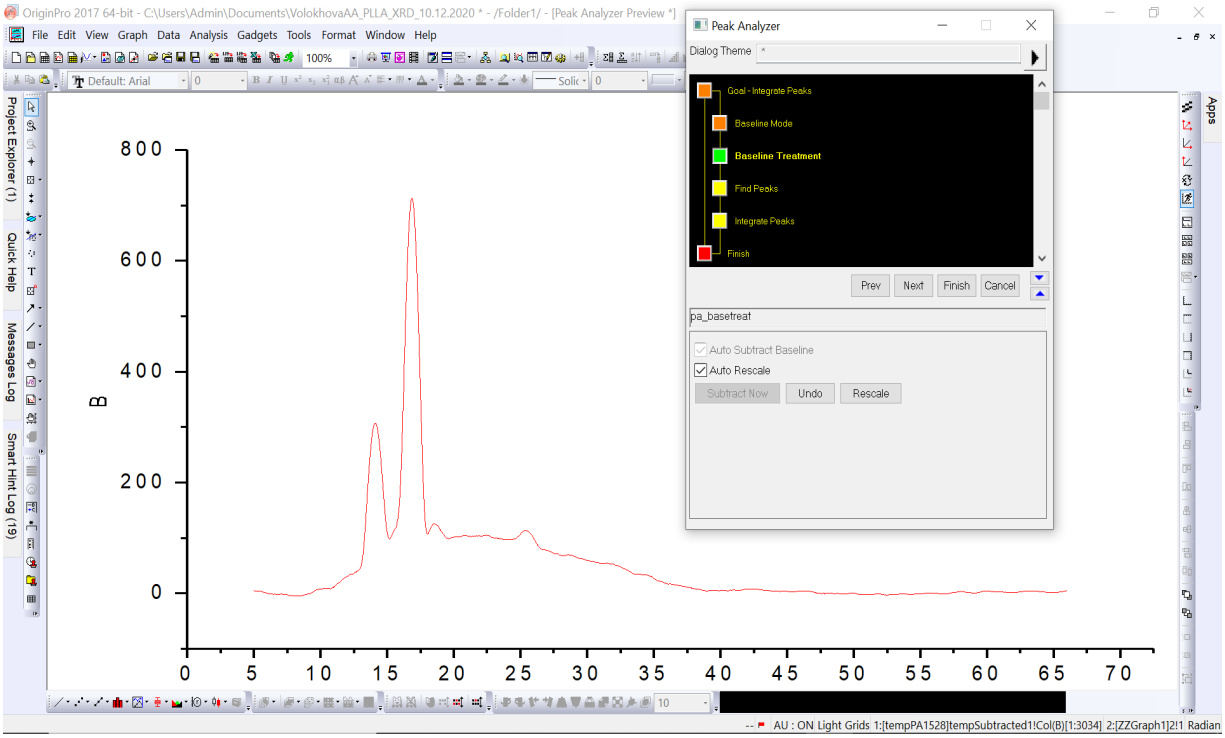


Рис. 76. Окно вычитания базовой линии и пересчета осей

На рис. 77 представлен вид окна поиска пиков. Несмотря на то, что на данном графике пики нашлись бы и автоматически, для отработки навыка убираем «галочку» с «Enable auto find» и нажимаем кнопку «Add».

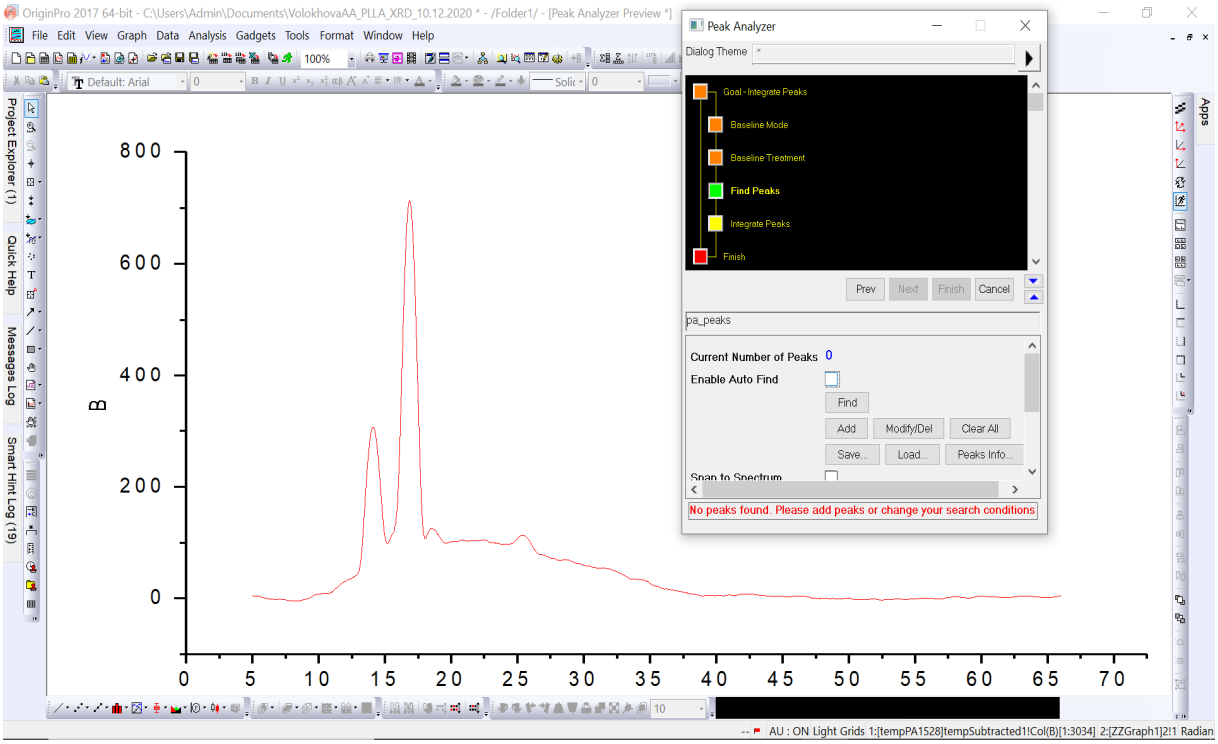


Рис. 77. Окно поиска пиков

Появляется окно поиска пиков (рис. 78). Самостоятельно выбираем интересующие нас пики (для полилактида это два наиболее интенсивных) и двойным щелчком мыши по их вершинам делаем отметки. Нажимаем «Done».

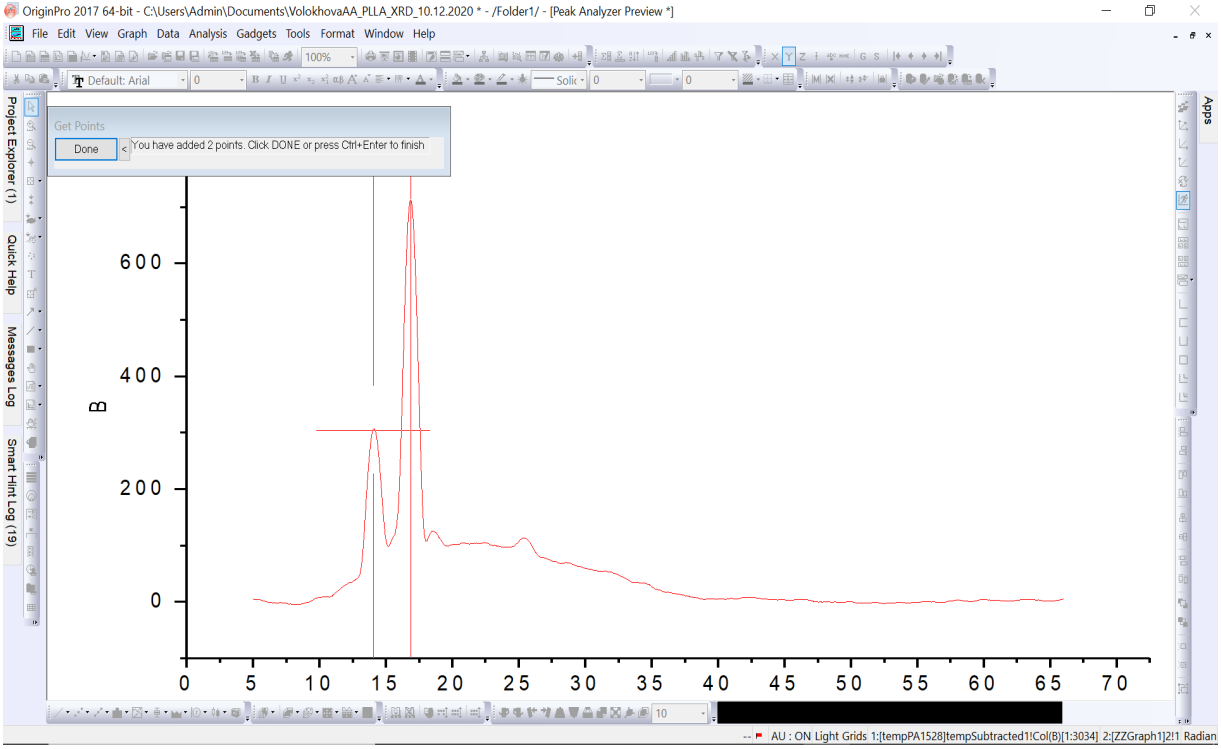


Рис. 78. Окно выбора пиков

Наши пики найдены и отмечены цифрами, обозначающими соответствующие углы (рис. 79).

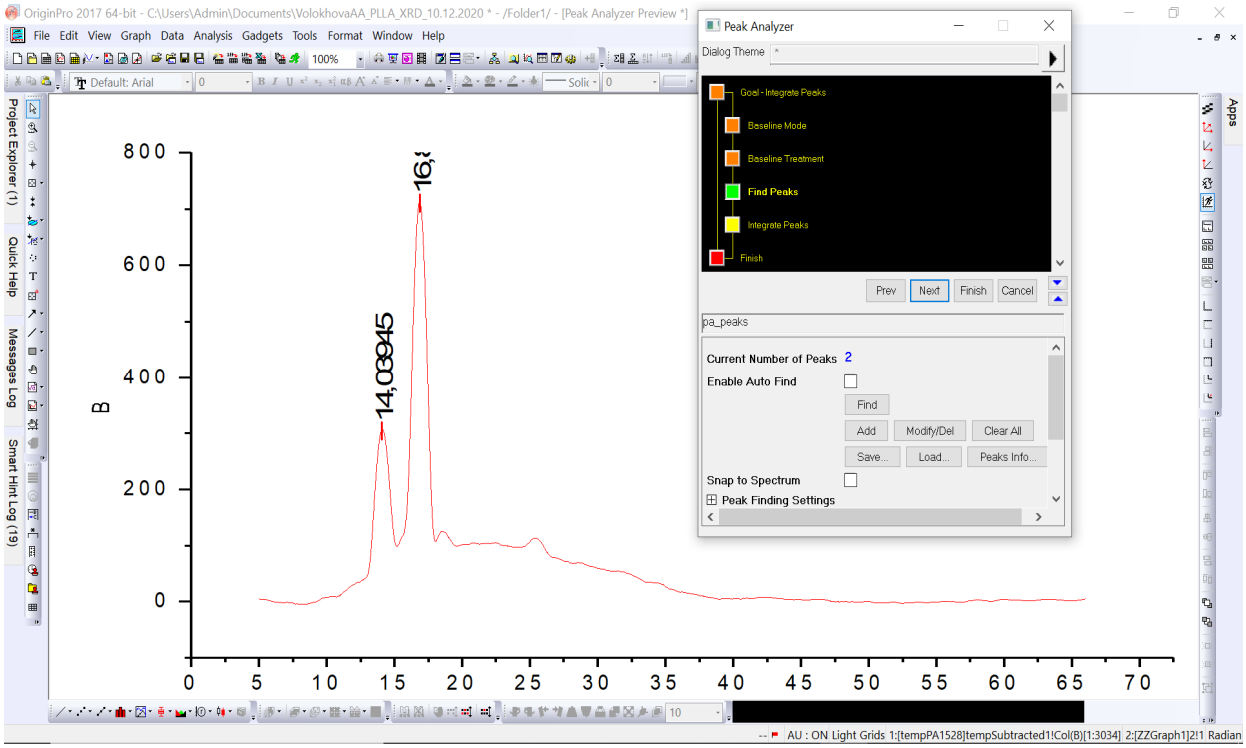


Рис. 79. Окно с цифрами, обозначающими углы пиков

16) Следующим шагом нужно найти площадь, находящуюся под пиками. Как видно из рис. 80, автоматический выбор границ пиков не соответствует требованиям – выбрана вся площадь. Чтобы откорректировать границы пиков вручную, выбираем опцию «Adjust on Preview Ghaph».

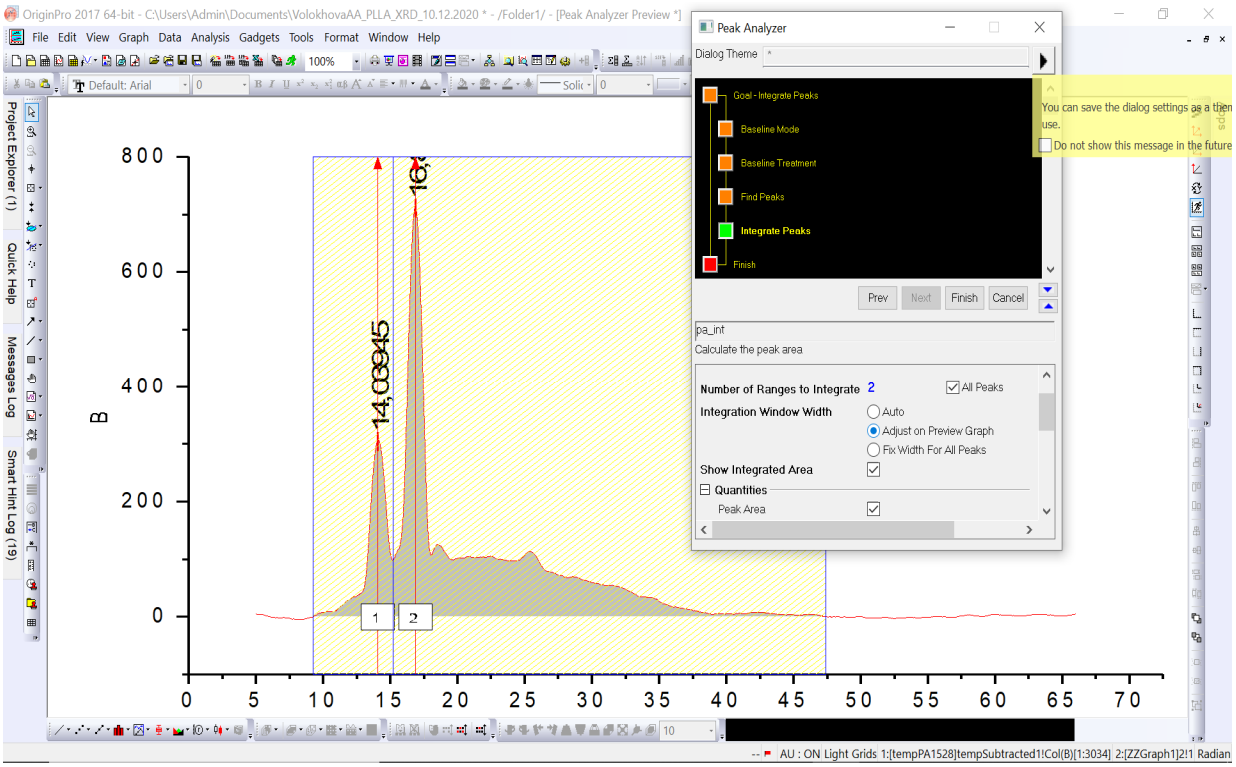


Рис. 80. Окно выбора площадей под пиками

Теперь возможно двигать границы пиков (рис. 81, 82).

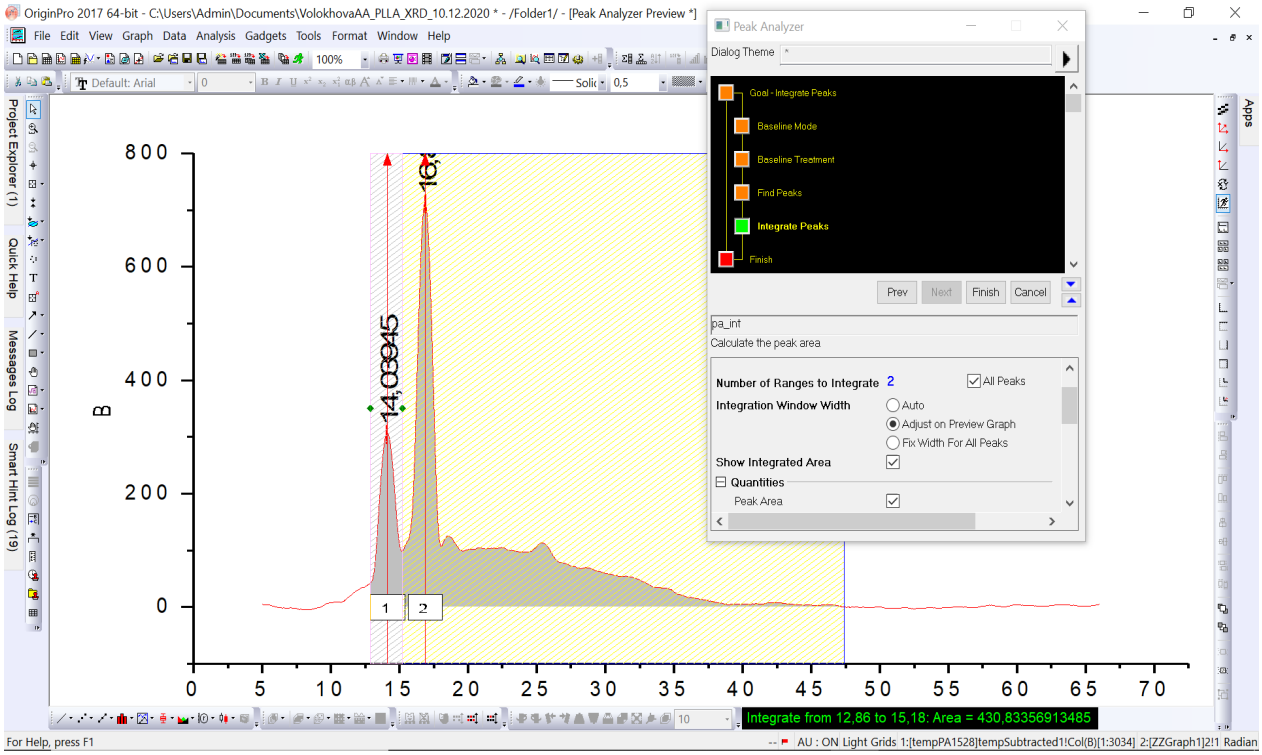


Рис. 81. Окно сдвигания пиков

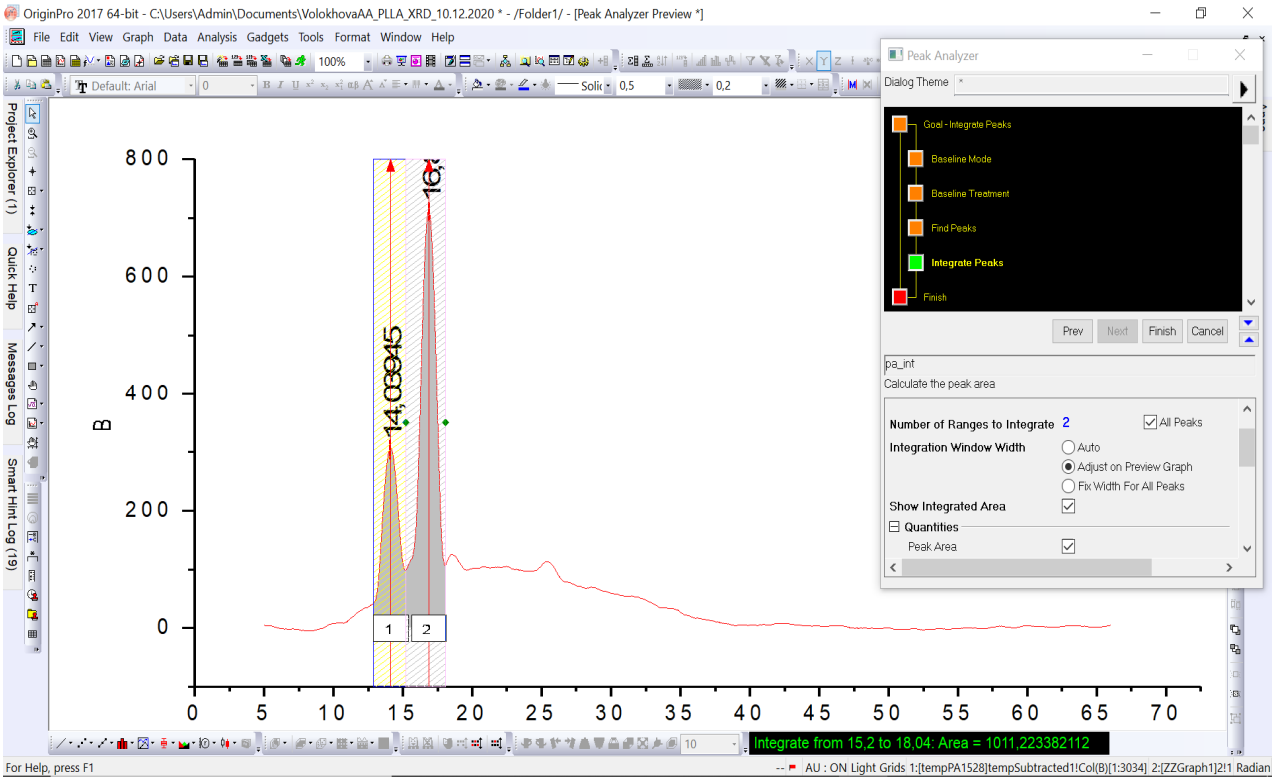


Рис. 82. Окно сдвигания пиков

После завершения работы с границами, нажимаем кнопку «Finish».

17) После завершения обработки пиков, возвращаемся в таблицу с данными (рис. 83).

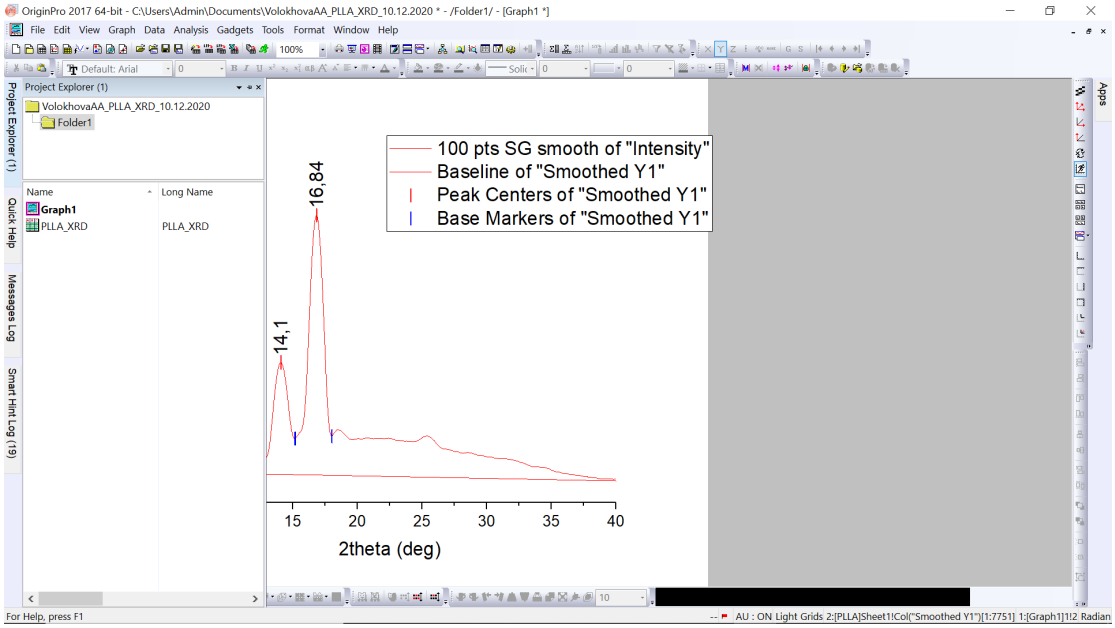
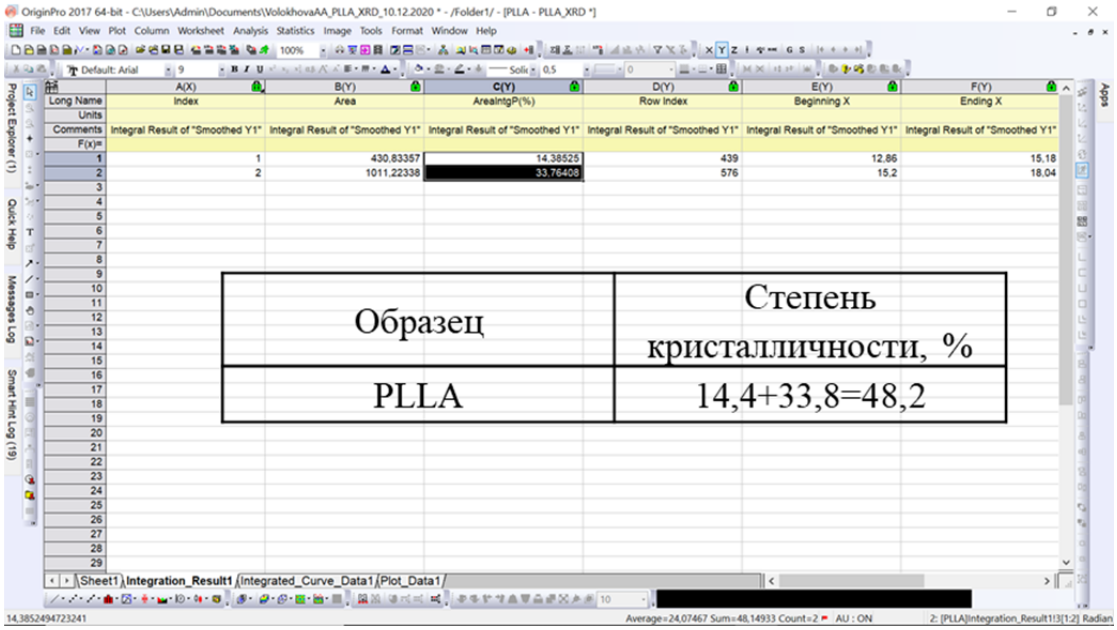


Рис. 83. Окно с данными

18) В таблице появляются новые листы. В частности, результаты интегрирования пиков. Как показано на рис. 84, используя результаты расчета: сложив два значения долей площади выбранных пиков от общей площади под графиком, можно получить значение степени кристалличности материала исследуемого образца. Успешность такой оценки зависит от того, насколько верно выполнены все предыдущие этапы, потому предпочтительно провести оценку еще как минимум одним методом, например, с помощью ДСК.



Образец	Степень кристалличности, %
PLLA	14,4+33,8=48,2

Рис. 84. Таблица с полученными данными

Следующие шаги будут направлены на оформление и экспорт файла полученного графика.

19) Сначала, переименуем и внесем все замечание в описании файла графика (см. Лабораторную работу № 1, рис. 43, 44).

20) По желанию можно сделать линии толще или поменять цвет (см. Лабораторную работу № 1, рис. 37).

21) Также, часто ради большей эстетичности график «опускают» до оси X. Для этого, нужно сначала определить самую нижнюю точку графика и соответствующие ей координаты (рис. 85). Зачем корректируем начало оси Y в соответствии с определенным значением (рис. 86).

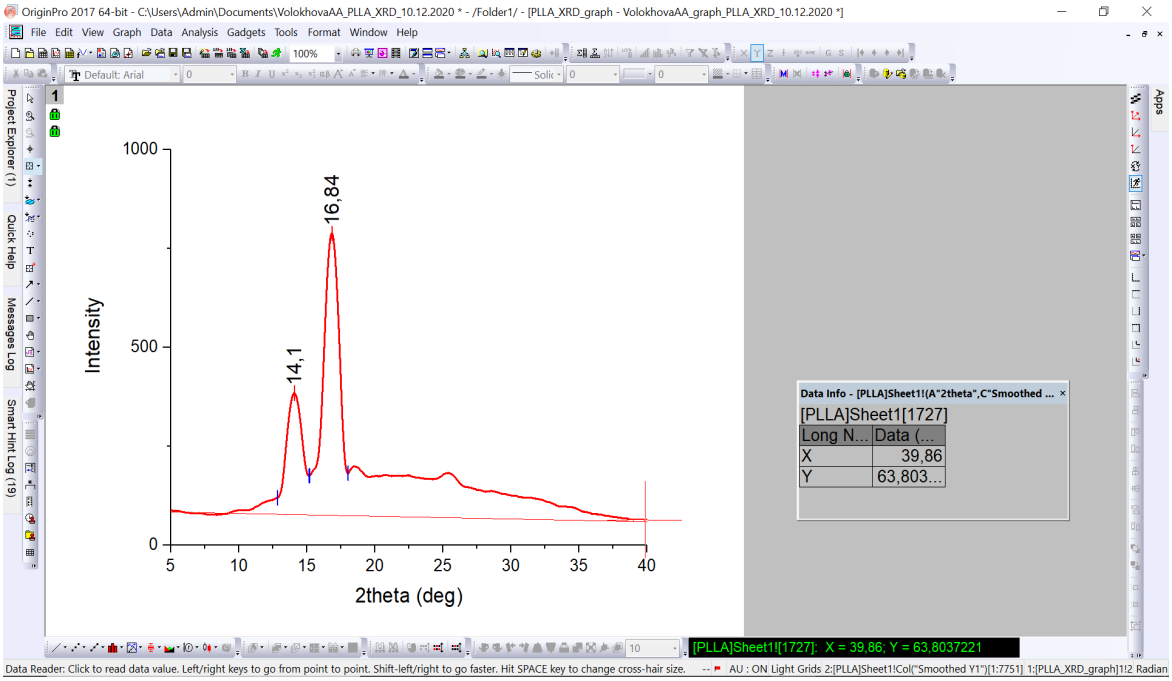


Рис. 85. Окно корректировки оси X

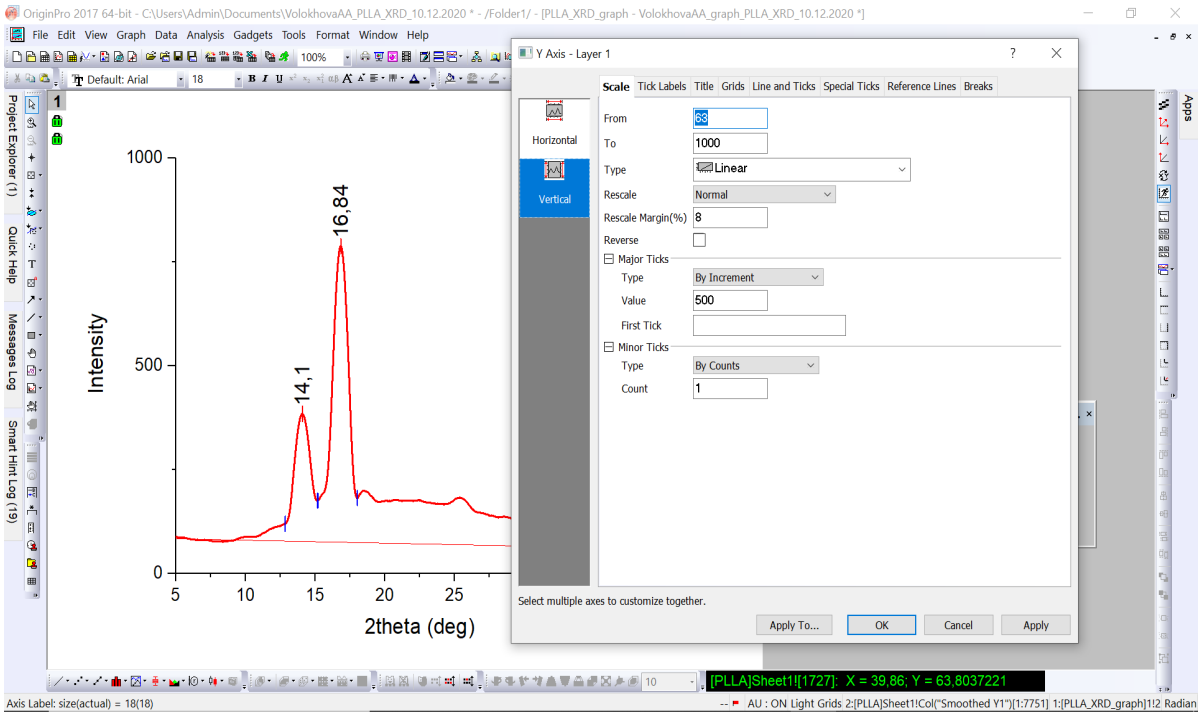


Рис. 86. Окно корректировки оси X

На рис. 87 показан процесс добавления правой границы графику. Также необходимо добавить верхнюю границу графику, путем нажатия кнопки «Vertical», по желанию можно изменить тип и толщину границ графика.

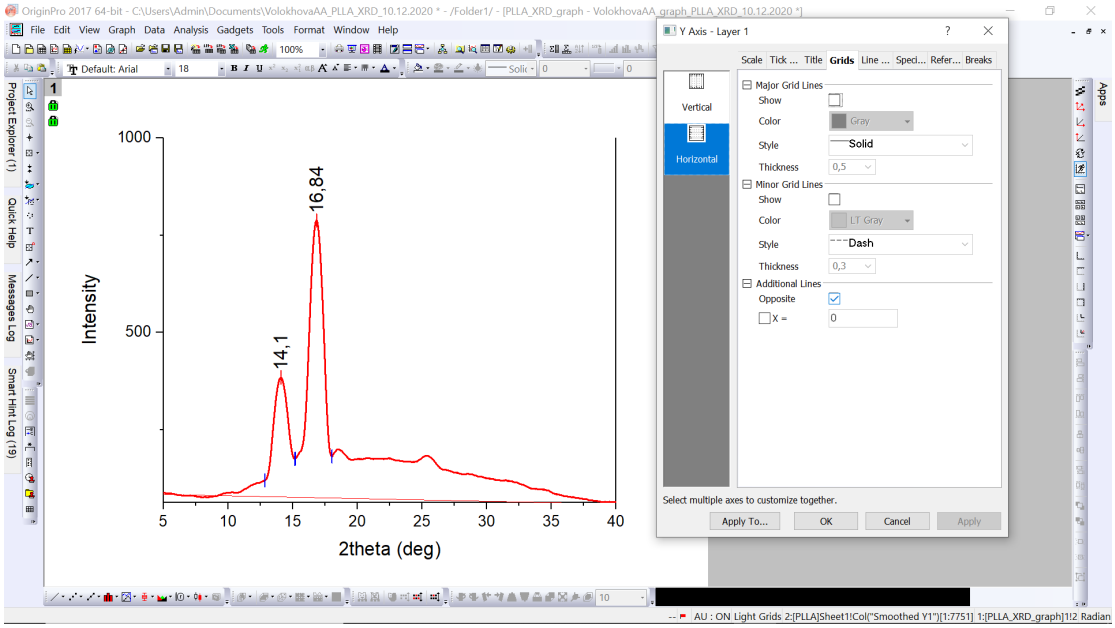


Рис. 87. Окно добавления границ графику

22) Наконец, чтобы экспортировать полученное изображение, выберем соответствующую команду (см. Лабораторную работу № 1, пункт 17).

23) В итоге, в выбранной папке на компьютере появится искомый файл изображения, который можно использовать по назначению (рис. 88). Также, ранее можно добавить легенду, если на одном графике будет более одной линии.

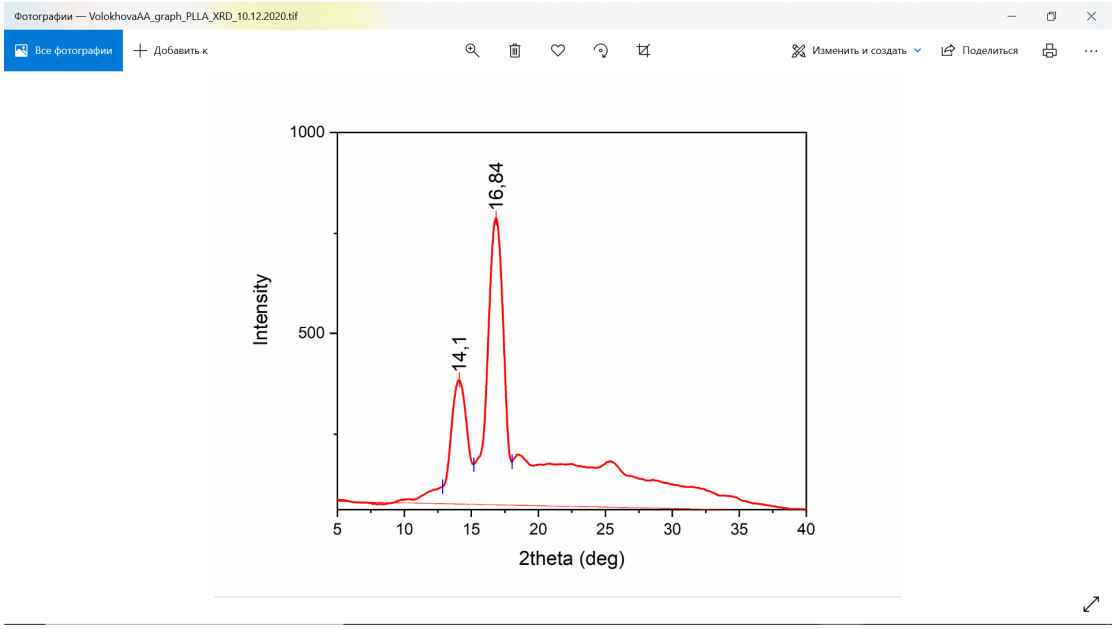


Рис. 88. Полученный график

24) Зачастую, помимо определения степени кристалличности, бывает необходимо определить средний размер кристаллитов в образце (область когерентного рассеяния). Для этого необходимо воспользоваться формулой Шеррера, которая включает следующие переменные параметры:

– полная ширина на полувысоте пика;

– косинус угла, соответствующего пику.

Эти параметры можно выписать из уже полученных в ходе выполнения предыдущих шагов отчетов, которые появляются в виде новых листов рядом с листом-таблицей исходных данных. Однако существует более простой и быстрый метод, который, кроме того, отличается повышенной точностью в том случае, когда присутствует значительное (как в данном примере) аморфное гало.

25) Рассмотрим этот метод. Полученный нами график представлен на рис. 89.

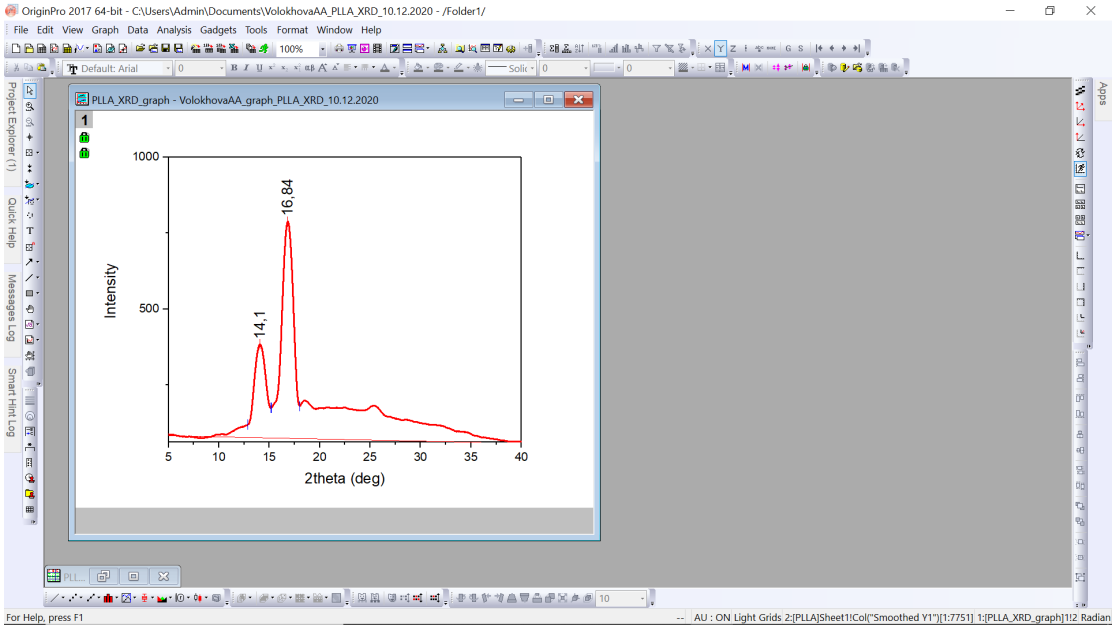


Рис. 89. Полученный график в программе

26) Выберем функцию «Analysis→ Peaks and baseline → Multiple peak fit → Open Dialog», откроем диалоговое окно и удостоверимся, что анализу подвергнется искомый массив данных (рис. 90).

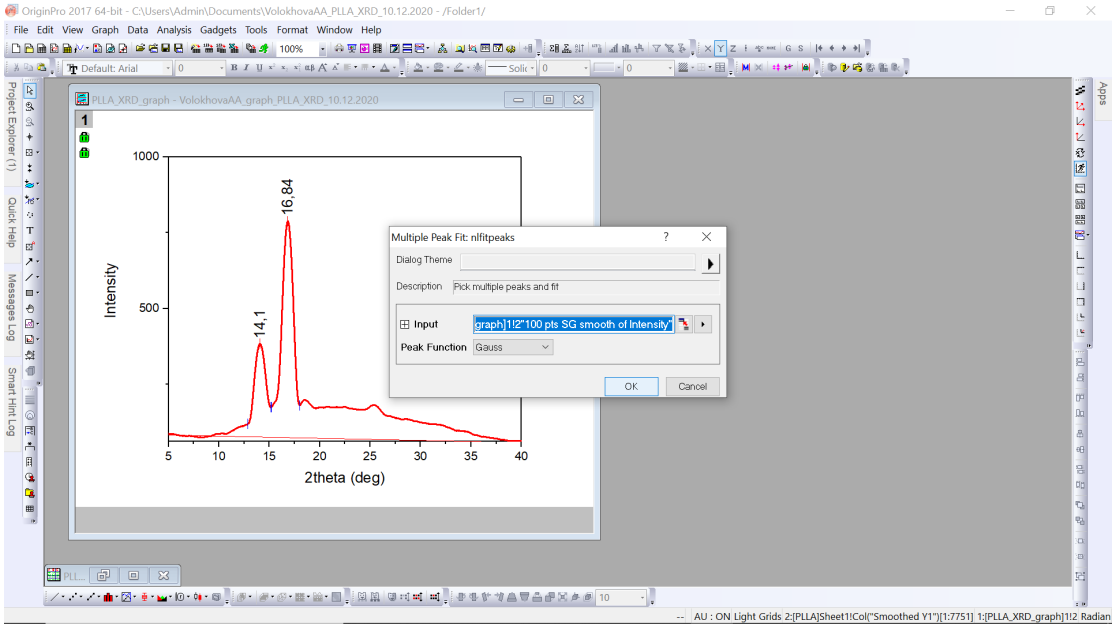


Рис. 90. Диалоговое окно массива данных

27) Выберем двойным щелчком вершины интересующих нас кристаллических пиков (на 14,1 и 16,82 градусах), а также вершину аморфного гало (примерно, в данном случае, около 22 градусов). Нажимаем кнопку «Fit» (рис. 91). **ВАЖНО!** Не всегда этого бывает до-

статочно для точной аппроксимации и деконволюции (разделения) пиков. Если результат вас не устраивает, выбирайте кнопку «Open NLFit» и меняйте параметры до тех пор, пока не получите искомый результат.

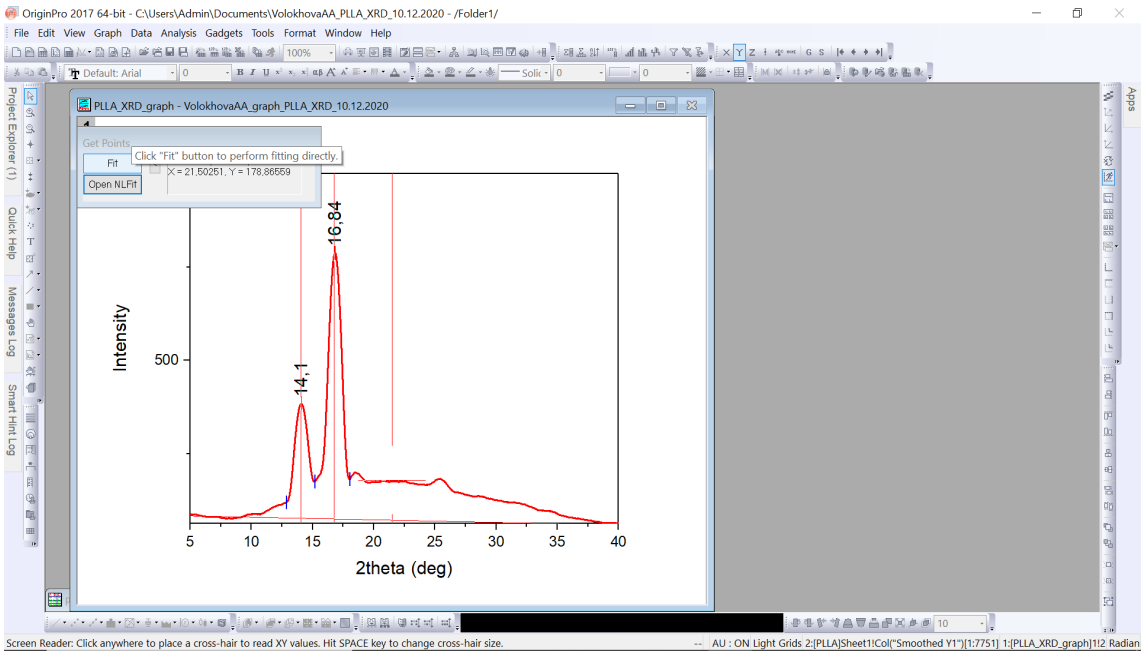


Рис. 91. Окно выбора опции «Fit»

На рис. 92 представлен результат аппроксимации и деконволюции пиков, а также результаты определения их основных параметров. Данный результат полностью удовлетворяет требованиям: пики достаточно удачно повторяют контуры экспериментальных, гало выбрано верно. Красным и зеленым отмечены кристаллические пики, при вычитании аморфного гало.

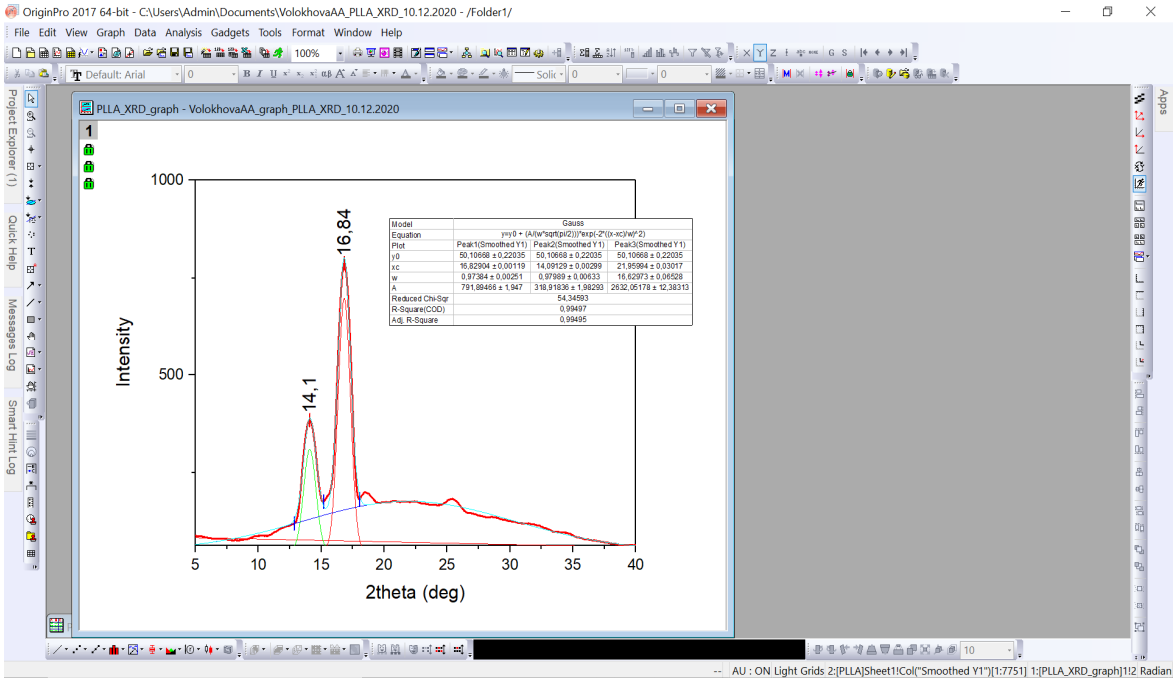


Рис. 92. Окно графика после аппроксимации

Двойным щелчком по таблице с результатами переводим ее в удобный для копирования данных вид (рис. 93). Копируем выделенные строки.

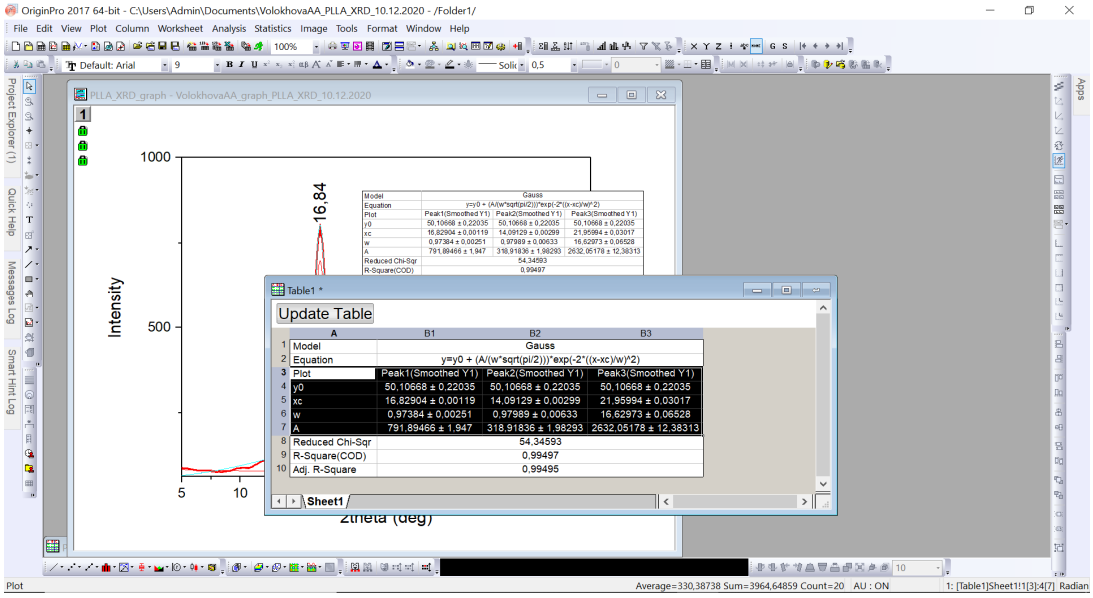
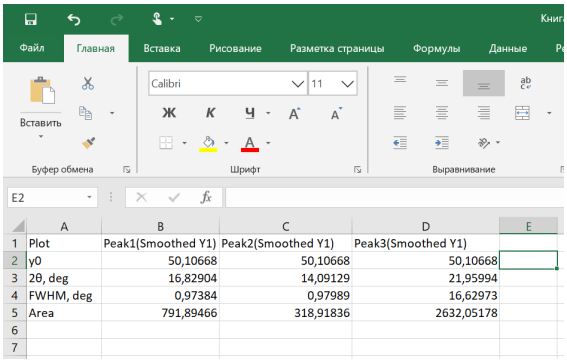


Рис. 93. Окно копирования данных

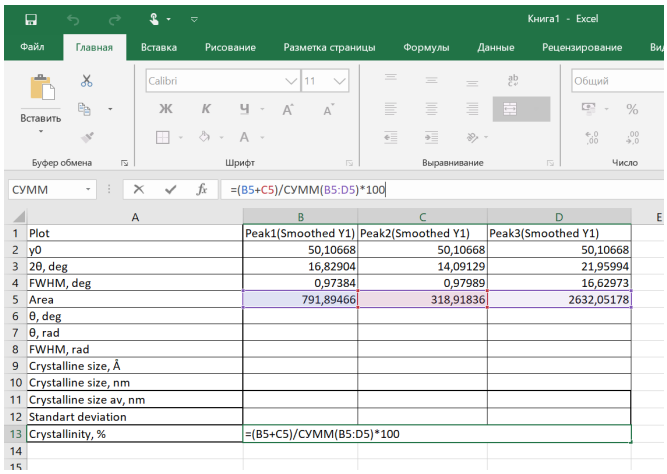
28) Создаем новый .xlxs файл и вставляем в него скопированные данные. Удаляем отклонения и даем верные названия параметрам (рис. 94). Создаем строки и подписываем необходимые для дальнейших расчетов параметры.



	A	B	C	D
1	Plot	Peak1(Smoothed Y1)	Peak2(Smoothed Y1)	Peak3(Smoothed Y1)
2	y0	50,10668	50,10668	50,10668
3	2θ, deg	16,82904	14,09129	21,95994
4	FWHM, deg	0,97384	0,97989	16,62973
5	Area	791,89466	318,91836	2632,05178

Рис. 94. Окно данных в программе Excel

29) В первую очередь, вычислим кристалличность материала образца по полученным данным: сумма площадей кристаллических пиков, разделенная на сумму площадей всех пиков и аморфного гало и умноженная на 100% (рис. 95).

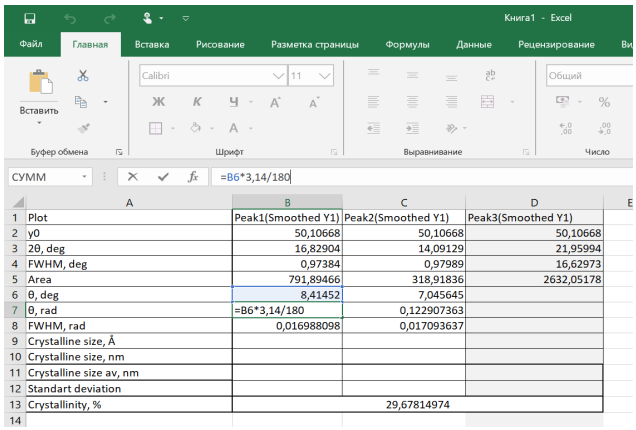


	A	B	C	D
1	Plot	Peak1(Smoothed Y1)	Peak2(Smoothed Y1)	Peak3(Smoothed Y1)
2	y0	50,10668	50,10668	50,10668
3	2θ, deg	16,82904	14,09129	21,95994
4	FWHM, deg	0,97384	0,97989	16,62973
5	Area	791,89466	318,91836	2632,05178
6	θ, deg			
7	θ, rad			
8	FWHM, rad			
9	Crystalline size, Å			
10	Crystalline size, nm			
11	Crystalline size av, nm			
12	Standart deviation			
13	Crystallinity, %	=(B5+C5)/СУММ(B5:D5)*100		

Рис. 95. Вычисление кристалличности материала

ВАЖНО! В расчете размера кристаллитов (о.к.р.) используется угол θ, а не двойной угол 2θ, в единицах которого построена дифрактограмма. Поэтому необходимо сначала разделить колонку значений угла на 2.

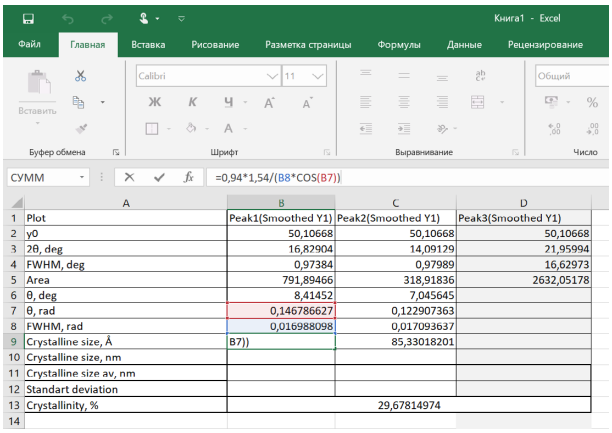
30) Далее переводим значение угла и величину полной ширины на полувысоте (FWHM) в радианы (рис. 96).



	A	B	C	D
1	Plot	Peak1(Smoothed Y1)	Peak2(Smoothed Y1)	Peak3(Smoothed Y1)
2	y0	50,10668	50,10668	50,10668
3	2θ, deg	16,82904	14,09129	21,95994
4	FWHM, deg	0,97384	0,97989	16,62973
5	Area	791,89466	318,91836	2632,05178
6	θ, deg	8,41452	7,045645	
7	θ, rad	=B6*3,14/180	0,122907363	
8	FWHM, rad	0,016988098	0,017093637	
9	Crystalline size, Å			
10	Crystalline size, nm			
11	Crystalline size av, nm			
12	Standart deviation			
13	Crystallinity, %	29,67814974		
14				

Рис. 96. Окно перевода значений из градусов в радианы

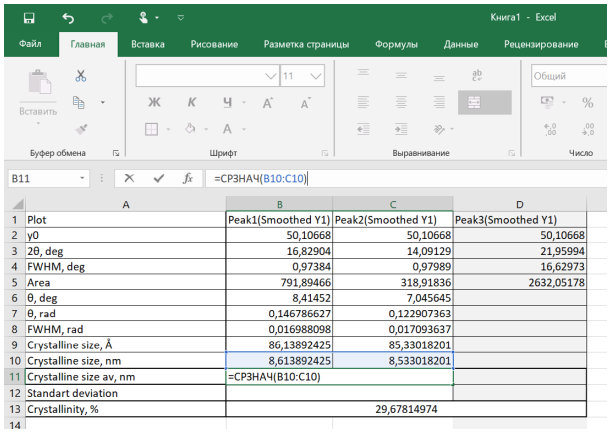
На рис. 97 показана формула для расчета размера кристаллитов. 0,94 – постоянная, связанная с формой кристаллитов, а 1,54 – длина волны рентгеновского излучения в ангстремах. **ВАЖНО!** Проверяйте длину волны для того прибора, на котором выполнен анализ!



	A	B	C	D
1	Plot	Peak1(Smoothed Y1)	Peak2(Smoothed Y1)	Peak3(Smoothed Y1)
2	y0	50,10668	50,10668	50,10668
3	2θ, deg	16,82904	14,09129	21,95994
4	FWHM, deg	0,97384	0,97989	16,62973
5	Area	791,89466	318,91836	2632,05178
6	θ, deg	8,41452	7,045645	
7	θ, rad	0,146786627	0,122907363	
8	FWHM, rad	0,016988098	0,017093637	
9	Crystalline size, Å	B7))	85,33018201	
10	Crystalline size, nm			
11	Crystalline size av, nm			
12	Standart deviation			
13	Crystallinity, %	29,67814974		
14				

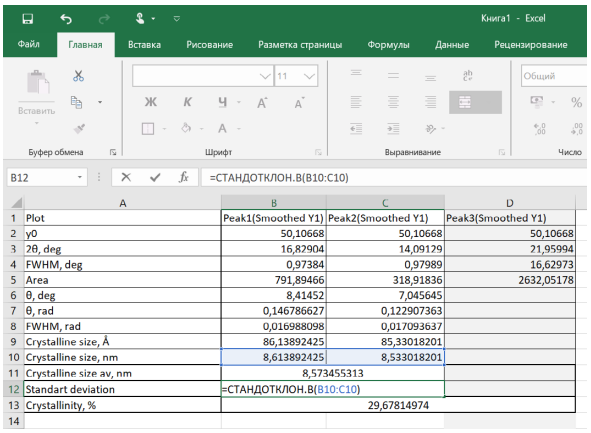
Рис. 97. Окно с формулой для расчета размера кристаллитов

31) Далее переводим для удобства значение о.к.р. в нанометры. Вычисляем его среднее значение по двум пикам (рис. 98, а) и стандартное отклонение выборки (рис. 98, б).



	A	B	C	D
1	Plot	Peak1(Smoothed Y1)	Peak2(Smoothed Y1)	Peak3(Smoothed Y1)
2	y0	50,10668	50,10668	50,10668
3	2θ, deg	16,82904	14,09129	21,95994
4	FWHM, deg	0,97384	0,97989	16,62973
5	Area	791,89466	318,91836	2632,05178
6	θ, deg	8,41452	7,045645	
7	θ, rad	0,146786627	0,122907363	
8	FWHM, rad	0,016988098	0,017093637	
9	Crystalline size, Å	86,13892425	85,33018201	
10	Crystalline size, nm	8,613892425	8,533018201	
11	Crystalline size av, nm	=СРЗНАЧ(B10:C10)		
12	Standart deviation			
13	Crystallinity, %	29,67814974		
14				

а



	A	B	C	D
1	Plot	Peak1(Smoothed Y1)	Peak2(Smoothed Y1)	Peak3(Smoothed Y1)
2	y0	50,10668	50,10668	50,10668
3	2θ, deg	16,82904	14,09129	21,95994
4	FWHM, deg	0,97384	0,97989	16,62973
5	Area	791,89466	318,91836	2632,05178
6	θ, deg	8,41452	7,045645	
7	θ, rad	0,146786627	0,122907363	
8	FWHM, rad	0,016988098	0,017093637	
9	Crystalline size, Å	86,13892425	85,33018201	
10	Crystalline size, nm	8,613892425	8,533018201	
11	Crystalline size av, nm	8,573455313		
12	Standart deviation	=СТАНДОТКЛОН.В(B10:C10)		
13	Crystallinity, %	29,67814974		
14				

б

Рис. 98. Окна расчета: *а* – среднего значения о.к.р.; *б* – стандартного отклонения выборки

32) Итогом данной работы являются значения характеристических пиков, степени кристалличности исследуемого образца, а также значение среднего размера кристаллитов (о.к.р.) (табл. 5). Погрешность определения степени кристалличности выбирают 15–20%.

Таблица 5

Результаты анализа данных о рентгеновской дифракции

Параметр	Значение	
2θ, deg	16,8	14,0
Размер кристаллитов (о.к.р.), нм	8,6±0,1	
Кристалличность, %	29±6	

33) Сделать вывод по проделанной работе.

34) Ответить на контрольные вопросы.

Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет о проделанной работе должен включать:

– краткое описание сути метода рентгеноструктурного анализа для анализа кристалличности полимерных материалов;

– дифрактограмму исследуемых образцов;

– результаты вычислений в таблице по формату табл. 1;

– выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Какие физические явления лежат в основе рентгеноструктурного анализа?
2. Что такое кристалличность полимеров? Как математически выражается ее значение?
3. За что отвечает положение пика на дифрактограмме?
4. Что характеризует площадь пиков?
5. Что такое кристаллит? Как определяется размер кристаллитов (о.к.р.) в исследуемых образцах?

Список литературы к лабораторной работе № 3

1. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.: Рипол Классик, 2013.

2. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961, 860 с.

3. *Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. Т. 156.

4. *Murthy N.S., Minor H.* General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers // Polymer. 1990. V. 31, № 6. P. 996–1002.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Определение краевого угла смачивания и поверхностной энергии полимерных материалов

Цель работы: Ознакомление с методикой исследования смачиваемости поверхности и расчета поверхностной энергии материалов на основе полилактида при помощи ПО MS Excel.

Приборы и реактивы: Установка для измерения краевого угла смачивания, образец полимерного материала, дистиллированная вода, глицерин, этанол (набор поверхностно-активных веществ может быть изменен).

Теоретическая часть

Существует множество методов исследования смачиваемости поверхностей, оценки их гидрофильности и определения поверхностной энергии материалов. Одним из наиболее распространенных является **метод сидячей (лежащей) капли** – метод, заключающийся в посадке на поверхность образца капель выбранной жидкости и оценки краевого угла смачивания.

Краевой угол смачивания θ является характеристикой гидрофильности твердой или пористой поверхности. θ определяется как угол между касательной к поверхности капли и смачиваемой поверхностью твердого тела (рис. 99). При этом угол θ всегда откладывается в сторону жидкой фазы.

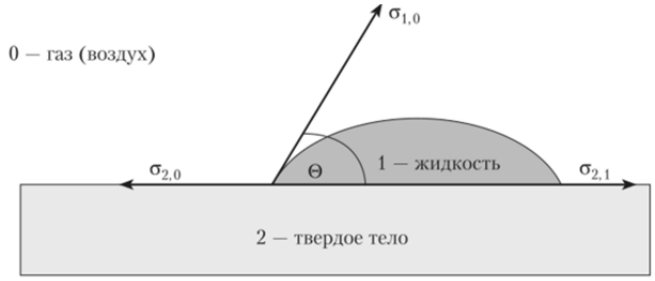


Рис. 99. Определение краевого угла смачивания

Касательную проводят через точку соприкосновения трех фаз: твердой (смачиваемая поверхность), жидкой (дистиллированная вода), и газообразной (воздух). В связи с этим периметр основания капли называют **линией трехфазного контакта.** В соответствие с **теорией Юнга – Лапласа** величина краевого угла θ определяется конкуренцией двух сил, действующих на линию трехфазного контакта: силы притяжения молекул жидкости на поверхности капли $\sigma_{ж\text{-}г}$ и силы притяжения молекул жидкости к поверхности «твердое тело-газ» τ (силы адгезии), направленной вдоль поверхности твердого тела.

Равновесная величина контактного угла определяется уравнением **Юнга-Дюпре**:

$$\sigma_{тв\text{-}г} = \sigma_{тв\text{-}ж} + \sigma_{ж\text{-}г} \cos\theta, \qquad (15)$$

где $\sigma_{ж\text{-}г}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость–газ; $\sigma_{тв\text{-}г}$ – поверхностное натяжение на границе твердая поверхность–газ; $\sigma_{в\text{-}ж}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость–твердая поверхность;

По значению краевого угла смачивания можно оценить поверхностную энергию. Поверхностная энергия содержит две компоненты: дисперсионную (силы Ван-дер-Ваальса, другие неспецифические взаимодействия) и полярную (сильные поверхностные взаимодействия и водородные связи).

Поверхностная энергия рассчитывается по уравнению **Оуэнса-Вендта**:

$$\sigma_{тв\text{-}г} = \sigma_{тв\text{-}ж} + \sigma_{ж\text{-}г} - 2\left(\sqrt{\sigma_{тв\text{-}г}{}^{D} \times \sigma^{D}{}_{ж\text{-}г}} + \sqrt{\sigma_{тв\text{-}г}{}^{P} \times \sigma^{P}{}_{ж\text{-}г}}\right), \qquad (16)$$

где σ^D, σ^P – дисперсионная и полярная составляющие поверхностного натяжения соответственно.

При комбинировании уравнения (15) с уравнением (16) получаем **уравнение Оуэнса–Вендта–Рабел–Кьельбле** (ОВРК), которое используется для определения компонентов поверхностной энергии твердых тел:

$$\frac{\sigma_{ж\text{-}г}\cos(\theta+1)}{2\sqrt{\sigma^D_{ж\text{-}г}}} = \frac{\sqrt{\sigma^P_{ж\text{-}г}}}{\sqrt{\sigma^D_{ж\text{-}г}}}\sqrt{\sigma^P_{тв\text{-}г}}+\sqrt{\sigma^D_{тв\text{-}г}}, \qquad (17)$$

где θ – угол смачивания исследуемого твердого тела выбранной жидкостью.

Полученное уравнение представляет собой классическое уравнение линейной функции y = kx+b, где:

$$y = \frac{\sigma_{ж\text{-}г}\cos(\theta+1)}{2\sqrt{\sigma^D_{ж\text{-}г}}}$$

$$x = \frac{\sqrt{\sigma^P_{ж\text{-}г}}}{\sqrt{\sigma^D_{ж\text{-}г}}}$$

$$k = \sqrt{\sigma^P_{тв\text{-}г}}$$

$$b = \sqrt{\sigma^D_{тв\text{-}г}} \qquad (18)$$

Поскольку $\sigma^P_{ж\text{-}г}$ и $\sigma^D_{ж\text{-}г}$ – табличные значения, характеристики конкретной выбранной жидкости, выбрав две и более жидкости с известными параметрами $\sigma^P_{ж-г}$ и $\sigma^D_{ж-г}$ и построив график зависимости $\frac{\sigma_{ж\text{-}г}\cos(\theta+1)}{2\sqrt{\sigma^D_{ж\text{-}г}}}$ от $\frac{\sqrt{\sigma^P_{ж\text{-}г}}}{\sqrt{\sigma^D_{ж\text{-}г}}}$, можно получить искомые параметры исследуемого твердого тела: $\sigma^P_{тв\text{-}г}$ – квадрат тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс (k^2) и $\sigma^D_{тв\text{-}г}$ – квадрат значения пересечения прямой оси ординат (b^2).

Таким образом, исследование смачиваемости включает в себя проведение эксперимента по посадке капель на поверхность образцов, получение информации о контактных углах, построение графика уравнения ОРВК и вычисление поверхностной энергии и ее компонентов.

Приготовление образцов

Для исследования готовят три испытательных образца размерами 1×5 см путем вырезания их по шаблону хирургическим скальпелем из выданного материала. Образцы наклеиваются на предметное стекло с помощью двусторонней клейкой ленты так, чтобы длинной стороной образец полностью совпадал с краем предметного стекла. Предметные стекла подписываются спиртовым маркером.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ:

1) Получить у преподавателя материал для исследований. Выполнить нарезку образцов и нанести их на предметные стекла. Нанести на стекла шифр образцов.

2) Под наблюдением оператора, следуя его инструкциям, выполнить тестирование образцов и съемку изображений капель исследующих жидкостей на поверхности образцов. На поверхность каждого образца садится по пять капель исследующей жидкостью, объем капли – 3 мкл.

3) Получить от оператора данные результатов эксперимента: значения краевых углов смачивания поверхности образцов исследующими жидкостями через 1 минуту после посадки капли.

4) Заполнить табл. 6. Сделать выводы о характере смачивания и природе взаимодействий в исследуемых системах.

Таблица 6

Значения cosθ для поверхности полилактида при исследовании с помощью воды, глицерина и этанола

Номер капли на поверхности образца	Жидкая фаза			Вывод о смачиваемости поверхности
	Вода	Глицерин	Этанол	
1				
2				
3				
4				
5				

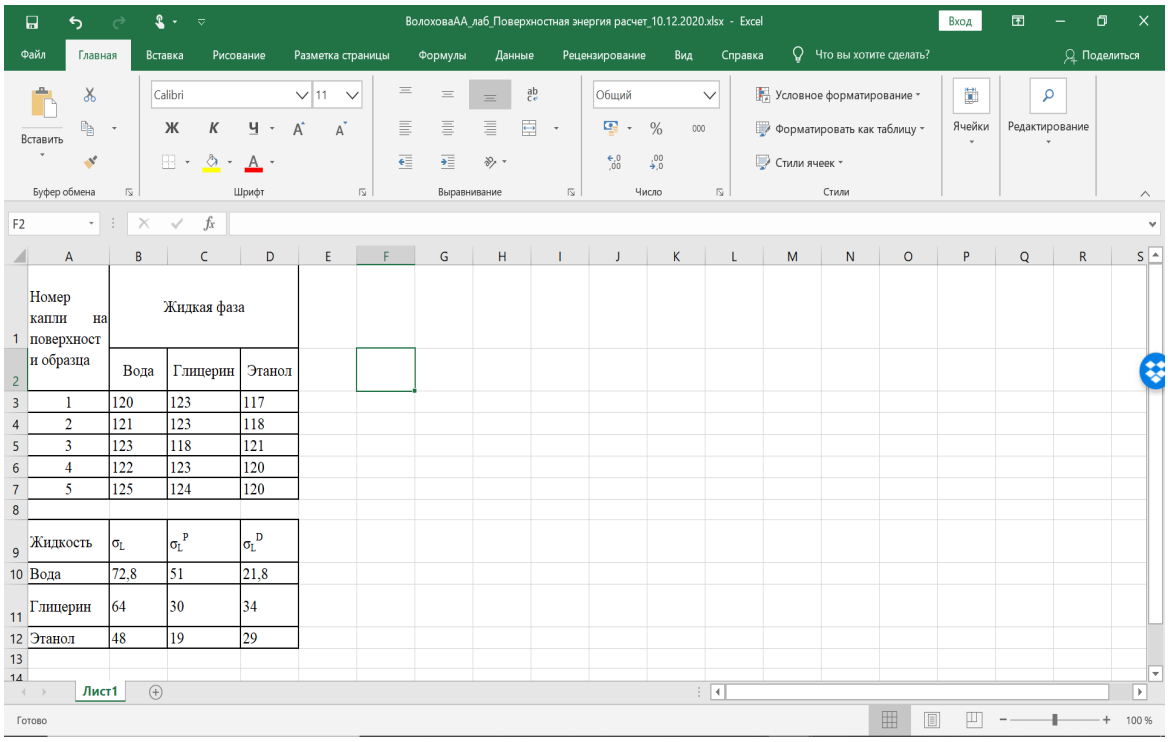
5) Выполнить расчет свободной поверхностной энергии методом Оуэнса–Вендта–Рабеля–Кьельбле (ОВРК) графическим методом с использованием ПО MS Excel.

6) Для этого необходимо сначала создать рабочий файл-таблицу (рис. 100) и перенести в нее значения табл. 6, а также значения поверхностного натяжения и его полярной и дисперсионной составляющих всех трех жидкостей. Данная информация представлена в табл. 7.

Таблица 7

Физические свойства исследующих жидкостей

Жидкость	σ_L	σ_L^P	σ_L^D
Вода	72,8	51	21,8
Глицерин	64	30	34
Этанол	48	19	29



Номер капли на поверхности образца	Жидкая фаза		
	Вода	Глицерин	Этанол
1	120	123	117
2	121	123	118
3	123	118	121
4	122	123	120
5	125	124	120

Жидкость	σ_L	σ_L^P	σ_L^D
Вода	72,8	51	21,8
Глицерин	64	30	34
Этанол	48	19	29

Рис. 100. Окно рабочего файла-таблицы

7) Затем необходимо ввести все необходимые для расчета параметры (рис. 101).

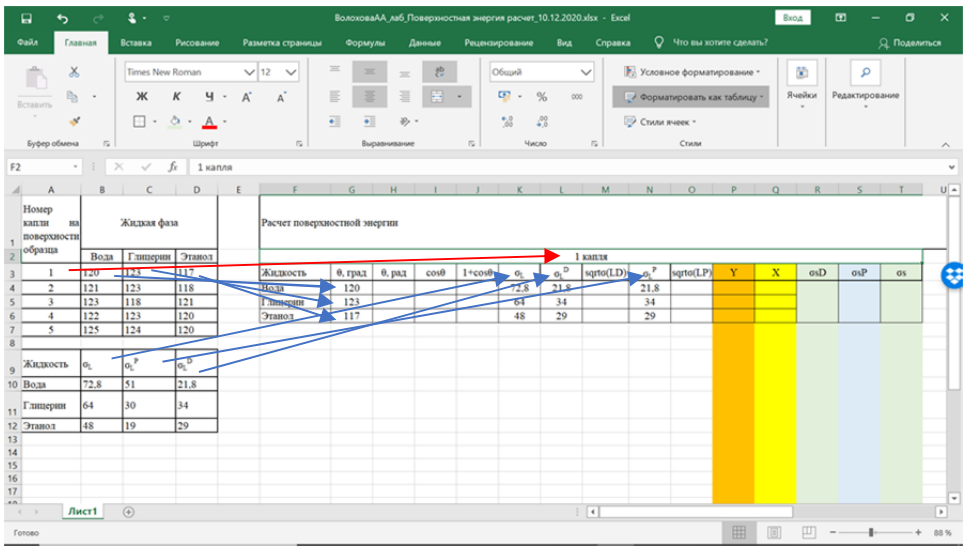


Рис. 101. Окно с необходимыми параметрами

8) Далее прописываем соответствующие формулы, как показано на рис. 102–106.

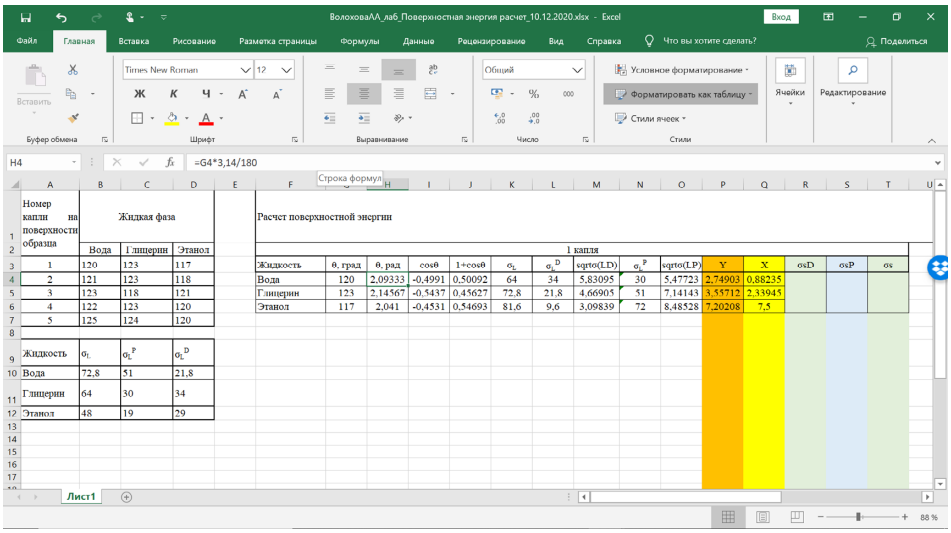


Рис. 102. Окно с формулой для расчета θ в радианах

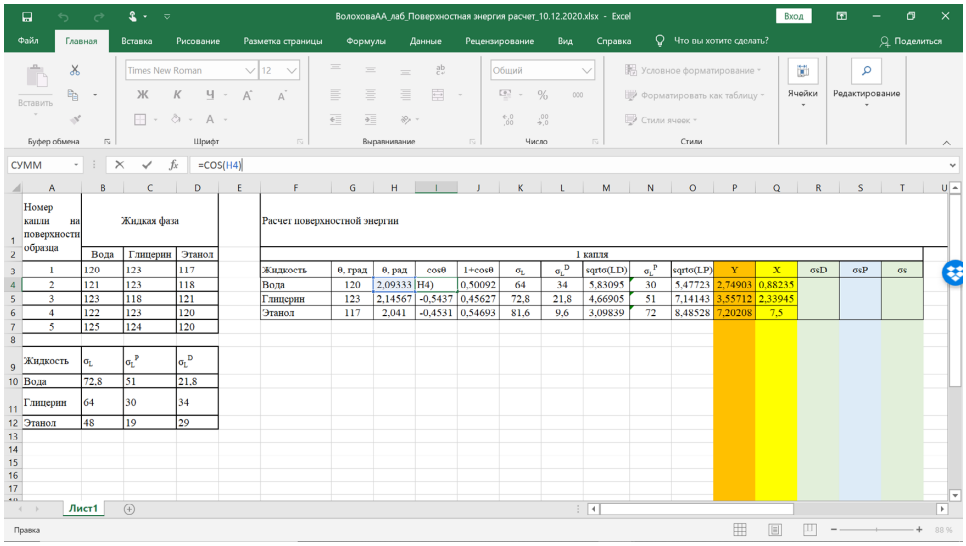


Рис. 103. Окно с формулой для расчета cosθ

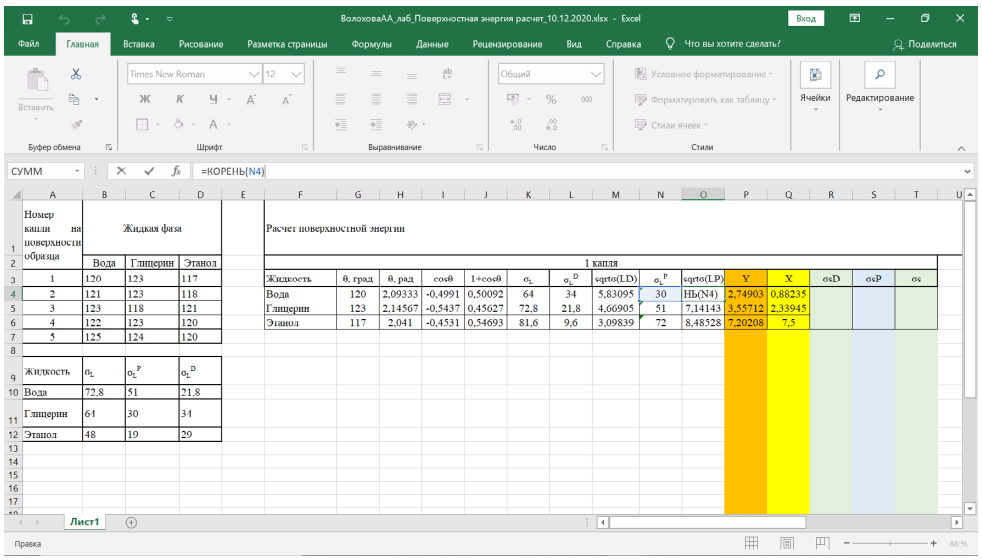


Рис. 104. Окно с формулой для расчета sqrt (σ_L^P)

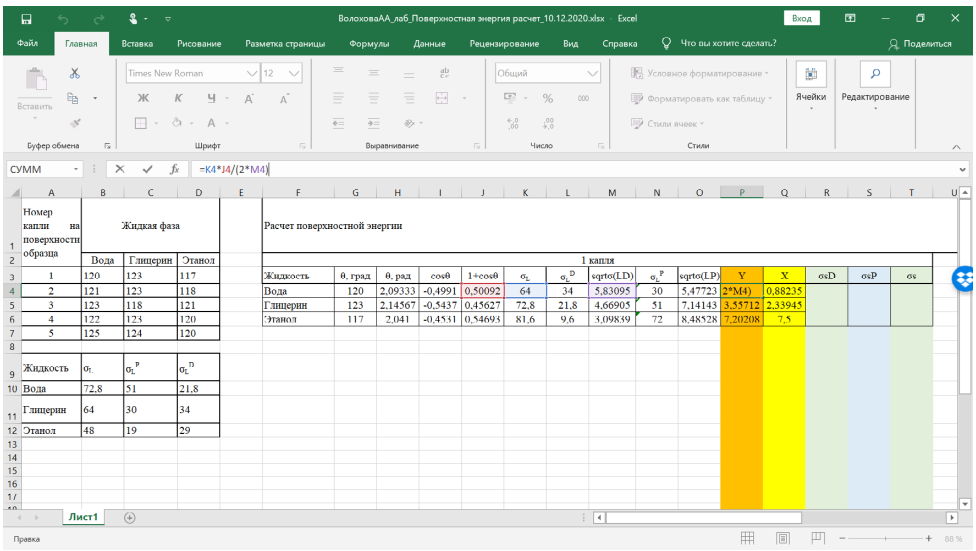


Рис. 105. Окно с формулой для расчета значений Y

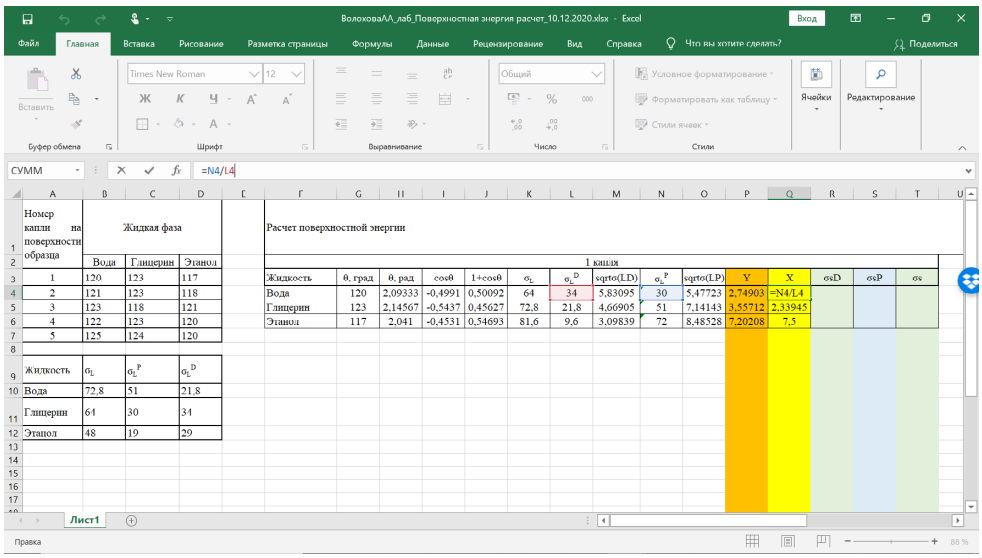


Рис. 106. Окно с формулой для расчета значений X

9) Теперь можно приступить к построению кривых ОРВК. Для этого выбираем функцию «Точечная диаграмма» (рис. 107).

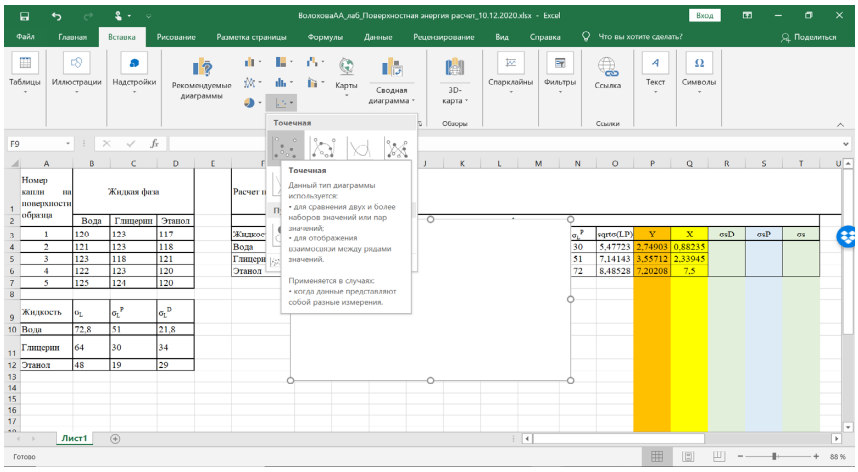


Рис. 107. Окно выбора типа диаграммы

10) Щелчком левой кнопки мыши по пустому полю, появившемуся на листе, вызываем список. В списке выбираем команду «Выбрать данные» (рис. 108).

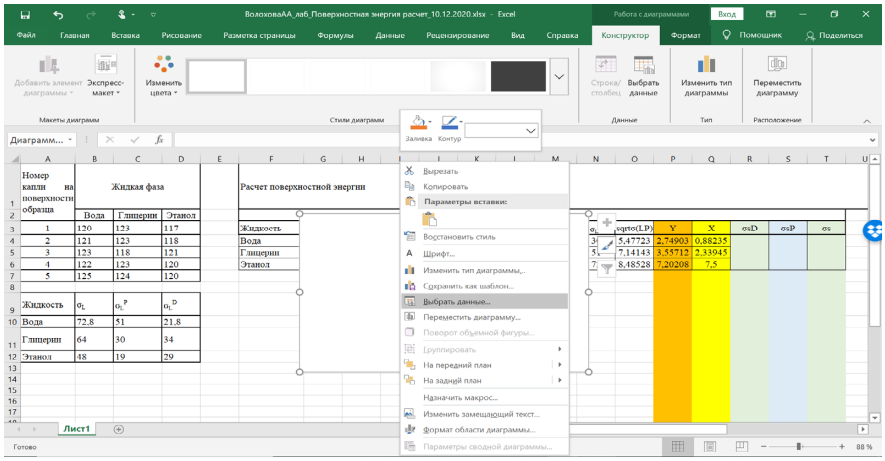


Рис. 108. Окно выбора массива данных

11) В открывшемся диалоговом окне нажимаем «Добавить», чтобы добавить массив данных для построения (рис. 109).

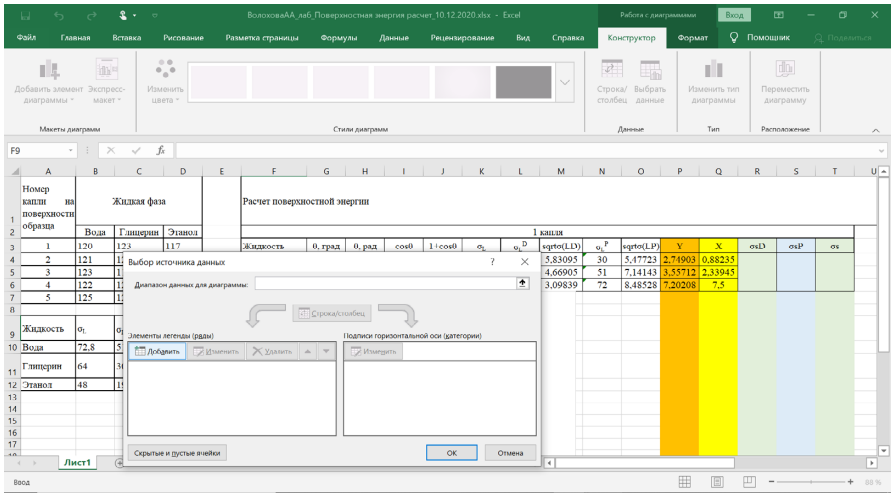


Рис. 109. Окно добавления массива данных

12) Заполняем поля: имя ряда (номер капли), значения X (столбец X) и значения Y (Y) (рис. 110–112).

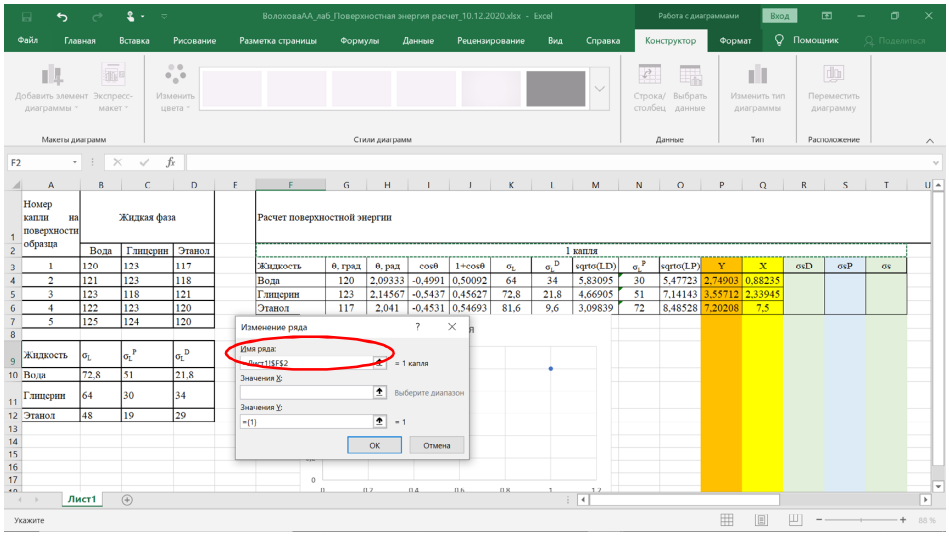


Рис. 110. Окно выбора данных имени ряда

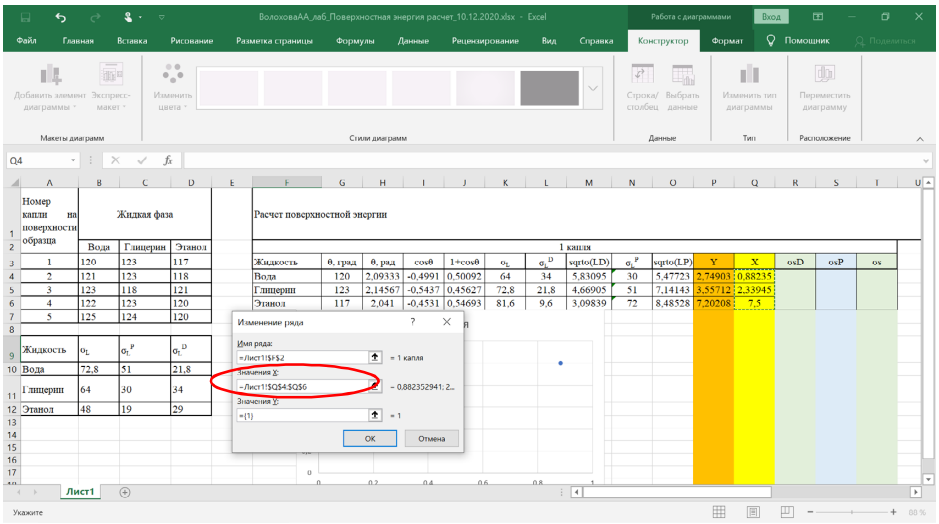


Рис. 111. Окно выбора данных значений X

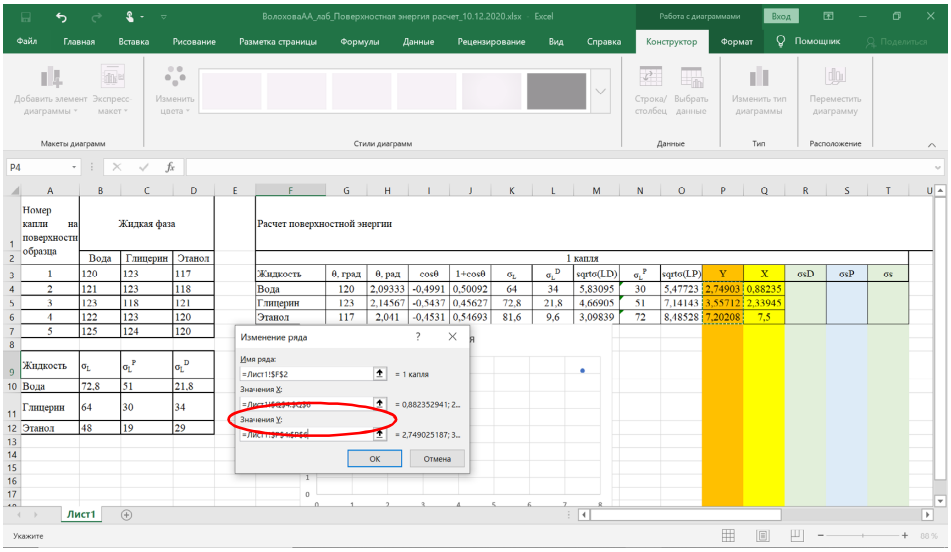


Рис. 112. Окно выбора данных значений Y

13) Нажимаем «ОК» в диалоговом окне. На графике появляются оси и точки. Чтобы получить искомые данные, нам необходимо аппроксимировать полученные результаты. Воспользуемся функцией «Добавить линию тренда» (рис. 113).

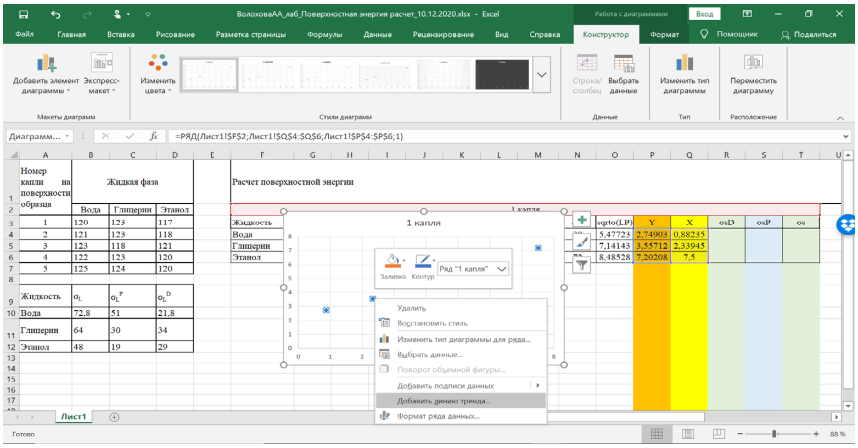


Рис. 113. Окно функции «Добавить линию тренда»

14) Настройка линии тренда заключается в выборе ее типа (линейная) и требовании отображать уравнение на диаграмме (рис. 114).

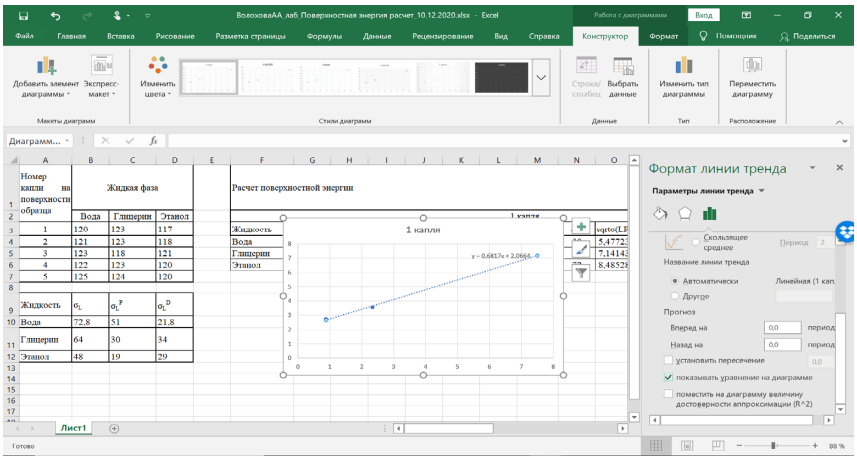


Рис. 114. Окно выбора типа диаграммы

15) Окончательное оформление графика заключается в подписи осей и корректировке шрифтов по желанию (рис. 115).

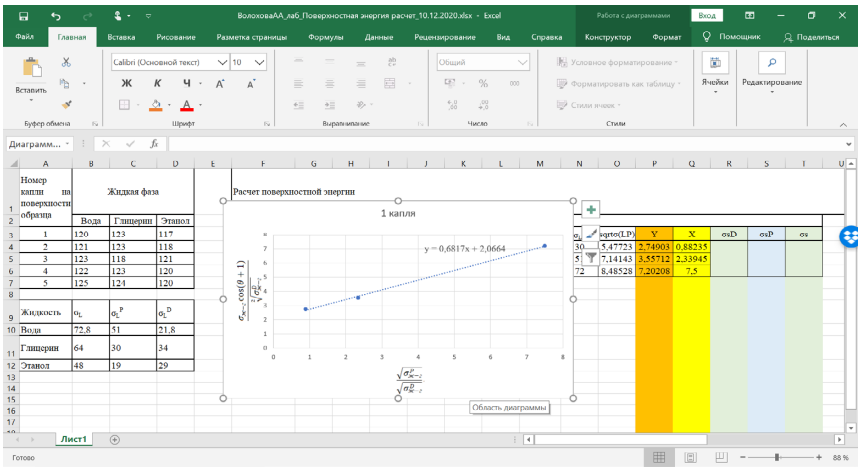


Рис. 115. Окно оформления графика

16) Вычисляем значение дисперсионной составляющей поверхностной энергии исследуемого твердого тела: вписываем в соответствующую ячейку формулу – квадрат значения свободного члена линейной функции (значение пересечения с осью ординат) (рис. 116).

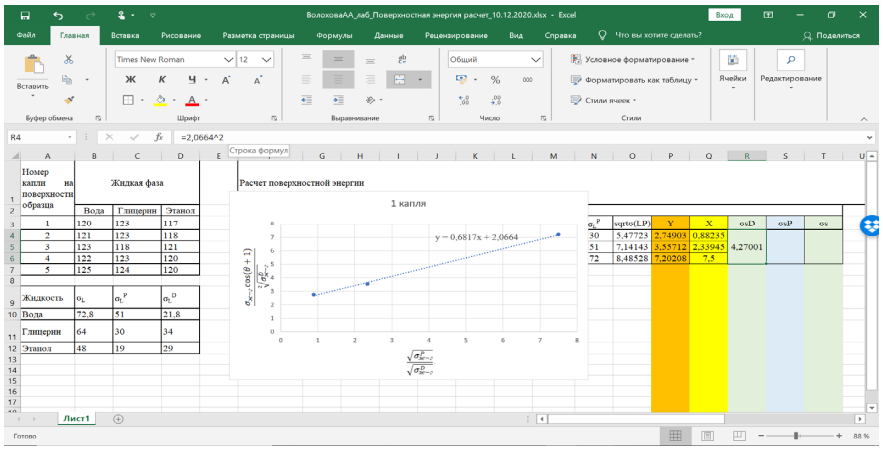


Рис. 116. Окно расчета значения дисперсионной составляющей поверхностной энергии

17) Аналогично вычисляем значение полярной составляющей поверхностной энергии (рис. 117).

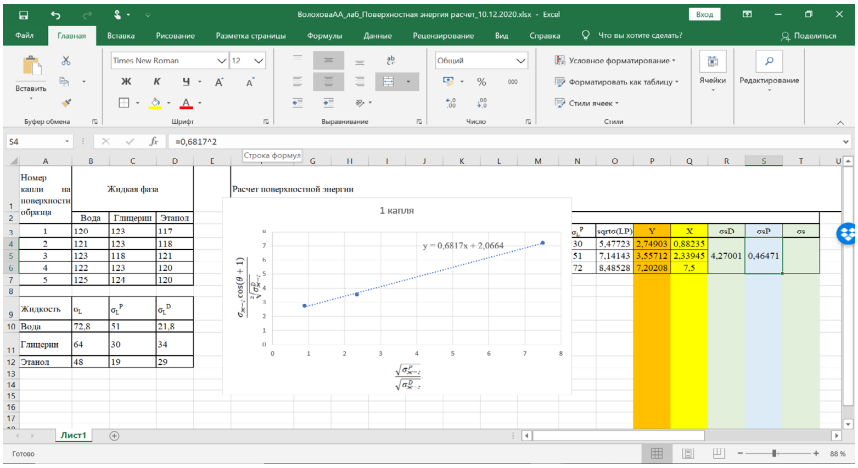


Рис. 117. Окно расчета значения полярной составляющей поверхностной энергии

18) Вычисляем общую свободную поверхностную энергию исследуемого твердого тела: сумма полярной и дисперсионной составляющих. Записываем формулу в соответствующую ячейку (рис. 118).

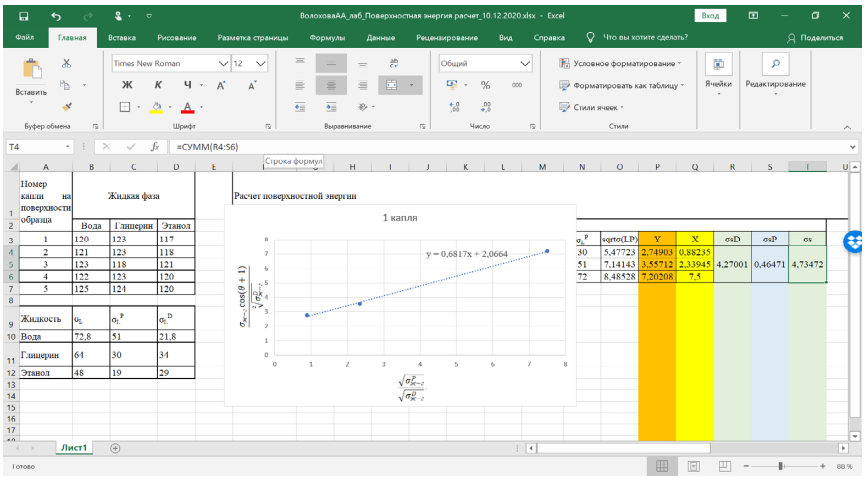


Рис. 118. Окно расчета значения общей поверхностной энергии

19) Повторяем все предыдущие шаги для оставшихся капель (2–4). На рис. 119 представлен график для капли 5.

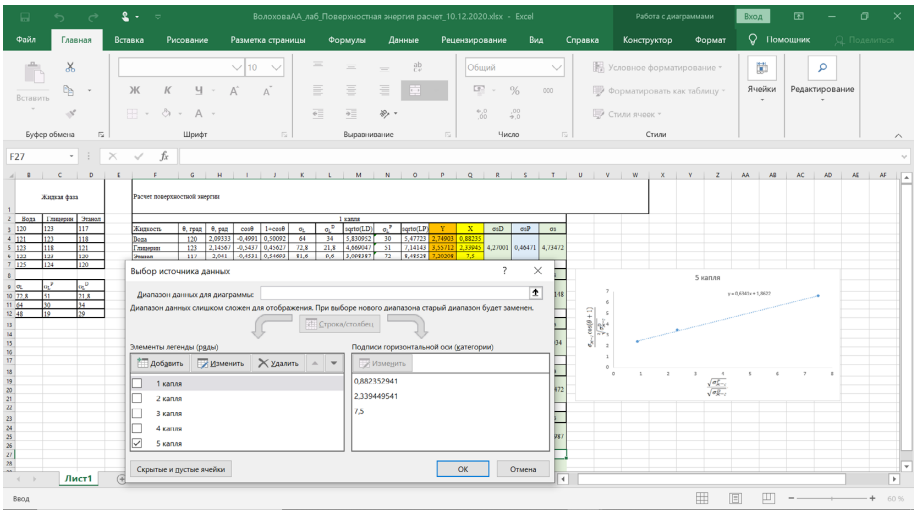


Рис. 119. Окно графика для капли 5

20) По окончании вычислений результатов для индивидуальных измерений, определим среднее значение и величину отклонений выборки (рис. 120, 121).

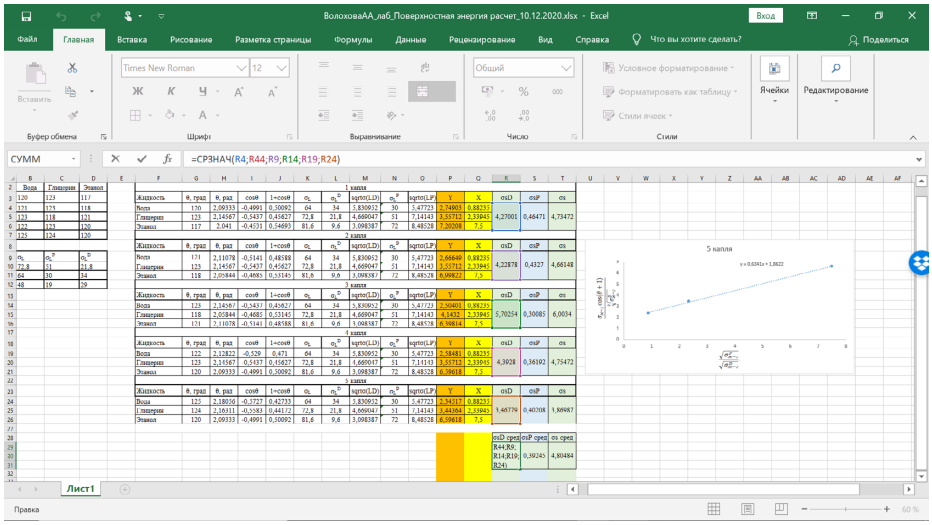


Рис. 120. Окно определения среднего значения выборки

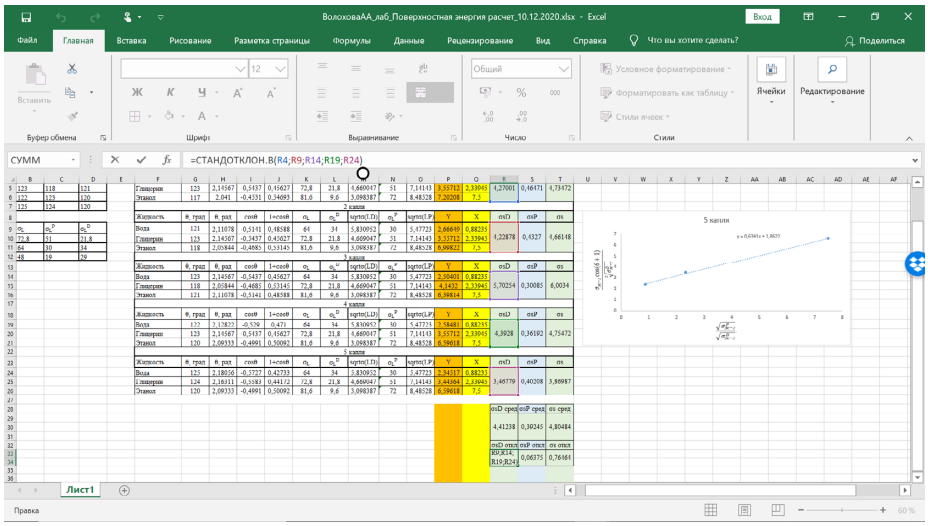


Рис. 121. Окно определения стандартного отклонения выборки

21) На этом вычисление поверхностной энергии и ее составляющих завершено. Результаты экспериментов и обработки экспериментальных данных внесите в таблицу формата табл. 8.

Таблица 8

Результаты изучения смачиваемости поверхности образца пленки полилактида и определения поверхностной энергии материала

Параметр	Значение
Характер смачиваемости	гидрофобный
$\theta_{вода}$, °	122,20±1,92
$\sigma^{P}_{тв-г}$	0,39±0,73
$\sigma^{D}_{тв-г}$	4,41±0,03
$\sigma_{тв-г}$	4,80±0,76
Преобладающая составляющая поверхностной энергии	Дисперсионная

22) Сделать вывод по проделанной работе о превалирующих процессах в условиях плазменного облучения на поверхности материала.

23) Ответить на контрольные вопросы.

Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет о проделанной работе должен включать:

– краткое описание сути метода сидячей капли для определения смачиваемости и поверхностной энергии полимерных материалов;

– таблицы экспериментальных данных значений контактных углов по предоставленным жидкостям, а также таблица с итоговыми значениями по формату Таблицы 3;

– оформленные графики ОРВК для двух любых измерений (капель);

– выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Суть метода сидячей капли для изучения смачиваемости поверхности полимерных материалов.

2. Формулы Юнга-Дюпре и Оуэнса-Вэндта, их физический смысл.

3. Вывод уравнения Оуэнса–Вендта–Рабел–Келбье (ОВРК) и его графическое представление. Как строить зависимость (координаты)? Какие данные можно получить из его анализа?

4. Свободная поверхностная энергия (СЭП) и ее составляющие – каков их физический смысл?

5. Какие жидкости лучше использовать для исследования: все полярные или полярные и неполярные? Почему?

Список литературы к лабораторной работе № 4

1. *Жен де П.Ж.* Смачивание: статика и динамика // Успехи физических наук. 1987. Т. 151. С. 619–681.

2. *Попова А.А., Попова Т.Б.* Физическая химия: учебное пособие. СПб.: Лань, 2015, 496 с.

3. *Миронюк А.В., Придатко А.В., Сиволаев П.В. и др.* Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // Технологии органических и неорганических веществ. 2014, С. 23–26.

4. *Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А.* Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия, 1982. 200 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Измерение шероховатости поверхности

Цель работы: Ознакомление с методикой измерения шероховатости пленок на основе полилактида и определение шероховатости модифицированных полимерных материалов. Сравнение шероховатости до и после имплантации поверхности полилактида ионами серебра, аргона и углерода.

Теоретическая часть

Шероховатостью поверхности называют совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами, выделенную с помощью базовой длины (ГОСТ 25142-82).

Базовая длина l – длина базовой линии, используемая для выделения неровностей, характеризующих шероховатость поверхности.

Числовые значения шероховатости поверхности определяют от единой базы, за которую принята **средняя линия профиля m**, т.е. базовая линия, имеющая форму номинального профиля и проведенная так, что в пределах базовой длины среднеквадратическое отклонение профиля до этой линии минимально.

Длина оценки l_n – длина, на которой оценивается реальный профиль. Она может содержать одну или несколько **базовых длин l** (рис. 122).

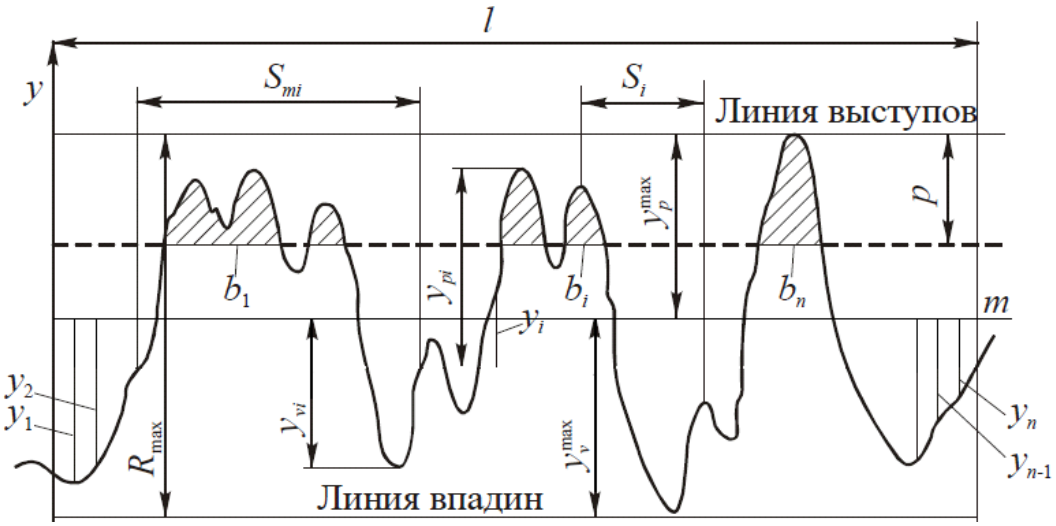


Рис. 122. Профилограмма и основные параметры шероховатости поверхности

Нормируемые параметры шероховатости:

– среднее арифметическое отклонение профиля R_a – среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины;

– высота неровностей профиля по десяти точкам R_z – сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины;

– наибольшая высота неровностей профиля R_{max} – расстояние между линией выступов профиля и линией впадин профиля в пределах базовой длины l . Нормируются от 0,025 до 100 мкм;

– среднеквадратическое отклонение профиля R_q – квадратный корень из среднего арифметического квадратов значений отклонения профиля (Y_i) от средней линии в пределах длины оценки;

– средний шаг неровностей профиля S_m – среднеарифметический шаг неровностей профиля в пределах базовой длины;

– средний шаг местных выступов профиля S – среднеарифметический шаг местных выступов профиля в пределах базовой длины;

– числовые значения параметров шероховатости R_a, R_z, R_{max}, S_m и S приведены в ГОСТ 2789-73.

Параметры шероховатости, связанные с формой неровностей профиля:

– опорная длина профиля η_p – сумма длин отрезков b_i, отсекаемых на заданном уровне p % в материале профиля линией, эквидистантной средней линии m–m и в пределах базовой длины;

– относительная опорная длина профиля t 30 – отношение опорной длины профиля к базовой длине:

– опорную длину профиля p определяют на уровне сечения профиля p, т.е. на заданном расстоянии между линией выступов профиля и линией, пересекающей профиль эквидистантно линии выступов профиля. Линия выступов профиля – линия, эквидистантная средней линии, проходящая через высшую точку профиля в пределах базовой длины. Значение уровня сечения профиля p отсчитывают по линии выступов и выбирают из ряда: 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90% от R_{max}. Относительная опорная длина профиля t 30 назначается из ряда 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90%.

Аттестация шероховатости поверхности проводится по двум видам контроля: качественному и количественному.

Качественный контроль параметров шероховатости поверхности осуществляют путем сравнения с образцами или образцовыми деталями визуально или на ощупь. Для повышения точности используют щупы и микроскопы сравнения.

Количественный контроль параметров шероховатости осуществляют бесконтактными и контактными средствами измерения. Для количественной оценки шероховатости поверхности бесконтактным методом используются два способа – увеличение их с помощью оптической системы или использованием отражательных способностей обработанной поверхности. Приборами, основанными на оценке поверхностных неровностей при увеличении их с помощью оптической системы, являются «приборы светового сечения». Приборами, основанными на отражательной способности, являются **микроинтеферометры**.

Для количественной оценки шероховатости поверхности контактными средствами измерения используют профилографы-профилометры и профилометры.

Профилограф – прибор для записи величин неровностей поверхности в нормальном к ней сечении в виде профилограммы, обработкой которой определяются все параметры, характеризующие шероховатость и волнистость поверхности.

Профилометр – прибор для измерения поверхностных неровностей в нормальном к ней сечении и представлении результатов измерения на шкале прибора в виде значения одного из параметров» используемых для оценки этих неровностей. Большинство профилометров дают оценку поверхностных неровностей по параметру Ra и используются в качестве цеховых приборов. Оценка шероховатости по параметру Rz связана с трудностями обработки сигнала.

Аппаратура

Портативный измеритель шероховатости TR200.

Описание прибора

Портативный измеритель шероховатости TR200 предназначен для измерения шероховатости поверхности различных материалов. Измеритель производит расчет параметров шероховатости в соответствии с выбранной методикой и четко отображает на жидкокристаллическом экране график профиля и все измеренные параметры.

Характеристики:

– Измерение многих параметров: R_a, R_z, R_y, R_q, R_p, R_m, R_t, R_{3z}, R_{max}, S_k, S, S_m, t_p.

– Прецизионный индукционный датчик.

– Четыре способа фильтрации RC, PC-RC, GAUSS и D-P.

– Совместим с четырьмя стандартами: ISO (Международная организация по стандартизации), DIN (Германский институт стандартов), ANSI (Американский национальный институт стандартов) и JIS (Японский промышленный стандарт).

– Предоставляются различные вспомогательные приспособления: датчик для криволинейной поверхности, измерительная стойка, чехол для датчика, регулируемая подставка и удлинительный стержень.

Принцип измерений

При измерении шероховатости поверхности изделия, на поверхности изделия располагают датчик и проводят им по поверхности с постоянной скоростью. Датчик воспринимает неровности поверхности острым пером. Неровности поверхности вызывают смещения в датчике (рис. 123), в результате чего изменяется индуктивность катушки, которая генерирует аналоговый сигнал, пропорциональный размерам неровностей. Сигнал поступает на фазочувствительный выпрямитель. После усиления и преобразования уровня этот сигнал поступает в систему сбора данных. Собранные данные подвергаются цифровой фильтрации и микросхема цифровой обработки сигналов производит расчет параметров.

На рис. 124 и 125 представлены общие виды прибора.

Описание прибора:

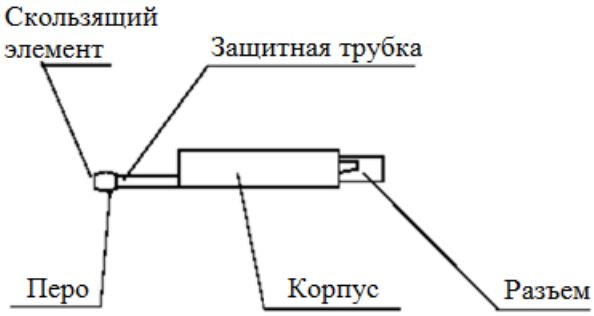


Рис. 123. Датчик

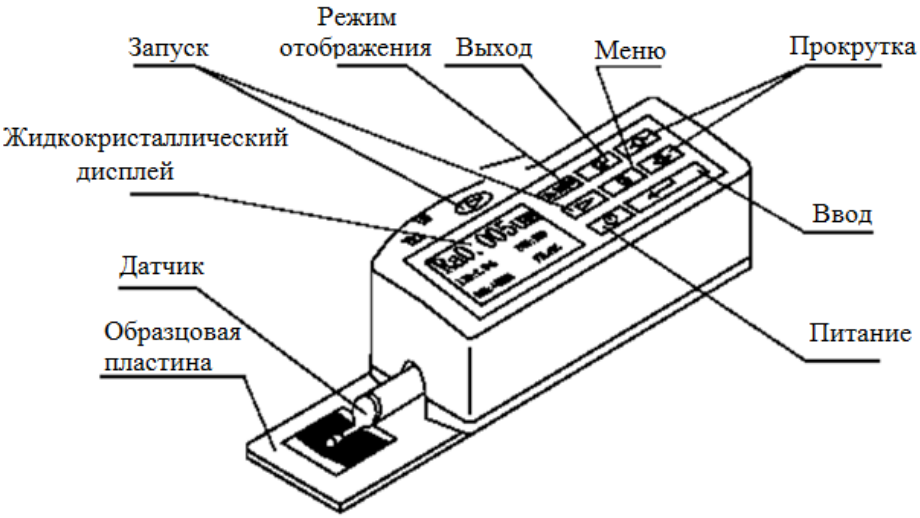


Рис. 124. Вид спереди на прибор

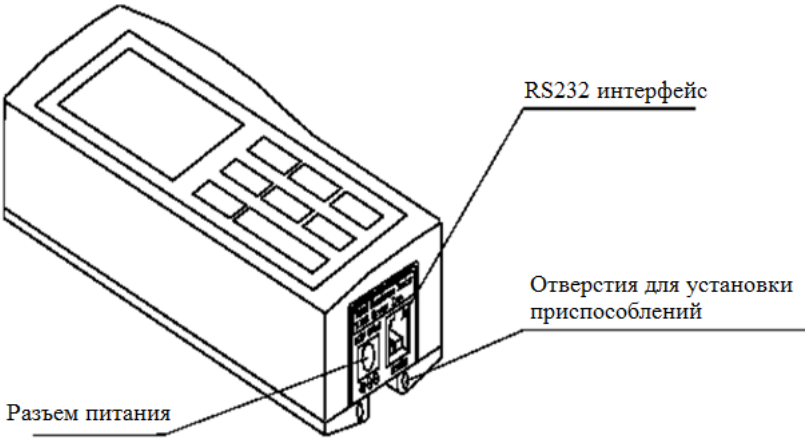


Рис. 125. Вид сбоку на прибор

Подсоединение и отсоединение датчика:

При установке датчика возьмите в руку его корпус, вставьте его в паз на дне прибора, как показано на рис. 126 и с легким нажимом введите его в паз до конца. При отсоединении датчика, возьмитесь рукой за корпус датчика или за основание защитной трубки и плавно выньте его.

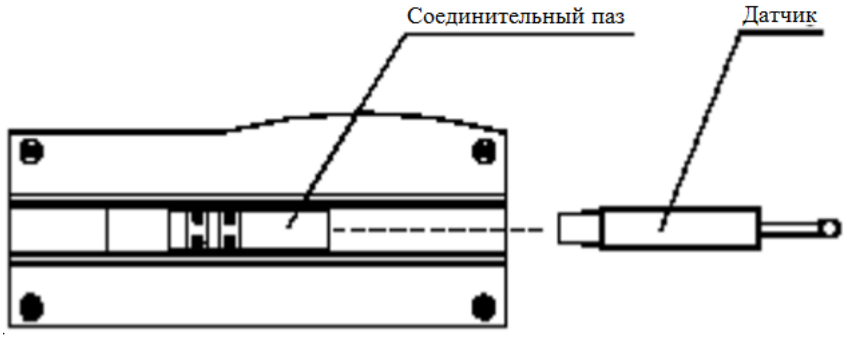


Рис. 126. Подсоединение и отсоединение датчика

ВАЖНО!

1) Перо датчика является основной частью данного прибора и требует особого внимания.

2) При подсоединении и отсоединении к перу нельзя прикасаться, чтобы не повредить его и не провести ошибочные измерения.

3) Соединение датчика должно быть надежным.

Приготовление образцов

Испытания проводятся на исходных пленках из полилактида и с поверхностью, модифицированной ионами серебра, аргона и углерода квадратной формы, сторона квадрата в данном случае составляет 10 мм, толщина экспериментальных образцов равна 1 мм. Поверхность образцов не должна иметь следов механической обработки, трещин, складок, вмятин, царапин, посторонних включений и других дефектов. Для каждого испытуемого материала должно быть использовано не менее трех образцов.

Методика измерений

– После включения прибора, и очистке поверхности экспериментального образца, который подлежит измерениям, необходимо правильно расположить прибор на измеряемой поверхности, руководствуясь рис. 127 и 128. Его положение должно быть устойчивым и надежным.

– В соответствии с рис. 129, траектория датчика должна быть перпендикулярна по отношению к направлению линий обработки на измеряемой поверхности.

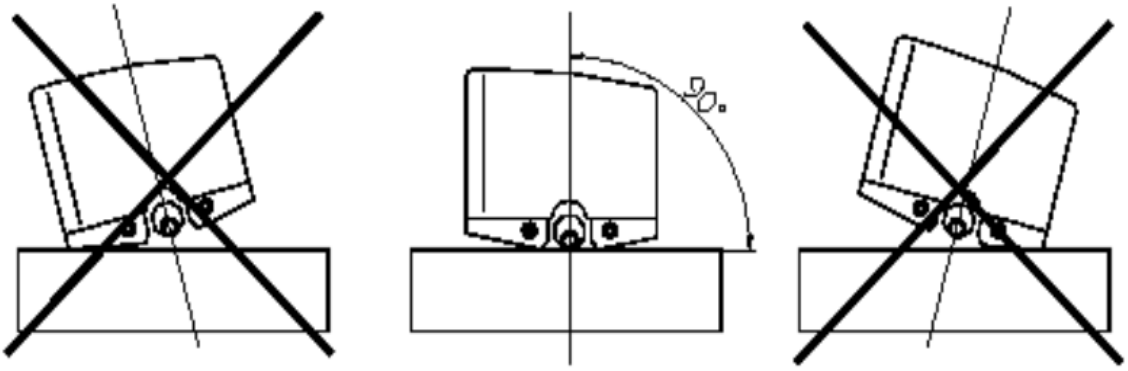


Рис. 127. Вид спереди

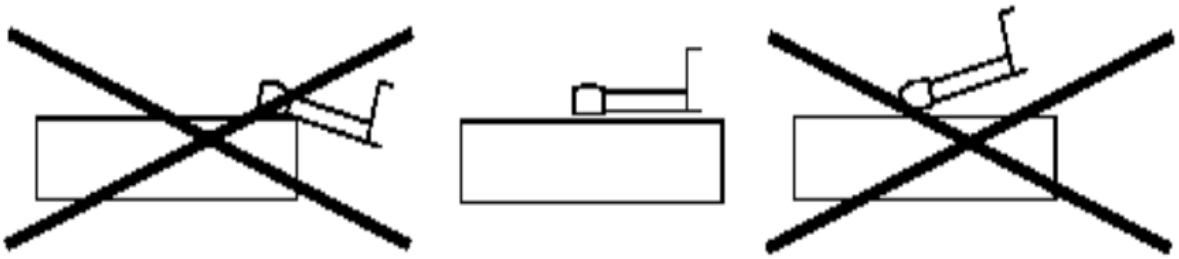


Рис. 128. Вид сбоку

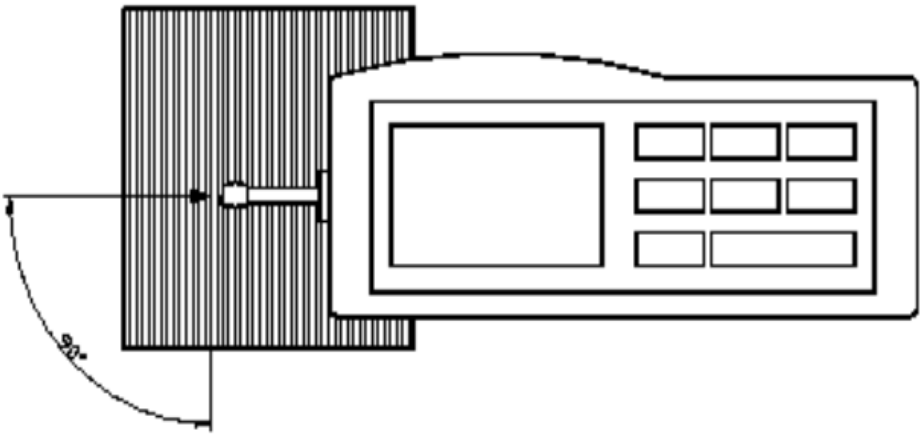


Рис. 129. Направление измерений

<u>Рекомендация:</u> Правильные действия, соответствующие предписанию, – залог точности результатов измерений.

Базовый режим измерений

Чтобы включить прибор нажмите клавишу питания [⏻]. Прибор автоматически отобразит модель, название и информацию о производителе, а затем перейдет к базовому режиму измерений, как показано на рис. 130.

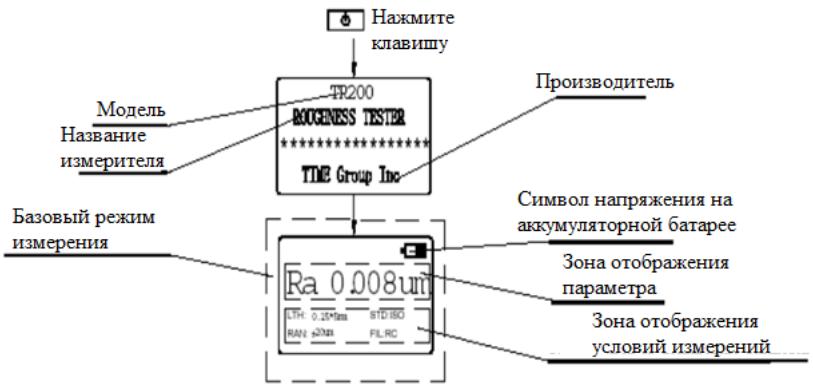


Рис. 130. Процесс включения прибора

Рекомендация: Параметры базового режима измерения выводятся при самом первом включении (или после возврата в исходное состояние) – это установки, принимаемые прибором по умолчанию. При последующих включениях прибор отображает условия измерения и данные, которые были на момент его последнего выключения. Базовый режим измерений устанавливается автоматически при каждом включении.

В базовом режиме измерений можно выполнить следующие операции:

1) Измерение.

Для начала измерений нажмите на клавишу запуска ▷, как показано на рис. 131.

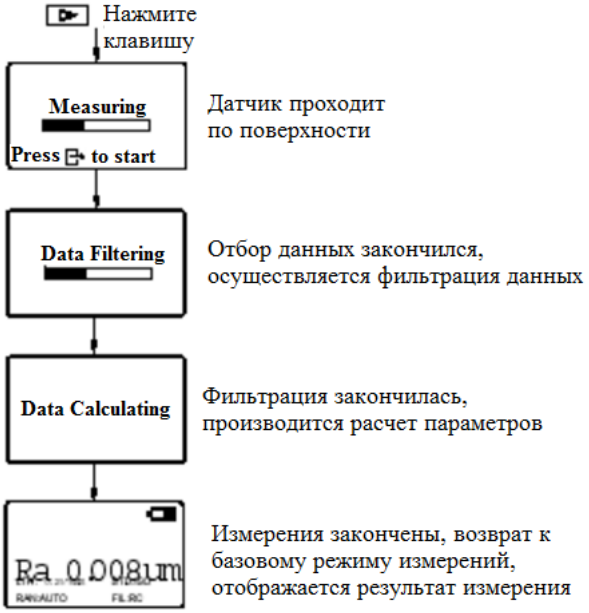


Рис. 131. Процесс измерений

2) Ввод через меню режима работы.

Чтобы ввести через меню режим работы, нажмите на клавишу меню. Подробное описание смотрите ниже в соответствующих главах и разделах.

3) Отображение измеренных параметров.

Чтобы отобразить значения всех параметров данного измерения, нажмите один раз на клавишу Ra. Для просмотра листов, нажмите на клавиши прокрутки. Для отображения графиков профиля данного измерения, повторно нажмите на клавишу Ra. Для просмотра графиков для других базовых длин, нажмите на клавиши прокрутки. Для

отображения кривой tp и значения параметра tp, нажмите на клавишу Ra в третий раз. При последующих нажатиях на эту клавишу все выше описанное повторится. Чтобы в любой момент вернуться к режиму базовых измерений, нажмите на клавишу выхода (как показано на рис. 132).

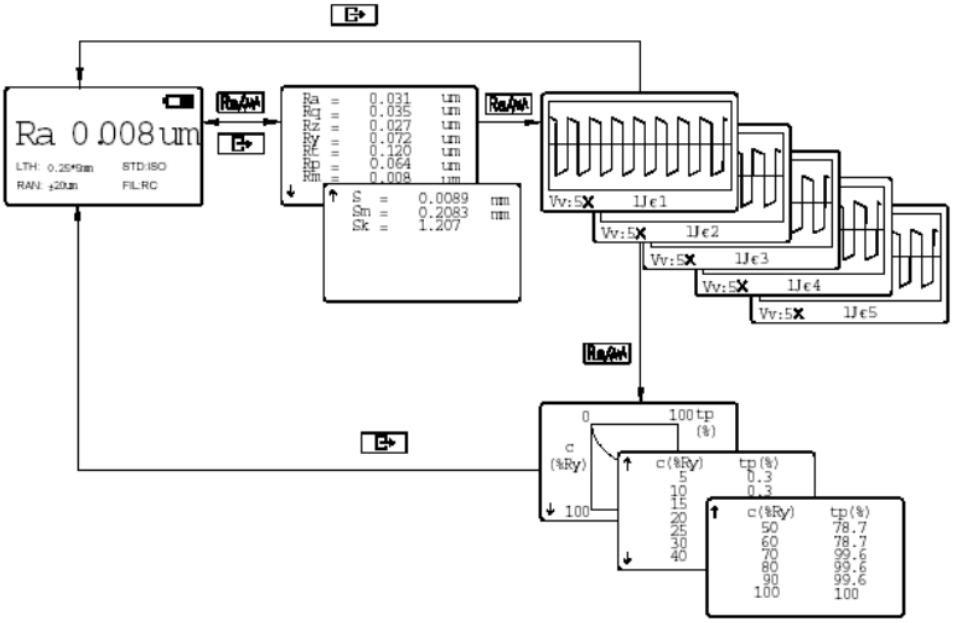


Рис. 132. Отображение параметров

4) Отображение положения пера.

Чтобы отобразить положение пера (рис. 133) нажмите на клавишу ввода , которая обеспечит быстрый доступ к такому режиму отображения. С помощью быстрого доступа легко переходить в такой режим отображения при проведении измерений на практике.

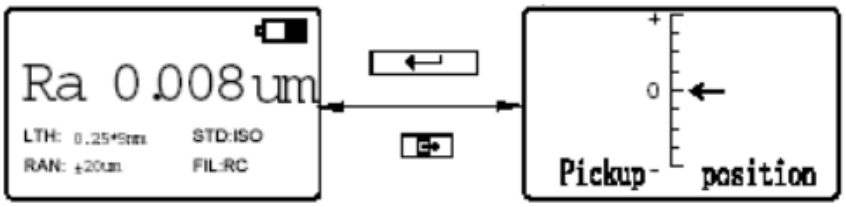


Рис. 133. Положение пера

<u>Рекомендация:</u>

1) Прибор при выключении автоматически запоминает результаты и условия последнего измерения и автоматически вводит их при повторном включении.

2) После ввода базового режима измерений нажмите на клавишу запуска для начала измерений, если условия измерений не нуждаются в замене.

3) Если положение пера близко от границы диапазона, или заходит за нее, слегка подрегулируйте положение датчика.

Изменение условий измерения

Находясь в базовом режиме измерений, нажмите на клавишу меню для ввода режима меню. Для выбора пункта меню нажмите на клавишу прокрутки, а для вывода на экран отдельного пункта меню нажмите на клавишу ввода. При отображении отдельного пункта меню все условия измерений можно изменить (рис. 134).

Рис. 134. Выбор пункта меню для изменения условий измерений

Базовая длина. После выбора режима отображения отдельного пункта меню с помощью клавиш прокрутки выберите подпункт «Базовая длина». Нажимая на клавишу ввода, вы получите циклическое отображение значений 0,8 мм →2,5 мм →авто →0,25 мм (рис. 134). Остановитесь на нужном значении и нажмите на клавишу прокрутки для изменения другого подпункта.

Длина оценки. После ввода режима отображения меню с помощью клавиши меню, клавишами прокрутки выберите установку условий измерений. Для ввода режима отображения установок условий измерений нажмите на клавишу ввода и с помощью клавиш прокрутки выберите пункт установки длины оценки “n*Cutoff (n * отсечка шага). Для циклического отображения 1 →2 →3 →4 →5 (как показано на рис. 124-132) нажмите на клавишу ввода. Остановитесь на нужном значении и нажмите на клавишу прокрутки для изменения другого подпункта.

Рекомендация: при автоматической установке базовой длины, длина оценки автоматически отображается в пять раз большей (рис. 135). Это значение не может быть изменено.

Рис. 135. Изменение длины оценки

Стандарт. После ввода режима отображения меню с помощью клавиши меню, клавишами прокрутки выберите установку условий измерений. Для ввода режима отображения установок условий измерений нажмите на клавишу ввода и с помощью клавиш прокрутки выберите пункт установки стандарта (рис. 136). Для циклического отображения ISO →DIN →JIS →ANSI нажмите на клавишу ввода.

Рис. 136. Изменение стандарта

Исследования необходимо выполнять в соответствии с выбранным стандартом. Условные обозначения стандартов представлены в табл. 9.

Таблица 9

Обозначение и название стандарта

Обозначение	Название стандарта
ISO 4287	Международный стандарт
DIN 4768	Германский стандарт
JIS B601	Японский промышленный стандарт
ANSI B46.1	Американский стандарт

Диапазон. После ввода режима отображения меню с помощью клавиши меню, клавишами прокрутки выберите установку условий измерений (рис. 137). Для ввода режима отображения установок условий измерений нажмите на клавишу ввода и с помощью клавиш прокрутки выберите пункт установки диапазона. Для циклического отображения ±20μm →±40μm →±80μm →auto нажмите на клавишу ввода.

Рис. 137. Установка диапазона

Фильтр. После ввода режима отображения меню с помощью клавиши меню, клавишами прокрутки выберите установку условий измерений (рис. 138). Для ввода режима отображения установок условий измерений нажмите на клавишу ввода и с помощью клавиш прокрутки выберите пункт установки фильтра. Для циклического отображения RC → PCRC →Gauss → D-P нажмите на клавишу ввода.

Рис. 138. Установка фильтра

Параметр шероховатости. После ввода режима отображения меню с помощью клавиши меню, клавишами прокрутки выберите установку условий измерений (рис. 139). Для ввода режима отображения установок условий измерений нажмите на клавишу ввода и с помощью клавиш прокрутки выберите пункт параметра шероховатости. Для циклического отображения Ra→Rz→Ry→Rq (для ANSI [Американского стандарта] и DIN [Германского стандарта] доступны пять параметров Ra →Rz →Ry →Rmax →Rq) нажмите на клавишу ввода.

Рис. 139. Установка отображаемых параметров

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1) Получить у преподавателя экспериментальные образцы полилактида в исходном состоянии и после имплантации ионами серебра, аргона и углерода с различной экспозиционной дозой облучения. Подготовить экспериментальные образцы к измерениям.

2) Включить прибор, чтобы проверить состояние аккумуляторных батарей.

3) Очистить поверхность экспериментального образца, который подлежит измерениям.

4) Правильно расположить прибор на измеряемой поверхности.

5) Находясь в «базовом режиме» измерения, изменить условия измерения, выбрав при этом режим: CUTOFF/STD/FILT.

6) Убедиться, что значение «базовой длины» (Cutoff) равно 0,25 мм, если это не так измените данное значение.

7) Изменить значение «длины оценки» (n* Cutoff) до 5.

8) Произвести изменение «стандарта» (Standard), выбрав при этом Международный стандарт ISO.

9) При выборе «диапазона» (Range) чаще всего используется значение ±20μm, установить его на приборе.

10) При исследовании шероховатости R_a чаще всего используют «фильтр» (Filter) – Gauss, выбрать данный фильтр.

11) Выбрать «параметр шероховатости» (Display R) – R_a.

12) Провести по 3 серии измерений параметра шероховатости R_a каждого образца, результаты занести в табл. 10.

Таблица 10

Параметры измерения шероховатости

Название образца	Измерение 1	Измерение 2	Измерение 3	Среднее R_a

13) Сделать вывод о проделанной работе – как изменилась шероховатость полимера после облучения ионами серебра, аргона и углерода?

14) Ответить на контрольные вопросы.

Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет о проделанной работе должен включать:

– краткое описание сути метода измерения шероховатости R_a, в частности полимерных материалов;

– таблица экспериментальных данных значений R_a для пленок на основе полилактида с модифицированной поверхностью ионами серебра, аргона и углерода;

– вывод о полученных результатах.

Контрольные вопросы

1. Какие параметры используют для оценки шероховатости поверхности?
2. Чем и как контролируют шероховатость поверхности?
3.Какой параметр шероховатости измеряет прибор TR 200?
4. Как шероховатость поверхности влияет на другие свойства полимеров?
5. Как изменяется шероховатость поверхности полимеров после ионной, электронной, плазменной модификации?

Список литературы к лабораторной работе № 5

1. *Марков Н.Н., Ганевский Г.М.* Конструкция, расчет и эксплуатация контрольно-измерительных инструментов и приборов. М.: Машиностроение, 1993.

2. *Белкин И.М.* Средства линейно – угловых измерений: справочник. М.: Машиностроение, 1987.

3. *Васильев А.С.* Основы метрологии и технические измерения. М.: Машиностроение, 1980.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Определение удельного поверхностного сопротивления модифицированных полимеров

Цель работы: Ознакомление с методикой измерения поверхностного сопротивления пленок на основе полилактида и определение удельного поверхностного электрического сопротивления модифицированных полимерных материалов. Сравнение удельного поверхностного сопротивления до и после имплантации поверхности полилактида ионами серебра.

Теоретическая часть

Метод заключается в определении сопротивления между электродами, приложенными к противоположным сторонам квадрата со стороной, равной единице на поверхности образца – удельное поверхностное электрическое сопротивление ρ_s. Испытания проводятся при постоянном напряжении согласно ГОСТ 6433.2-71.

Удельное поверхностное сопротивление ρ_s численно равно сопротивлению квадрата (мысленно выделенного на поверхности исследуемого материала), если ток протекает через две противоположные стороны этого квадрата:

$$\rho_S = R_x \cdot \frac{d}{l}, \qquad (19)$$

где R_x – поверхностное сопротивление материала (2) между электродами (1) длиной d и на расстоянии l (рис. 140).

Удельное поверхностное сопротивление диэлектриков является параметром диэлектрика и зависит от природы диэлектрика, температуры, влажности и приложенного напряжения. Единица измерения удельного поверхностного сопротивления тонких пленок и, в том числе, имплантированного слоя на поверхности полимера – Ом/квадрат. Удельное сопротивление очень тонкого проводника определяется как его сопротивление (в омах), умноженное на его ширину и делённое на его длину. Если проводник имеет квадратную форму, то его длина и ширина одинаковы, соответственно удельное сопротивление численно равно сопротивлению квадрата, которое является постоянным независимо от размеров квадрата. Таким образом, удельное сопротивление можно указывать в омах, однако принято его указывать в «омах на квадрат». Стороны образца должны иметь один и тот же размер в одинаковых единицах, величина единицы измерения несущественна [1].

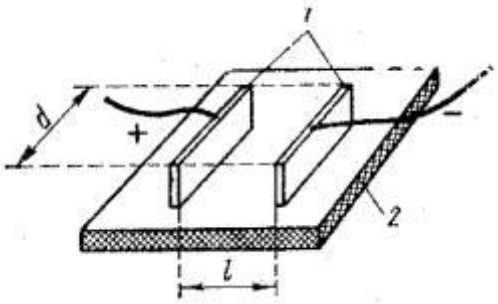


Рис. 140. Расположение электродов для измерения поверхностного сопротивления материала

Аппаратура

Тераомметр Е6-13А.
Плоские электроды для измерений (пластины графлекса).
Соединительные провода.
Шнур заземления.

Описание прибора

Для измерения удельного поверхностного сопротивления ρ_s в этой работе используется тераомметр. Тераомметр Е6-13А предназначен для измерения сопротивления постоянному току в диапазоне от 10 до 10^{14} Ом. Основная погрешность прибора при измерениях с линейной шкалой, выраженная в процентах от конечного значения установленного поддиапазона измерения, не превышает ±2,5%.

Основная погрешность прибора при измерениях с обратно пропорциональной шкалой, выраженная в процентах от длины рабочей части шкалы, не превышает:

– ±2,5% – на поддиапазонах от 10^6 до 10^8 Ом;

– ±4,0% – на поддиапазонах от $3\cdot10^8$ до 10^{11} Ом;

– ±6,0% – на поддиапазонах от $3\cdot10^{12}$ до 10^{12} Ом;

– ±10,0% – на поддиапазоне 10^{13} Ом.

Время установления показаний прибора, не более:

– 5 с – на поддиапазонах от 10^2 до 10^{12} Ом;

– 30 с – на поддиапазоне 10^{13} Ом.

Применяемый в приборе метод измерения сопротивления основан на сравнении измеряемого сопротивления с образцовым с помощью усилителя, охваченного глубокой обратной связью. В качестве операционного усилителя применяется балансный усилитель постоянного тока. При проведении измерений по линейным шкалам по схеме, приведенной на рис. 141, источник измеряемого напряжения и образцовый резистор образуют искусственный генератор тока, а измеренное сопротивление включается в цепь обратной связи.

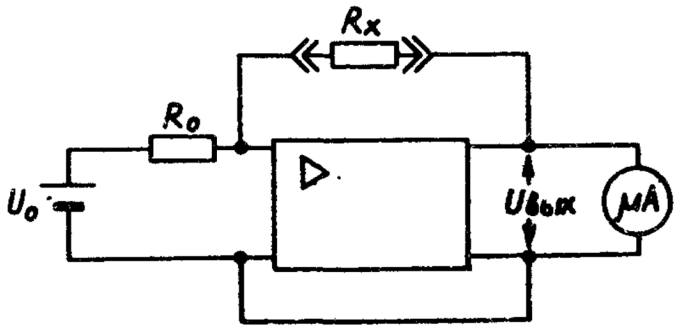


Рис. 141. Схема измерений по линейным шкалам

Измеряемое сопротивление определяется по формуле:

$$R_x = \frac{U_{вых} R_0}{U_0}, \qquad (20)$$

где R_x – измеряемое сопротивление, Ом; $U_{вых}$ – выходное напряжение усилителя, В; R_0 – сопротивление образцового резистора, Ом; U_0 – напряжение измерительного источника, В.

При проведении измерений по обратно пропорциональным шкалам по схеме, приведенной на рис. 142, источник измерительного напряжения и измеряемый объект образуют искусственный генератор тока.

Измеряемое сопротивление определяется по формуле:

$$R_x = \frac{U_0 R_0}{U_{вых}} \qquad (21)$$

Конструктивно прибор выполнен в виде переносного настольного блока в унифицированном корпусе (рис. 143). Усилитель постоянного тока смонтирован на отдельной откидывающейся печатной плате, укрепленной на боковой стенке прибора. Источник питания прибора смонтирован на второй печатной плате. Делители напряжения смонтированы на третьей печатной плате, укрепленной на шасси прибора. Образцовые резисторы размещены на переключателе поддиапазонов измерений. Контакты высокоомной платы переключателя поддиапазонов, высокоомная входная система и замыкатель входа находятся под защитным потенциалом.

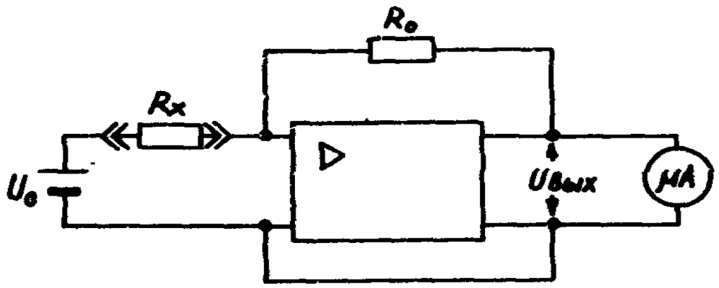


Рис. 142. Схема измерений по обратно пропорциональным шкалам

На передней панели прибора расположены: показывающий прибор; ручка переключателя поддиапазонов; ручка точной установки нуля УСТ. 0 ТОЧНО; выключатель и индикаторная лампочка включения питания СЕТЬ ВКЛ., входные гнезда; кнопка замыкателя входа УСТ. 0; индикаторная лампочка включения измерительного напряжения 10 В, обозначенная x 0,1 (10 V) (для обратно пропорциональных шкал). Показывающий прибор имеет циферблат с четырьмя шкалами. На задней панели прибора расположены: переключатель измерительного напряжения 10 V, 100 V; ручка грубой установки нуля УСТ. 0 ГРУБО; гнездо выхода преобразователя ВЫХОД СИММЕТРИЧНЫЙ НА САМОПИСЕЦ (рис. 144). На боковой стенке прибора размещены резисторы настройки прибора по основной погрешности. Доступ к резисторам осуществляется при снятых крышках кожуха. Входная лампа заключена в металлический экран и установлена на плате усилителя. Экран находится под защитным потенциалом.

Меры безопасности:

– прибор и измерительную камеру перед работой с ними необходимо заземлить. Для этого на задних панелях прибора и измерительной камеры предусмотрены клеммы заземления, обозначенные знаком ⏚

– прибор в кожухе является безопасным;

– измерения должны проводиться прибором, помещенным в кожух.

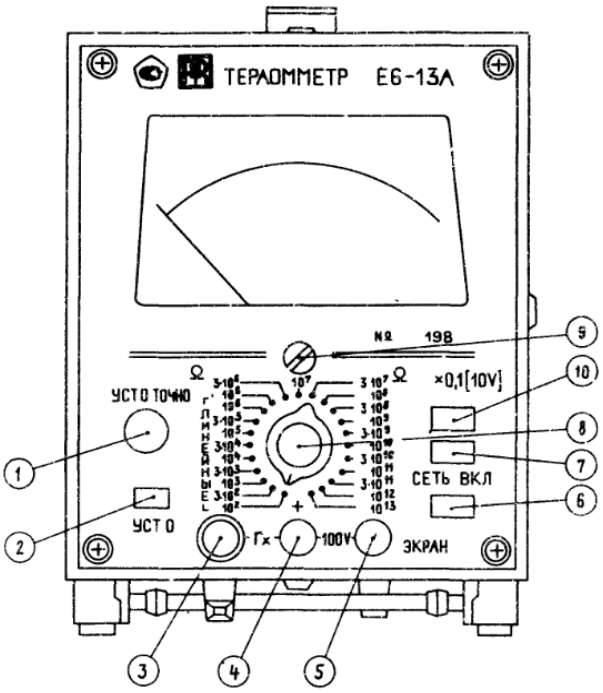


Рис. 143. Вид прибора со стороны передней панели:
1 – ручка установки нуля точно; *2* – кнопка замыкателя входа; *3* – высокоомное входное гнездо; *4* – входное гнездо; *5* – клемма для подключения экрана; *6* – выключатель питания; *7* – индикатор включения прибора; *8* – переключатель поддиапазонов измерения; *9* – корректор механического нуля; *10* – индикатор включения измерительного напряжения 10 В (для обратной шкалы)

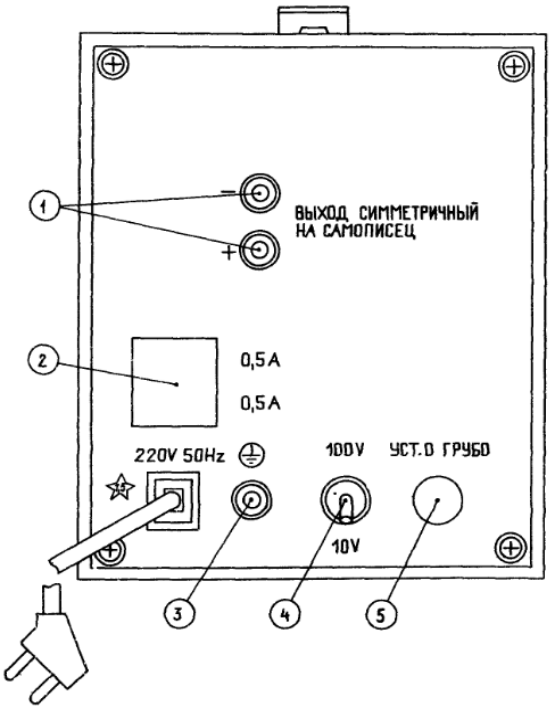


Рис. 144. Вид прибора со стороны задней панели:
1 – гнезда выхода преобразователя; *2* – вставки плавкие; *3* – клемма заземления корпуса прибора;
4 – переключатель измерительного напряжения; *5* – ручка установки нуля грубо

Приготовление образцов

Испытания проводятся на исходных пленках из полилактида и с поверхностью, модифицированной ионами серебра квадратной формы, сторона квадрата в данном случае составляет 10 мм, толщина экспериментальных образцов равна 1 мм. Поверхность образцов не должна иметь следов механической обработки, трещин, складок, вмятин, царапин, посторонних включений и других дефектов. Для каждого испытуемого материала должно быть использовано не менее трех образцов. Образцы перед испытанием в соответствии с ГОСТ 6433.1-71 должны быть выдержаны в течение 24 ч при температуре 20±2°С и относительной влажности 65±5%. В качестве контактов (электродов) используется листовой вспененный графит в виде пластин, плотно прижатых к полимерному образцу.

Методика измерений

После ознакомления с описанием измерительного прибора и инструкцией по технике безопасности с разрешения преподавателя можно приступить к работе.

1) Проверьте положение кнопки замыкателя входа, имеющей два положения:

– нажатое – режим установки нуля;

– отжатое – режим измерения.

Перед началом работы кнопка должна быть в нажатом положении.

Установите переключатель измерительного напряжения в положение 100 V.

2) Установите с помощью механического корректора указатель прибора на нулевую отметку шкалы при закороченных клеммах ВХОД СИММЕТРИЧНЫЙ НА САМОПИСЕЦ на задней панели прибора.

3) Включите шнур питания в сеть 50 Гц, 220 В, переведите выключатель питания в положение СЕТЬ ВКЛ. При этом должна светиться индикаторная лампочка. Указатель прибора должен установиться на нулевую отметку шкалы в течение 1 мин.

4) Выдержать прибор под номинальным напряжением в течение 30 мин.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1) Получите у преподавателя экспериментальные образцы полилактида в исходном состоянии и после имплантации ионами серебра с различной экспозиционной дозой облучения. Подготовьте экспериментальные образцы к измерениям.

2) Установите ручками УСТ. 0 ГРУБО и УСТ. 0 ТОЧНО указатель прибора на нулевую отметку шкалы, а переключатель поддиапазонов переведите в положение, соответствующее измеряемому сопротивлению.

На поддиапазонах от 10^2 до 10^6 Ом, обозначенных на передней панели ЛИНЕЙНЫЕ, отсчет производите по линейным шкалам, а на поддиапазонах от 10^6 до 10^{13} Ом – по обратно пропорциональным шкалам.

При проведении измерений по обратно пропорциональным шкалам измерительное напряжение на входных гнездах может быть выбрано равным 100 В или 10 В с помощью переключателя, расположенного на задней панели прибора.

При включении измерительного напряжения 10 В на передней панели прибора светится индикаторная лампочка x 0,1 [10 V]. Это означает, что полученный по прибору результат измерения следует умножить на 0,1. Например, при положении переключателя поддиапазонов 10^{10} Ом, переключателя измерительного напряжения 10 V, указателя прибора на отметке 2 результат измерения равен $2x10^{10} \times 0,1 = 2 \cdot 10^9$ Ом.

ВАЖНО!

МНОЖИТЕЛЬ x0,1 ДЕЙСТВИТЕЛЕН ТОЛЬКО ДЛЯ ПОДДИАПАЗОНОВ ОТ 10^6 ДО 10^{13} Ом.

3) При необходимости заземления измеряемого объекта соедините его с клеммой ⏚, расположенной на задней панели прибора.

4) При измерениях на поддиапазонах выше 10^9 Ом поместите измеряемый объект (образец исходного полилактида) в измерительную камеру, соединив между собой клеммы камеры и прибора (рис. 145).

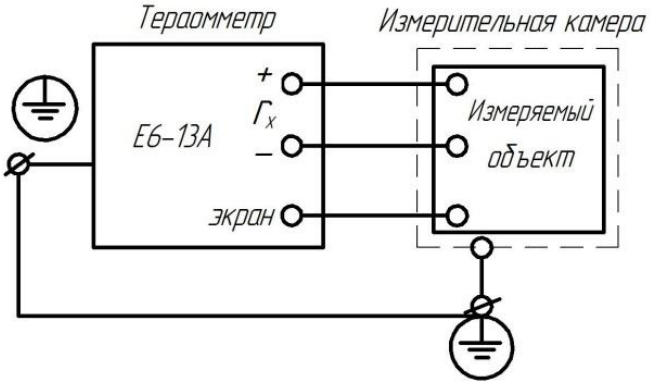


Рис. 145. Схема измерения удельного поверхностного сопротивления с помощью тераомметра Е6-13А

5) Проведение измерений по линейным шкалам:

– установите переключатель поддиапазонов в положение, соответствующее измеряемому сопротивлению;

– подключите измеряемый объект к гнездам r_x прибора;

– установите ручкой УСТ. 0 ТОЧНО указатель прибора на нулевую отметку шкалы;

– переведите кнопку замыкателя входа в отжатое положение;

– произведите отсчет по линейной шкале, соответствующей установленному поддиапазону, после чего нажмите кнопку замыкателя входа. Отключите измеряемый объект.

6) Проведение измерений по обратно пропорциональным шкалам:

– установите переключатель поддиапазонов в положение, соответствующее измеряемому сопротивлению, предварительно включив требуемое измерительное напряжение переключателем 100 V, 10 V;

– подключите измеряемый объект к гнездам r_x прибора (при измерении на поддиапазонах свыше 10^9 Ом поместите измеряемый объект в измерительную камеру, подсоединив ее к прибору в соответствии с рис. 145) ;

– установите ручкой УСТ. 0 ТОЧНО указатель прибора на отметку ∞ обратно пропорциональных шкал;

– переведите кнопку замыкателя входа в отжатое положение и произведите отсчет по шкале, соответствующей установленному поддиапазону. При проведении измерений с измерительным п=напряжением 10 V руководствуйтесь п.1;

– нажмите кнопку замыкателя входа и отключите измеряемый объект.

7) Проведите аналогичные измерения еще для двух исходных образцов на основе полилактида и три измерения для каждого модифицированного измеряемого объекта.

8) Результаты испытаний внесите в табл. 11.

Таблица 11

Результаты измерений и расчетов удельного поверхностного сопротивления

Условное обозначение образца	Материал образца	Измеренное поверхностное сопротивление, R_x, Ом	Длина электродов, d, мм	Расстояние между электродами, l, мм	Рассчитанное удельное поверхностное сопротивление, ρ_s, Ом/кв

9) Обработка результатов измерений.

Удельное поверхностное сопротивление рассчитывают по формуле:

$$\rho_S = R_x \cdot \frac{d}{l},$$

где R_x – поверхностное сопротивление материала между электродами длиной d и на расстоянии l.

За окончательный результат принимают средние арифметические значения ρ_s, полученные при трех измерениях.

10) Постройте график зависимости удельного поверхностного сопротивления от экспозиционной дозы облучения при имплантации поверхности полилактида ионами серебра.

11) Сделайте вывод о проделанной работе.

12) Ответьте на контрольные вопросы.

Требования к отчету по лабораторной работе

Отчет о проделанной работе должен включать:

– краткое описание сути метода измерения удельного поверхностного сопротивления диэлектриков, в частности полимерных материалов;

– таблица экспериментальных данных значений R_x, d, l, ρ_s;

– график зависимости удельного поверхностного сопротивления от экспозиционной дозы облучения

– вывод о полученных результатах.

Контрольные вопросы

1. Что такое удельное поверхностное сопротивление?
2. В каких единицах измерения выражается удельное поверхностное сопротивление?
3. По какой формуле рассчитывается удельное поверхностное сопротивление?
4. Какими процессами обусловлено снижение удельного поверхностного сопротивления ионно-модифицированных полимеров?

Список литературы к лабораторной работе № 6

1. *Григорьев Ф.И.* Ионно-плазменная обработка полимерных материалов в технологии микроэлектроники: учеб. пособие. М. : Изд-во МГИЭМ, 2008. 36 с.

ЗАДАЧИ
ДЛЯ ЗАНЯТИЙ
СЕМИНАРСКОГО ТИПА

1. Характеристики смачиваемости поверхности твердых тел

Задача 1.1. Определить краевой угол смачивания, образуемой каплей воды на твердой поверхности, если поверхностное натяжение на границе «твердое тело – воздух», «твердое тело – жидкость» и «жидкость – воздух» равно соответственно 0,067; 0,020 и 0,074 Дж·м$^{-2}$.

Решение:

Согласно закону Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тв\text{-}г} - \sigma_{тв\text{-}ж}}{\sigma_{ж\text{-}г}} \qquad (22)$$

Подставляя в формулу (22) данные из условия, получаем:

$$\cos\theta = \frac{0{,}067 - 0{,}020}{0{,}074} = 0{,}635,$$

Отсюда

$$\theta = 50{,}6^\circ$$

Ответ: Краевой угол смачивания $\theta = 50{,}6^\circ$.

Задача 1.2. Рассчитать работу адгезии ртути к стеклу при 293 К, если краевой угол смачивания θ равен 130°, а поверхностное натяжение – σ_{Hg} = 475 мДж·м$^{-2}$. Найти коэффициент растекания f ртути по поверхности стекла.

Решение:

1. Работу адгезии рассчитываем по уравнению Юнга – Дюпре:

$$W_a = \sigma_{ж\text{-}г}(1 + \cos\theta), \qquad (23)$$

где $\sigma_{Ж\text{-}Г}$ – поверхностное натяжение на границе ртути с воздухом; θ – краевой угол смачивания.

$$W_a = 475 \times (1 + \cos 130^\circ) = 171 \quad мДж\cdot м^{-2}.$$

2. Коэффициент растекания находим по формуле

$$f = W_a - W_k \qquad (24)$$

где W_a – работа адгезии, W_k – работа когезии.

$$W_k = 2 \times \sigma_{Hg} \qquad (25)$$

Таким образом,

$$W_k = 2 \times 475 = 950 \text{ мДж}\cdot м^{-2}$$
$$f = 171 - 950 = -779 мДж\cdot м^{-2}$$

т. е. растекание не происходит.

$$W_a = 475 \times (1 + \cos 130^\circ) = 171 \quad мДж\cdot м^{-2}$$

Ответ: W_a = 171 мДж·м$^{-2}$; f = –779 мДж·м$^{-2}$

Задачи для самостоятельного решения

1.3. Вычислить краевой угол смачивания, образованный глицерином на поверхности поливинилового спирта, если работа адгезии составляет 48,7 мДж·м$^{-2}$, а поверхностное натяжение глицерина равно 38,2 мДж·м$^{-2}$.

1.4. Чему равен краевой угол смачивания парафина, граничащего одновременно с воздухом и водой, если работа когезии воды $W_K = 145{,}5 \times 10^{-30}$ Дж/м^2, а работа адгезии на границе парафин-вода $W_K = 58{,}76 \times 10^{-30}$ Дж/м^2?

1.5. Работа когезии воды $W_K = 145{,}5 \times 10^{-30}$ Дж/м^2. Краевой угол смачивания тефлона, граничащего одновременно с воздухом и водой = 120°. Чему равна работа адгезии на границе тефлон – вода?

1.6. Краевой угол воды на парафине равен 111° при 298 К. Для 0,1 М раствора бутиламина в воде поверхностное натяжение составляет 56,3 мДж/м^2, краевой угол на парафине равен 92°, Рассчитайте поверхностное натяжение пленки бутиламина, адсорбированного на поверхности раздела парафин-вода. Поверхностное натяжение воды 71,96 мДж/м^2.

1.7. Вычислить работу адгезии, если краевой угол смачивания, образованный водой на поверхности полистирола, составляет 91°, а поверхностное натяжение воды равно 72,8 мДж·м$^{-2}$.

1.8. Рассчитать работу адгезии этанола к полигликолиду при 293 К, если краевой угол смачивания θ равен 73°, а поверхностное натяжение σ = 22,1 мДж·м$^{-2}$. Найти коэффициент растекания f этанола по поверхности полигликолида.

1.9. Рассчитать работу адгезии для воды, глицерина и бензола, смачивающих фторопласт, если значения поверхностного натяжения на границе с воздухом равны: для воды – 71,96 мДж·м$^{-2}$, для глицерина – 63,2 мДж·м$^{-2}$, для бензола – 28,9 мДж·м$^{-2}$, краевые углы составляют 108°, 100° и 460° соответственно.

1.10. Вычислить работу адгезии, если краевой угол смачивания, образованный глицерином на поверхности политетрафторэтилена, составляет 92°, а поверхностное натяжение глицерина равно 63,4 мДж·м$^{-2}$.

Список литературы для задач семинарского типа по характеристикам смачиваемости поверхности твердых тел

1. *Марков В.Ф., Алексеева Т.А., Брусницына Л.А. и др.* Коллоидная химия: примеры и задачи: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 188 с.

2. *Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Киенская К.И. и др.* Сборник задач по коллоидной химии: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2009. 132 с.

2. Взаимодействие ионных пучков с поверхностью твердого тела

Задача 2.1. Рассчитать время имплантации композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита ионами C^+ до достижения экспозиционной дозы $1\cdot10^{16}$ ион/см^2, если длительности импульса 250 мкс, частота следования импульсов 0,2 Гц, плотность тока $j = 2{,}5\cdot10^{-3}$А/см^2.

Решение:

Согласно уравнению (26) найдем скорость набора дозы:

$$D_i/1c = \frac{j\cdot\tau\cdot f}{\langle Q\rangle\cdot\bar{e}} \qquad (26)$$

где f – частота импульсов, Гц; τ – длительность импульсов, мкс; ⟨Q⟩ – зарядность ионов; $\bar{e}$ – заряд электрона = $1{,}6\cdot10^{-19}$ Кл.

$$D_i/1c = \frac{2{,}5\cdot10^{-3}\cdot250\cdot10^{-6}\cdot0{,}2}{1\cdot1{,}6\cdot10^{-19}} = 7{,}8\cdot10^{11}\,\frac{\text{ион}}{\text{см}^2\cdot\text{с}}$$

Подставляя значение скорости набора дозы, по уравнению (27) найдем время экспозиции:

$$t = \frac{D}{D_{i\,exp}} \qquad (27)$$

где D – экспозиционная доза; D_i – скорость набора дозы.

$$t = \frac{1\cdot10^{16}}{7{,}8\cdot10^{11}}^{5}_{exp}$$

Ответ: Время экспозиции ионов – 3 ч 30 мин.

Задачи для самостоятельного решения

2.2. Рассчитать время имплантации поливинилового спирта ионами Ag^{2+} до достижения экспозиционной дозы $1\cdot10^{16}$ ион/см^2, если длительности импульса 250 мкс, частота следования импульсов 10 Гц, плотность тока $j = 5\cdot10^{-3}$А/см^2.

2.3. Рассчитать, какая доза наберется за 3 часа 28 минут при имплантации полимера ионами Ag^{2+}, если длительности импульса 300 мкс, частота следования импульсов 5 Гц, плотность тока $j = 7 \cdot 10^{-3}$ А/см^2.

2.4. Рассчитать время имплантации полилактида ионами Ar^+ до достижения экспозиционной дозы $1 \cdot 10^{15}$ ион/см^2, если длительности импульса 200 мкс, частота следования импульсов 15 Гц, плотность тока $j = 2 \cdot 10^{-4}$ А/см^2

2.5. Рассчитать, какая доза наберется за 1 часа 12 минут при имплантации полимера ионами Al^{3+}, если длительности импульса 150 мкс, частота следования импульсов 5 Гц, плотность тока $j = 7 \cdot 10^{-3}$ А/см^2.

Список литературы для задач семинарского типа по взаимодействию ионных пучков с поверхностью твердого тела

1. *Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Рубан А.С.* Ионно-плазменное модифицирование материалов : метод. указания к лаб. работам. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2017.

2. *Достанко А.П.* Проектирование и производство изделий электронной техники: пособие. Минск: БГУИР, 2017. 80 с.

3. Электрические свойства поверхности модифицированных материалов

Задача 3.1. Проведено исследование удельного поверхностного сопротивления поливинилового спирта в зависимости от дозы имплантации ионами углерода. Рассчитать удельное поверхностное сопротивление, если значения измеренного сопротивления равны: $3 \cdot 10^{11}$ Ом, $4 \cdot 10^9$ Ом, $5 \cdot 10^8$ Ом, $6 \cdot 10^7$ Ом для исходного и имплантированных ионами углерода образцов с экспозиционными дозами $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2, соответственно, длина контактов равно 10 мм, расстояние между контактами равно 5 мм. Ответ представьте в виде зависимости удельного поверхностного сопротивления образцов от экспозиционной дозы.

Решение:

Согласно формуле:

$$\rho = R\frac{b}{l}, \tag{28}$$

где R – измеренное сопротивление; b – длина контактов; l – расстояние между контактами.

Вычисляем соответствующие значения удельного сопротивления и записываем их в табл. 12.

Таблица 12

Параметры удельного поверхностного сопротивления

Параметр	Значение			
R, Ом	$3 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^7$
b, м	0,01			
l, м	0,005			
ρ, Ом	$6 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^9$	10^9	$1{,}2 \cdot 10^8$
D, ион/см^2	0	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{16}$

Полученные данные позволяют оценить зависимость удельного поверхностного сопротивления образцов от экспозиционной дозы. Ее можно представить в виде графика (рис. 146).

ВАЖНО! Для таких величин – отличающихся на порядки, удобнее пользоваться логарифмическими координатами.

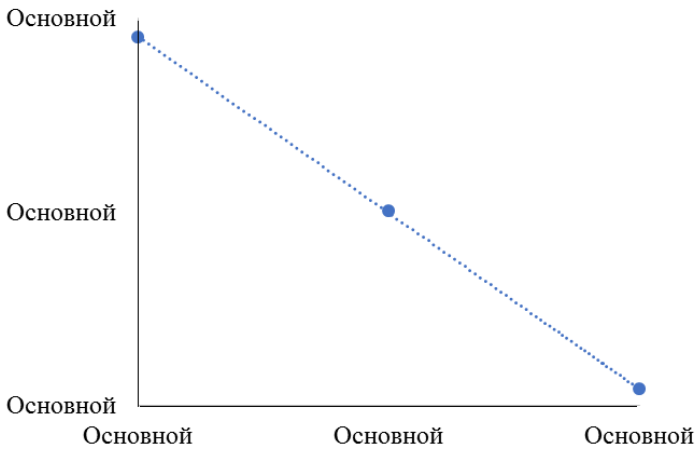
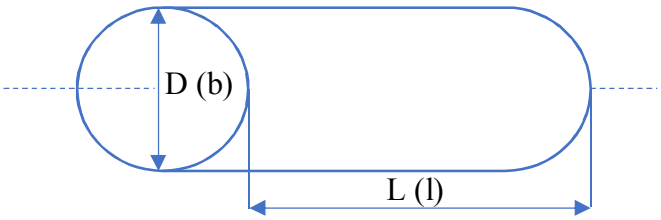


Рис. 146. Зависимость удельного поверхностного сопротивления от экспозиционной дозы

Задача 3.2. Цилиндрически стержень длиной 20 мм и диаметром 20 мм зажат между электродами, к которым подведено напряжение 1000 В. Определить ток в стержне, если удельное объемное сопротивление материала стержня $\rho_v = 5 \cdot 10^8$Ом · м, а удельное поверхностное сопротивления равно $\rho_s = 5 \cdot 10^{10}$Ом.

Решение:



Известно, что удельные объемное и поверхностное сопротивления характеризуются следующими формулами:

$$\rho_v = \frac{R_v S}{L} = \frac{U}{I_{скв}}, \quad (29)$$

$$\rho_s = \frac{R_s b}{l} = \frac{U}{I_{пов}}, \quad (30)$$

где R_v – объемное сопротивление; R_s – объемное сопротивление; S – площадь поперечного сечения (торца) электрода; L – длина электрода; U – напряжение; $I_{скв}$ – сквозной ток; $I_{пов}$ – поверхностный ток; b – длина контактов; l – расстояние между контактами.

Отметим, что, поскольку цилиндрический стержень зажат между электродами, то верны следующие утверждения:

$$b = \pi D$$
$$l = L$$
$$S = \frac{\pi D^2}{4}$$

Также, можно представить электрод в виде двух параллельно соединенных проводников с сопротивлениями, равными поверхностному и объемному сопротивлению исходного электрода.

В таком случае, напряжение на концах обоих проводников будут равны, а значения токов и сопротивлений будет складываться:

$$U = U_s + U_v$$
$$R = R_s + R_v$$
$$I = I_{пов} + I_{скв} \quad (31)$$

Тогда искомый ток можно выразить, как:

$$I = \frac{U}{R_s + R_v} \tag{32}$$

Выразив R_v и R_s из уравнений (29) и (30), и подставив полученные выражения в уравнение (31), получаем итоговую формулу:

$$I = \frac{U}{\frac{\rho_v L}{S} + \frac{\rho_s l}{b}} = \frac{U}{\frac{4\rho_v L}{\pi D^2} + \frac{\rho_s L}{\pi D}} = \frac{1000}{\frac{4\times 5\cdot 10^8 \times 0{,}02}{\pi \times 0{,}02^2} + \frac{5\cdot 10^{10}\times 0{,}02}{\pi \times 0{,}02}} = 2{,}1\cdot 10^{-8}\ \text{А}$$

Ответ: $I = 2{,}1\cdot 10^{-8}$А.

Задачи для самостоятельного решения

3.3. Проведено исследование удельного поверхностного сопротивления полигликолида в зависимости от дозы имплантации ионами аргона. Рассчитать удельное поверхностное сопротивление, если значения измеренного сопротивления равны: $3\cdot 10^{12}$ Ом, $5\cdot 10^{10}$ Ом, $3\cdot 10^{9}$ Ом, $2\cdot 10^{8}$ Ом для исходного и имплантированных ионами аргона образцов с экспозиционными дозами $1\cdot 10^{14}$, $1\cdot 10^{15}$, $1\cdot 10^{16}$ ион/см^2, соответственно, длина контактов равно 8 мм, расстояние между контактами равно 4 мм.

3.4. На две противоположные грани кубика из полистирола с ребром 15 мм нанесены слои металла, служащие электродами, через которые кубик включен в электрическую цепь. Определите величину установившегося тока через кубик при постоянном напряжении 5 кВ. Удельное объемное сопротивление равно $\rho_v = 10^{14}$Ом · м, а удельное поверхностное сопротивления равно $\rho_s = 10^{16}$Ом.

3.5. На две противоположные грани кубика из микалекса с ребром 20 мм нанесены слои металла, служащие электродами, через которые кубик включен в электрическую цепь. Определите величину установившегося тока через кубик при постоянном напряжении 2 кВ. Удельное объемное сопротивление равно $\rho_v = 10^{10}$Ом · м, а удельное поверхностное сопротивления равно $\rho_s = 5\cdot 10^{10}$Ом.

Список литературы для задач семинарского типа по электрическим свойствам поверхности модифицированных материалов

1. *Чистяков Г.Н.* Электротехническое и конструкционное материаловедение. Самостоятельная работа: метод. указания. Абакан, 2018.

2. *Васенина И В. и др.* Ионная имплантация биосовместимых полимеров в установках на основе вакуумного дугового разряда. 2017.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Navinchandra G.S.* Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications, 2018. 438 p.

2. *Lee J.W., Kim Yu.H., Park K.D. et al.* Importance of integrin β1-mediated cell adhesion on biodegradable polymers under serum depletion in mesenchymal stem cells and chondrocytes // Biomaterials. 2004. V. 25, № 10. P. 1901–1909.

3. *Cottam E., Hukins D.W.L., Lee K. et al.* Effect of sterilisation by gamma irradiation on the ability of polycaprolactone (PCL) to act as a scaffold material // Medical Engineering and Physics, 2009. V. 31, № 2. P. 221–226.

4. *Leonard D.J., Pick L.T., Farrar D.F. et al.* The modification of PLA and PLGA using electron-beam radiation // Journal of Biomedical Materials Research, 2009. V. 89A, № 3. P. 567–574.

5. *Koo G.H., Jang J.* Surface modification of poly (lactic acid) by UV / Ozone irradiation // Fibers and Polymers, 2008. V. 9, № 6. P. 674–678.

6. *Kwon H.J., Jung Ch.H., Kim D.K. et al.* Biocompatibility improvement of polytetrafluoroethylene by ion implantation //Journal of the Korean Physical Society, 2008. V. 52, № 9. P. 819–823.

7. *Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н. и др.* Ионная имплантация полимеров. М., 1998. Т. 4. 192 с.

8. *Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П.* Градиентные поверхностные слои на основе интерметаллидных частиц: синтез, структура. Томск: Изд-во НТЛ, 2013. 258 с.

9. *Соболь И.М.* Метод Монте-Карло. М.: Наука, 1968. 64 с.

10. *Черчиньяни К.* Теория и приложения уравнения Больцмана. М.: Мир, 1978. 495 с.

11. *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др.* Введение в физику поверхности / под ред. В.И. Сергиенко. М.: Наука, 2006. 490 с.

12. *Афанасьев В.П.* Электронная и ионная спектроскопия твердых тел // Соросовский образовательный журнал, 1999. № 2. С. 110–116.

13. *Loo J.S.C., C.P. Ooi, F.Y.C Boey.* Degradation of poly(lactide-coglycolide) (PLGA) and poly(-lactide) (PLA) by electron beam radiation // Biomaterials, 2005. V. 26, № 12. P. 1359–1367.

14. *Darraud-Taupiac C., Binsangou V., Isabey R. et al.* Topographical modifications in PADC polymer under electron beam irradiation // Polymer. 2000. V. 41, № 16. P. 6295–6299.

15. *А.с. 746769 СССР, М. Кл.2 H01J 3/02*. Плазменный источник электронов / Г.С. Казьмин, Н.Н. Коваль, Ю.Е. Крейндель, П.М. Щанин (СССР). № 2590714/18–25; заявл. 15.03.78; опубл. 07.07.80, Бюл. № 25. 3 с.: ил.

16. *Gomathi N., Sureshkumar A., Neogi S.* RF plasma-treated polymers for biomedical applications // Current science, 2008. V. 94, № 11. P. 1478–1486.

17. *Juraka M., Wiaceka A.E., Mroczkab R. et al.* Chitosan/phospholipid coated polyethylene terephthalate (PET) polymer surfaces activated by air plasma // Colloids and Surfaces. 2017. V. 532. P. 155–164.

18. *Chapman B.* Glow Discharge Processes. New York: Interscience, 1980. P. 406.

19. *Diatczyk J., Komarzyniec G., Stryczewska H. D.* Power Consumption of Gliding Arc Discharge Plasma Reactor // International Journal of Plasma Environmental Science and Technology, 2011. V. 5, № 1. P. 12–15.

20. *Musil J., Lestina J., Vlcek J. et al.* Pulsed dc magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films. 2001. V. 19. №. 2. P. 420–424.

21. *Schiller S., Goedicke K., Reschke J. et al.* Pulsed magnetron sputter technology // Surface and Coatings Technology. 1993. V. 61. P. 331–337.

22. *Davidse P.D., Maissel L.I.* Dielectric Thin Films through rf Sputtering // Journal of Applied Physics, 1966. V. 37. P. 574–579.

23. *Bolbasov E.N., Maryin P.V., Stankevich K.S. et al.* Nitrogen-Doped Titanium Dioxide Thin Films Formation on the Surface of PLLA Electrospun Microfibers Scaffold by Reactive Magnetron Sputtering Method // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019. V. 39, № 2. P. 503–517.

24. *Megelski S., Stephens J. S., Chase D. B. et al.* Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8456–8466.

25. *Murthy M. R., Rao E. V.* Ion-beam modifications of the surface morphology and conductivity in some polymer thin films // Bulletin of Materials Science, 2002. V. 25, № 5. P. 403–406.

26. *Менжевицкий В.С.* Графическое отображение данных с использованием пакета Origin: учебно-методическое пособие. Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2013. 56 с.

27. *Zhou W., Wang Z.L.* Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. Springer science and business media, 2007. 521 p.

28. *Pawley J.* Handbook of biological confocal microscopy. Springer Science and Business Media, 2006. 236 p.

29. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.

30. *Giesche H.* Mercury porosimetry: a general (practical) overview // Particle and particle systems characterization, 2006. V. 23, № 1. P. 9–19.

31. *Persson B.N.J., Gorb S.* The effect of surface roughness on the adhesion of elastic plates with application to biological systems // The Journal of chemical physics, 2003. V. 119, № 21. P. 11437–11444.

32. *Thakur R.A., Florek C.A., Kohn J. et al.* Electrospun nanofibrous polymeric scaffold with targeted drug release profiles for potential application as wound dressing // International journal of pharmaceutics. 2008. V. 364, № 1. P. 87–93.

33. *Sarasua J. R., Lopez Arraiza A., Balerdi P. et al.* Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends // Polymer Engineering and Science. 2005. V. 45, № 5. P. 745–753.

34. *Kim K.S., Ryu Ch.M., Park Ch.S. et al.* Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using X-ray photoelectron spectroscopy // Polymer, 2003. V. 44, № 20. P. 6287–6295.

35. *Ma G., Fang D., Liu Ya. et al.* Electrospun sodium alginate/poly (ethylene oxide) core–shell nanofibers scaffolds potential for tissue engineering applications // Carbohydrate Polymers. 2012. V. 87, № 1. P. 737–743.

36. *Vandencasteele N., Reniers F.* Plasma-modified polymer surfaces: Characterization using XPS // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2010. V. 178. P. 394–408.

37. *Haberkorn R., Beck H. P.* Basics, possibilities and limitations of the microscopic X-ray fluorescence analysis // Microchimica Acta, 2000. V. 133. № 1-4. P. 51–58.

38. *Badaraev A.D., Nemoykina A.L., Bolbasov E.N. et al.* PLLA scaffold modification using magnetron sputtering of the copper target to provide antibacterial properties // Resource-Efficient Technologies, 2017. V. 3, № 2. P. 204–211.

39. *Kharaziha M., Shin S.R., Nikkhah M. et al.* Tough and flexible CNT–polymeric hybrid scaffolds for engineering cardiac constructs // Biomaterials. 2014. V. 35, № 26. P. 7346–7354.

40. *Menczel J.D., Bruce Prime R. et al.* Thermogravimetric analysis (TGA) // Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications. 2009. P. 241–317.

41. *Sileika T.S., Kim H.D., Maniak P. et al.* Antibacterial performance of polydopamine-modified polymer surfaces containing passive and active components // ACS applied materials & interfaces, 2011. V. 3, № 12. P. 4602–4610.

42. *Fay M.P., Proschan M.A.* Wilcoxon-Mann-Whitney or t-test? On assumptions for hypothesis tests and multiple interpretations of decision rules // Statistics surveys. 2010. V. 4. P. 1–39.

43. *Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю., Юзюк Ю.И.* Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin. М.: ЛИБРОКОМ, 2009. 136 с.

44. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.

Учебное издание

Олеся Александровна ЛАПУТЬ
Аполлинария Александровна ВОЛОХОВА
Ирина Александровна КУРЗИНА

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО КУРСУ «МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ»

Издание подготовлено в авторской редакции
Оригинал-макет А.И. Лелоюр
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 16.12.2020 г. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$
Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.
Печ. л. 15,2. Усл. печ. л. 14,1. Тираж 50 экз. Заказ № 4554.

Отпечатано на оборудовании
Издательства Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–52-98-49
Сайт: http://publish.tsu.ru
E-mail: rio.tsu@mail.ru

ISBN 978-5-94621-959-4

9 785946 219594