

原子力显微镜原位检测样品紫外老化功能的开发

蔡明军^{1, 2}

(1.中国科学院长春应用化学研究所 电分析化学国家重点实验室, 长春 130022; 2.中国科学院技术大学 应用化学与工程学院, 合肥 230026)

摘要: 材料紫外老化的研究一般采用不同辐射强度的紫外线对其进行人工加速紫外老化。本研究开发了一种原位检测样品紫外老化性能的装置, 通过引入激光功率可调的外部紫外光源增加紫外光能量, 老化加倍速率高, 且功率可调节有利于抗老化剂的筛选, 抗老化材料的工艺优化等, 功率可调实验条件灵活多样, 具有灵活性强, 应用范围广的优点, 可以解决原位检测分析紫外光照射条件下样品老化性能的技术难题, 并且原位检测方法简便易行, 具有可以快速直接分析检测的优点, 避免因取样、转移、运输等过程样品形态的变化, 可以保持样品的原状, 能够更加准确的反映出样品性质性能的变化。

关键词: 原子力显微镜; 双模原子力显微镜; 纳米力学测量; 紫外老化; 杨氏模量

Development of in situ Detection of Ultraviolet Aging of Samples by Atomic Force Microscopy

Mingjun Cai^{1, 2}

(1. State Key Laboratory of Electroanalytical, Chemistry Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022 China; 2. School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Ultraviolet aging of materials is generally accelerated artificially by Ultraviolet with different radiation intensities. This study developed a device for in-situ detection of Ultraviolet aging properties of samples. By introducing an external UV light source with adjustable laser power to increase Ultraviolet energy, the aging doubling rate is high, and the adjustable power is conducive to the screening of anti-aging agents, process optimization of anti-aging materials, etc. The experimental conditions with adjustable power are flexible and diverse and have flexibility. The advantages of a wide range of applications can solve the technical problems of in-situ detection and analysis of sample aging properties under ultraviolet irradiation conditions. The in-situ detection method is simple and easy, with the advantages of rapid and direct analysis and detection, avoiding the change of sample shape due to sampling, transfer, transportation, and other processes, keeping the sample in its original state, and more accurately reflect the change of sample properties.

Keywords: Atomic Force Microscopy; bimodal Atomic Force Microscopy; Nanomechanical measurement; Ultraviolet Aging; Young's modulus

引言

原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM) 是扫描探针显微镜大家族中重要的成员,它通过检测连接在弹性微悬臂一端的微小探针与被测样品之间微弱的相互作用力来获得样品表面的超微结构的信息。AFM 不仅能够给出从几纳米到几十微米尺度表面的结构高分辨图像,可用于表面微观粗糙度的高精度和高灵敏度定量分析,可以观测到表面物质的组分分布(相位像),高聚物的单个大分子,晶粒和层状结构以及微相分离等材料微观结构信息。AFM 成像技术作为一种材料微观结构的表征技术,被广泛应用于高聚物材料微观结构的研究。双模 AFM (bimodal AFM) 是近年来发展起来的在纳米尺度上定量测量材料力学性质的新技术,双模 AFM 通过激发和检测 AFM 微悬臂探针的第 1 本征模的振幅或频率变化从而获得材料表面微观形貌图像,而第 2 或高阶本征模的振幅、频移和/或相移可用于获得材料表面力学、磁学或电学性质信息。进一步,基于双模 AFM 的纳米力学测量 (Nanomechanical measurement) 技术能够同时获得材料微观形貌结构和对应的定量力学信息,通过测得单点或多点力—距离曲线,并选择合适的力学模型,能够获得样品表面每个扫描点的力学性能,如弹性模量、刚度和黏附力等力学参数。纳米力学测量技术在高聚物材料、弹性体复合材料、纸张模塑、橡胶等材料微观结构研究和力学性能表征中已经得到了广泛的应用^[1-8]。

高分子材料在生产加工、贮存运输和使用过程中因为受到光、氧、热、化学与生物侵蚀等内外因素的综合作用下产生降解,逐步发生物理化学性质变化,物理机械性能变坏表现为性能逐渐下降,尤其是力学性能严重下降,从而丧失其使用价值,这种现象称为材料的“老化”。高分子材料的老化已成为一个非常重要的问题,老化造成的不仅是经济资源的浪费,更为严重的是因老化引起的材料系统整体性能的下降会减少产品的使用寿命。老化降解过程中产生的副产物也会造成对环境的污染^[9]。光是引起高分子材料老化的主要因素之一,高分子材料受到太阳光照射地面的紫外光辐照,会引起分子链的断裂,破坏聚合物材料的性能,导致其张力、强度降低,空气中氧气的存在,使得老化现象更为严重。研究高分子材料的老化行为和老化机理是解决高分子材料老化的基本方案^[10, 11]。人工加速老化方法即在实验室利用老化箱模拟自然环境中日光、温度及湿度等因素加速材料的老化进程,可以大幅度缩减试验周期,使得材料的老化测试具有可控性,在材料的性能评价中得到广泛应用^[12]

开发新的仪器装置和实验技术用于研究高分子材料的老化行为和老化机理是解决高分子材料老化问题的重要手段。本研究通过引入可调节功率的紫外激光光源，代替紫外加速老化试验方法中的荧光紫外灯 UVA340，借助于基于 AFM 的纳米力学分析技术，可实现在同一台仪器上，对材料的结构形貌和纳米级机械特性进行原位分析，为功能性高分子材料的设计研发，抗紫外老化试剂的筛选优化以及指导添加剂各项工艺参数指标优化，缩短抗紫外老化配料及工艺研发周期提供参考。

1 紫外激光光路设计与搭建

本研究使用 340nm 激光器光源代替国家标准（GB/T 16422.3-2022）中的 UVA-340 荧光紫外灯^[13]。将紫外激光依次经透镜与反射镜从样品的侧面或底部入射，利用原子力显微镜的纳米力学分析技术测量样品紫外辐射老化后的性质，可以完成原位检测样品紫外老化检测的目的。紫外激光器的功率连续可调，可以满足实验对不同功率、不同照射时间的需求，并可进行长时间紫外照射老化实验。采用两种技术手段把紫外光源引入到原子力显微镜样品检测区域。对于可制备成薄片或可切割成块的样品，采用从原子力显微镜成像区域侧面照射的设计方案。对于可进行旋涂制样的高分子聚合材料样品，制备单层薄膜样品于盖玻片上，采用从原子力显微镜成像区域底部照射的技术方案，将功率可调的紫外光源照射到盖玻片底部，通过调节紫外光功率和照射时间完成不同紫外照射条件下样品紫外老化的实验需求。

1.1 紫外光侧面照射原子力显微镜成像区域设计方案

紫外激光器侧面照射样品检测区域的光路设计如图 1 所示。340 nm 激光器的激光经过光纤耦合器、准直器、衰减片（调节激光功率），偏振片（调节激光偏光性），光束提升器，提升激光光路高度到达原子力显微镜样品盘的高度。通过调节三旋钮反射镜架，调节激光照射至 AFM 成像区域。图 2 为紫外激光侧面照射原子力显微镜成像区域的仪器装置实物图。

1.2 紫外光底部照射原子力显微镜成像区域设计方案

紫外光照射原子力显微镜成像区域功能测试紫外激光器底部照射样品检测区域的光路设计如图 3 所示，激光经过光纤耦合器、准直器、衰减片、偏振片和反射镜到达原子力显微镜成像样品区域，通过调节三旋钮反射镜架调节激光照射至 AFM 成像区域。图 4 为紫外激光底部照射原子力显微镜成像区域的仪器装置实物图。调节紫外光斑尺寸与 AFM 成像区域一致。光斑区域与 AFM 成像面积大小一致，有利于进行同一样品区域的原位成像分析。

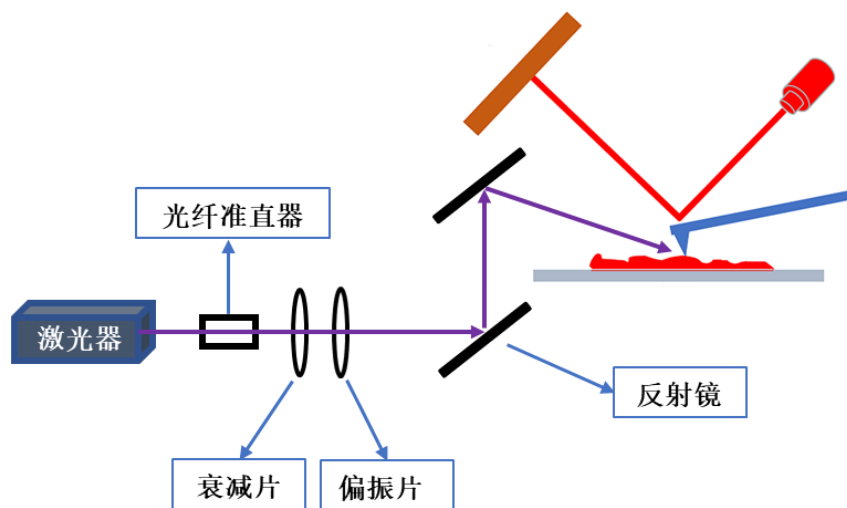


图 1 紫外激光侧面照射原子力显微镜成像区域光路设计图

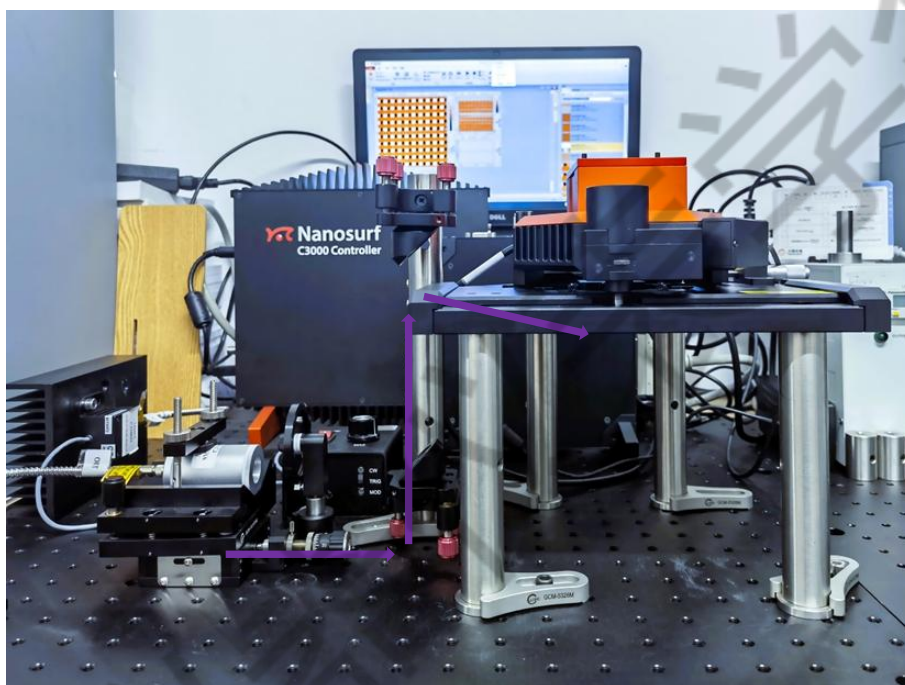


图 2 紫外激光侧面照射原子力显微镜成像区域实物图

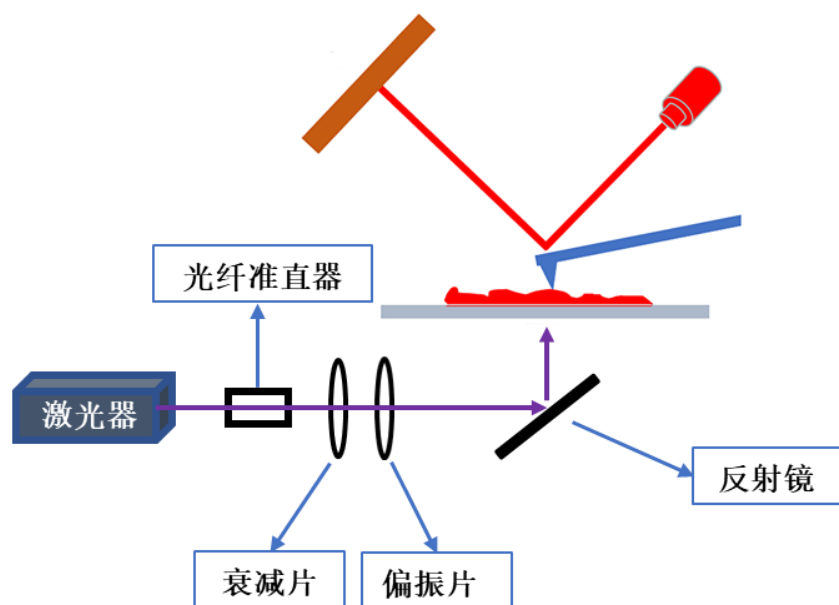


图3 紫外激光底部照射原子力显微镜成像区域光路设计图

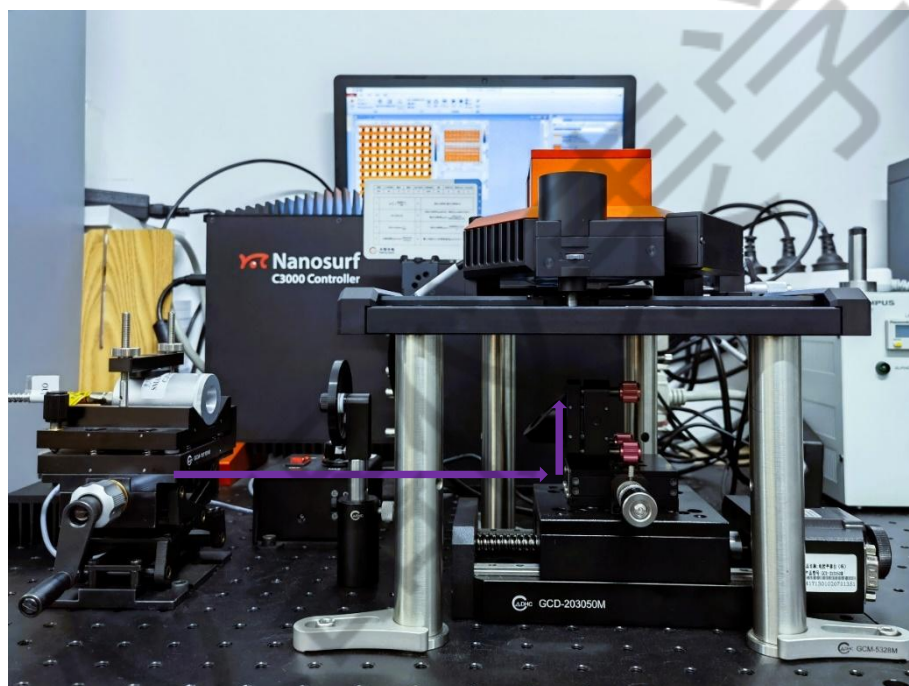


图4 紫外激光底部照射原子力显微镜成像区域实物图

1.3 紫外光照射成像区域原子力显微镜功能测试

如图2和图4所示，激光器的激光独立于原子力显微镜的成像样品区域，通过调节三旋钮反射镜架调整激光光路的照射区域位置。紫外激光的波长为340 nm，AFM扫描器的激光信号和检测器的波长为860 nm。引入的激光器的激光不影响AFM的激光器信号的收集，紫外光照射不干扰AFM数据采集，也没有引入外源性的振动。为了验证激光光路是否对AFM的成像精度和分辨率产生干扰，在紫外激光器打开状态下，调节激光器的激光功率和激光偏

光属性,采集 AFM 对标准光栅的成像数据,观察紫外激光对成像分辨率和仪器精度的干扰。

图 5 为紫外激光器照射标准光栅时的 AFM 接触模式成像高度图。如图 5 所示,标准光栅的形貌清晰、形状规则,经测量光栅的尺寸大小与说明书标注的光栅尺寸一致,说明紫外激光光源不影响 AFM 的成像精度。成像数据采集条件为,接触模式,成像扫描范围 $60\text{ }\mu\text{m}^2$,扫描速度 1Hz,分辨率 256×256 像素,标准光栅周期尺寸为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

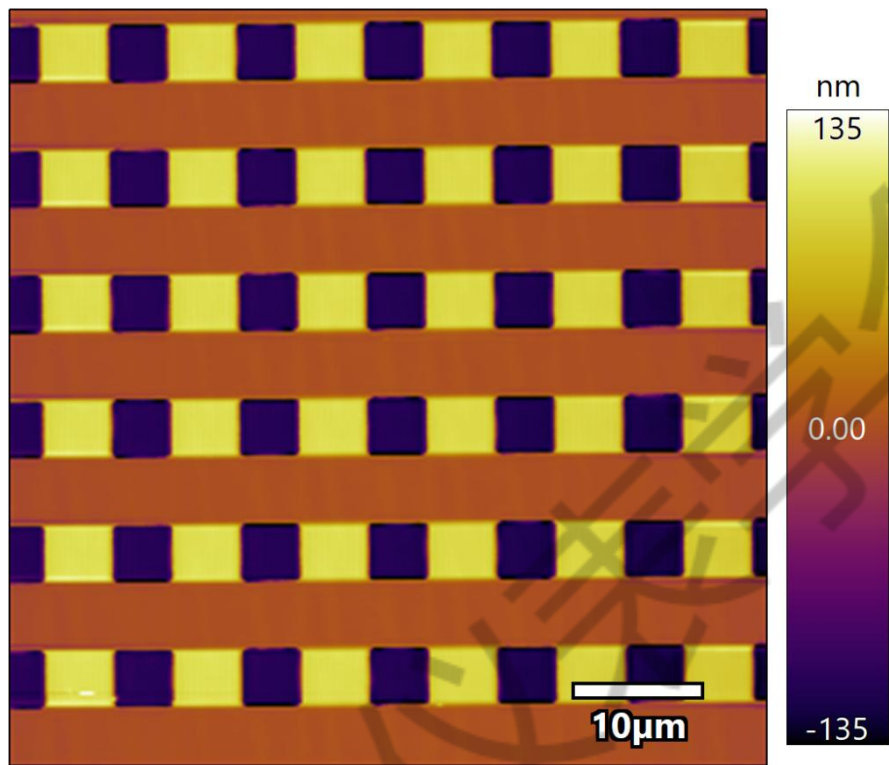


图 5 紫外激光照射标准光栅的 AFM 高度图

2 原位检测样品紫外老化功能的应用

实际样品的分析测试中使用厚度为 1 mm 的聚乙烯薄膜为测试样品,裁剪成 20 mm^2 正方形,固定于载玻片上。调节紫外激光光斑的位置与 AFM 的针尖成像范围在同一位置。调节激光功率为 30 mW/cm^2 。使用 AFM 的纳米力学成像模式。先采集未加紫外光照射辐照的图像,采集完成后打开紫外激光,进行连续成像观察,采集样品紫外光照射功率随时间变化的图像数据。

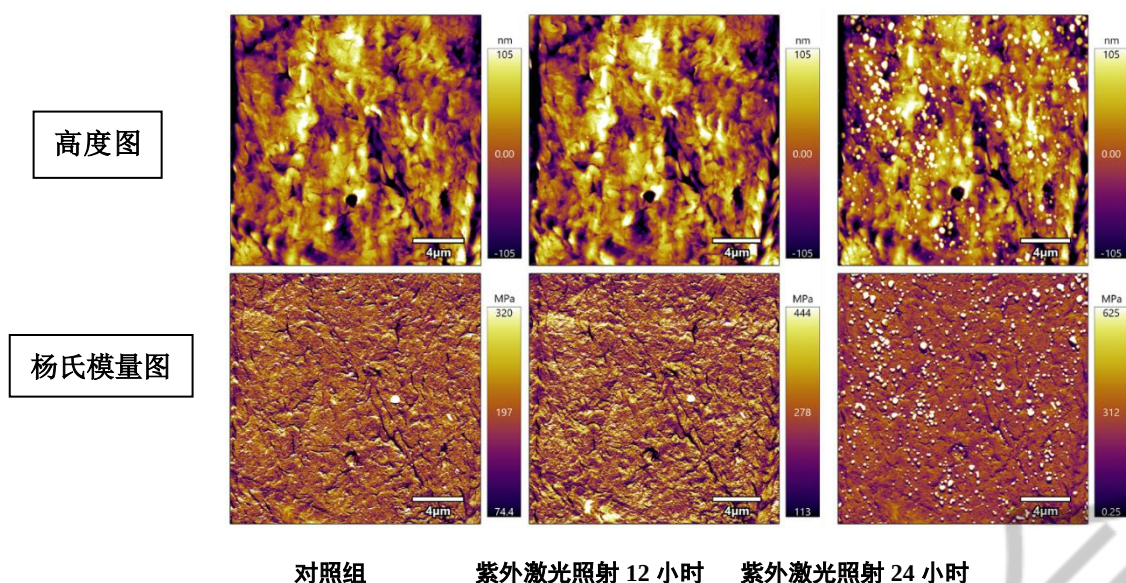


图 6 实际样品测试分析。紫外照射 12h, 24h 后聚乙烯薄膜高度图和杨氏模量图

图 6 分别展示了聚乙烯 (Polyethylene) 薄膜样品在紫外激光照射 12 小时和 24 小时后的高度和杨氏模量的变化。紫外激光照射 12 小时后, 聚乙烯薄膜高度变化不明显, 常规的扫描成像模式没有观察到紫外老化的现象。从杨氏模量图可知, 在紫外激光照射 12 小时后, 样品测试区域的杨氏模量的平均值由 197 MPa 升高至 278 MPa, 杨氏模量的力学性能参数变化明显。尤其是在 AFM 高度图的变化无明显特征的时候, 基于双模 AFM 的纳米力学测量技术能够检测到样品老化的变化差异。紫外激光照射 24 小时后, 样品测试区域的杨氏模量的平均值达 312 MPa, AFM 高度图才能够检测到聚乙烯薄膜样品老化后测试区域明显的颗粒特征, 纳米力学成像模式在紫外激光照射 12 小时后就检测到样品杨氏模量的变化, 说明纳米力学测量技术能够更早的检测到样品的紫外老化。AFM 成像范围 $20\mu\text{m}^2$, AFM 成像速度 0.5 Hz, 数据采集分辨率 512×512 像素。探针型号为 Tap150Al-G (Budget sensors), 探针弹性常数 k 值为 5 N/m, 探针的共振频率为 150 kHz。

紫外激光照射后, 力学性能下降的趋势与使用紫外灯照射后宏观力学性能检测的结果一致, 证明本文开发装置方法可以用于材料的设计研发, 并且可以应用到材料器件的设计研发中。通过改变调整紫外激光器的波长和激光功率本装置可实现在同一台仪器上, 对材料的结构形貌和纳米级机械特性\力学性能进行原位分析和表征。通过调整不同波长的紫外激光器和激光器的辐照能量可以用于高分子材料紫外老化的机理和防治的研究^[14]以及抗光损伤老化助剂 (吸收剂) 的筛选、紫外线吸收剂改性^[15, 16]以及功能复合材料的模拟计算和设计研发中^[17-22]。

3 结论

本研究通过引入激光功率可调的外部紫外光源, 大的紫外光功率可以缩短老化实验的周期, 增加紫外光能量(功率), 老化加倍速率很高, 且功率可调节有利于抗老化剂的筛选, 抗老化材料的工艺优化等, 功率可调实验条件灵活多样, 具有灵活性强, 应用范围广的优点, 可以解决原位检测分析紫外光照射条件下样品老化性能的技术难题, 并且原位检测方法简便易行, 具有可以快速直接分析检测的优点, 避免因取样、转移、运输等过程样品形态的变化, 可以保持样品的原状, 能够更加准确的反映出样品性质性能的变化。该方法简单易行, 能够精确的分析样品被紫外光照射导致的紫外老化性能。

参考文献:

- [1] Wang X, Zhang X, Wu X, et al. Application of Atomic Force Microscope in Characterization of Microstructure of Elastomer Materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(7): 160-166.
- [2] Li DX, Shang X, Li YJ, et al. Analysis of Structure and Composition of Ageing Newspaper [J]. Chin J Anal Chem, 2021, 49(11): 1890-1896.
- [3] Cheng J, Su Z. Quantitative Analysis of Phase Composition of Poly(1-butene)/Polypropylene Blends by Atomic Force Microscopy-Infrared [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2022, 39(2): 266-271.
- [4] Bi Z, Shang G. The principle and applications of nanomechanical measurement of bimodal AFM [J]. Journal of Chinese Electronic Microscopy Society, 2019, 38(6): 689-696.
- [5] Garcia R. Nanomechanical mapping of soft materials with the atomic force microscope: methods, theory and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(16): 5850-5884.
- [6] Wang D, Russell TP. Advances in Atomic Force Microscopy for Probing Polymer Structure and Properties [J]. Macromolecules, 2018, 51(1): 3-24.
- [7] Wang BH, Chen JL, Zhang B. Application of Atomic Force Microscopy in Polymer Characterization [J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(10): 1406-1420.
- [8] Garcia R, Proksch R. Nanomechanical mapping of soft matter by bimodal force microscopy [J]. European Polymer Journal, 2013, 49(8): 1897-1906.
- [9] Chen XS, Chen GQ, Tao YH, et al. Research Progress in Eco-polymers [J]. Acta Polymerica

Sinica, 2019, 50(10): 1068-1082.

- [10] Di ZC, Lu WZ, Wang KL, et al. Studies on UV transparent characteristics of carbon nanotube filled LDPE films [J]. Chem J Chin Univ-Chin, 2004, 25(2): 394-396.
- [11] Huang Y, Ye L, Liao X, et al. The Degradation Behavior, Service Lifetime Prediction and Stabilization Strategy of Polymeric Materials under Complex Condition [J]. Polymer Bulletin, 2017, 1(10): 52-63.
- [12] Yang R. Polymer Composites [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(2): 181-184, 190.
- [13] 国家市场监督管理总局 国家标准化管理委员会. 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 3 部分: 荧光紫外灯: GB/T 16422.3-2022 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [14] Li HX, Russell TP, Wang D. Nanomechanical and Chemical Mapping of the Structure and Interfacial Properties in Immiscible Ternary Polymer Systems [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39(6): 651-658.
- [15] Yang Y, Huang D, Li M, et al. Anti-aging modification of PET with polymeric UV absorber [J]. New Chemical Materials, 2018, 46(7): 163-167.
- [16] Zhao Y, Yi TA. Synthesis of a Reactive UV-Stabilizer and Its Application in Styrenic Polymers [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(5): 74-77.
- [17] Cai Y, Gao F, Zhang Y, et al. Synthesis and Ultraviolet Resistance of Macromolecule Ultraviolet Absorbents [J]. Journal of Functional Polymer, 2020, 33(1): 70-77.
- [18] Zhang S, Weng Y, Ma C. Quantitative Nanomechanical Mapping of Polyolefin Elastomer at Nanoscale with Atomic Force Microscopy [J]. Nanoscale Research Letters, 2021, 16(1): 113.
- [19] Li Q, Qiang H. Experimental Characterization and Molecular Simulation of Polymer Aging [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(1): 170-174.
- [20] Niu Y, Yang Y, Meng J. In situ characterization on dimensions and properties of the interphase in carbon fiber reinforced polymer composites by peak force quantitative nano-mechanics technique [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(3): 501-507.
- [21] Santos S, Gadelrab K, Lai C-Y, et al. Advances in dynamic AFM: From nanoscale energy dissipation to material properties in the nanoscale [J]. Journal of Applied Physics, 2021., 129(13): 134302.
- [22] Yin Z, Song G, Jiao Y, et al. Dissipative Supramolecular Polymerization Powered by Light [J].

中国仪器仪表学会