

## 高分子材料的弹性模量定量评价 — 面向材料设计、材料评价 —

饭田荣治、小暮亮雅、新井浩、中岛秀郎

### 对用户的好处

- ◆ 可以定量评价高分子材料的弹性模量。
- ◆ 可以判断已实施的检测是否合理。

### 前言

高分子材料包括橡胶和塑料等，广泛应用于工业产品中。他们的功能已经取得了显著改善，并且需要能够对这些材料的纳米级结构和粘弹性进行定量评估的技术。

本文通过案例分析介绍使用岛津扫描探针显微镜（SPM / AFM）专用的纳米物理性质评价软件“Nano 3D Mapping™”进行弹性模量检测，并验证了检测结果的定量性。

此外，检测样品由东京工业大学物质理工学院中嶋健教授提供。

### Nano 3D Mapping™

SPM/AFM 是一种使用微小的探针（悬臂式）对样品表面进行扫描，以高分辨率观察和检测样品三维形状以及局部物理性质的显微镜。在本次的弹性模量检测中，使用了纳米物理性质评价软件“Nano 3D Mapping”。 “Nano 3D Mapping” 可以按照指定区域和数据点数获取力曲线，通过各点计算的弹性模量形成弹性模量映射（图 1）。力曲线是检测悬臂以垂直方向（Z）压向样品表面时作用于悬臂的力，以分析样品粘弹性的方法。详情已经记载于应用新闻 S26 中。

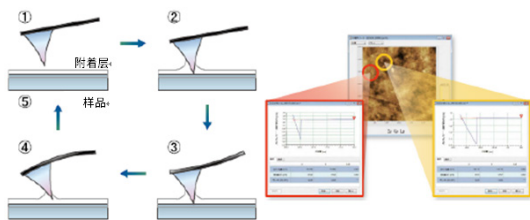


图 1 Nano 3D Mapping™

### SBR 的弹性模量映射

检测样品是两种具有不同玻璃化转变温度（T<sub>g</sub>）的丁苯橡胶（SBR 高 T<sub>g</sub>，SBR 低 T<sub>g</sub>），它们是通过索氏提取预先制备的。在使用冷冻超薄切片机（Leica 公司制造 EM FC7、玻璃刀、SBR 高 T<sub>g</sub>: -90 °C、SBR 低 T<sub>g</sub>: -120 °C）切片后进行检测。检测尺寸是 3 μm×3 μm，数据点数是 128×128。使用 JKR2 点法计算弹性模量。

形貌图与弹性模量图如图 2 所示，弹性模量直方图如图 3 所示。弹性模量（中间值）为 SBR 高 T<sub>g</sub>: 2.40 MPa、SBR 低 T<sub>g</sub>: 1.41 MPa。此结果与先行研究所得检测结果一致（图 4）。

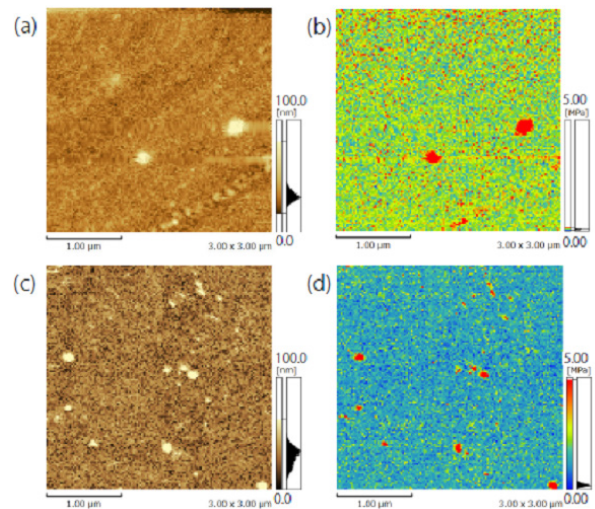


图 2 SBR 的弹性模量映射

SBR 高 T<sub>g</sub>: (a) 形貌图 (b) 弹性模量图  
SBR 低 T<sub>g</sub>: (c) 形貌图 (d) 弹性模量图

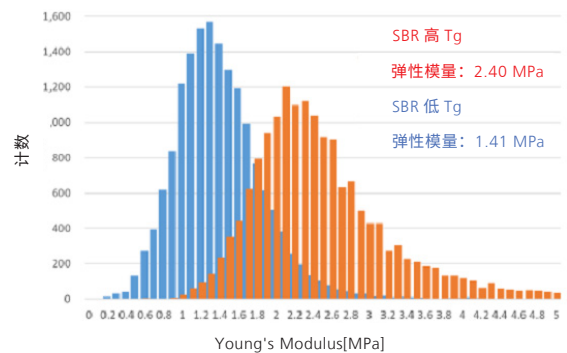


图 3 弹性模量直方图

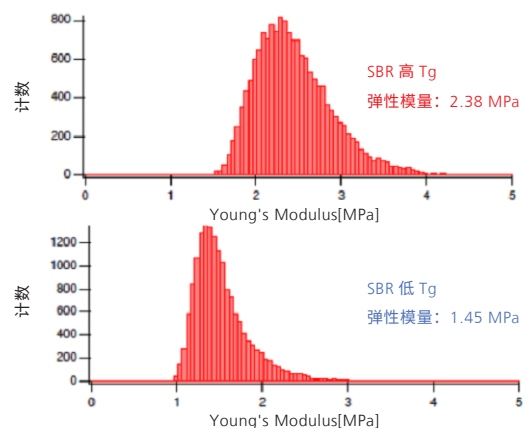


图 4 弹性模量直方图（先行研究）

## 提高弹性模量评估精度

测试中所用的探针型号为 OMCL-AC240TS (奥林巴斯公司制造)。悬臂式的探针尖端的状态可能会因样品材料和测试环境情况而发生变化。通过精确确定探针尖端的形状并将其反映在分析中,可以提高测得的弹性模量的准确性。因此,通过 Sader 方法<sup>(1)</sup>获得弹性系数的测量值,并且在两个 SBR 样品进行映射测量之后,用待评估的探针观察商品样品(标准样品),然后根据获取的形貌图像计算尖端半径(表 1)。

表 1 悬臂实测值

检测样品	SBR 高 Tg	SBR 低 Tg
弹性系数 k[N/m]	1.86	1.92
探针尖端半径 R[nm]	10.0	15.3

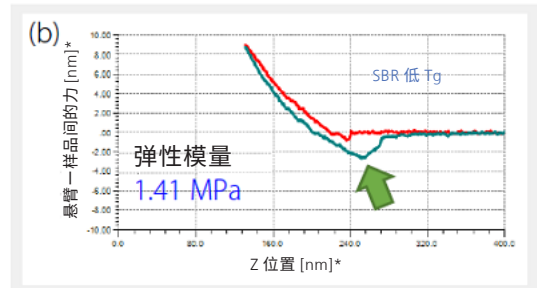
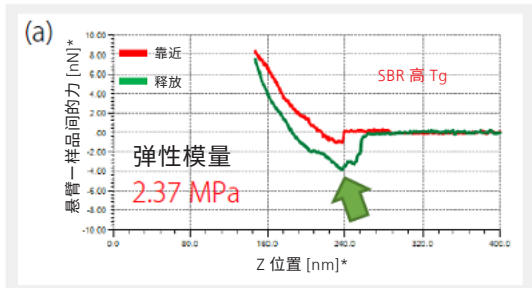


图 5 具有代表性的力曲线

(a)SBR 高 Tg (b)SBR 低 Tg

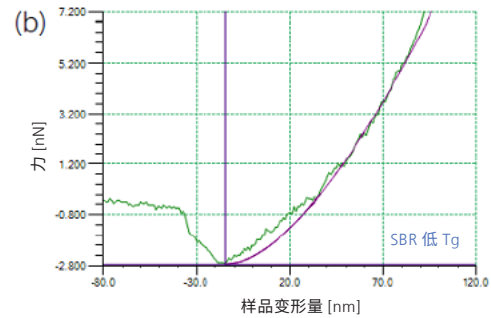
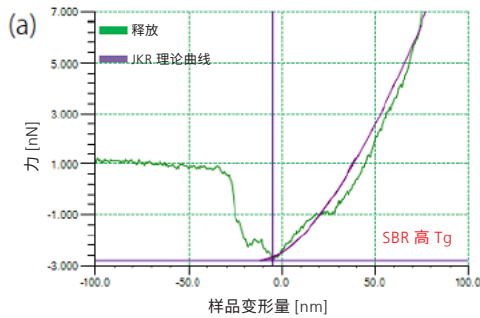


图 6 负荷 - 位移曲线

(a)SBR 高 Tg (b)SBR 低 Tg

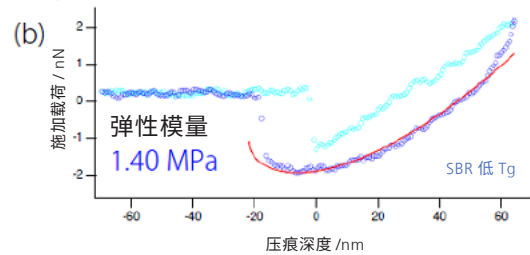
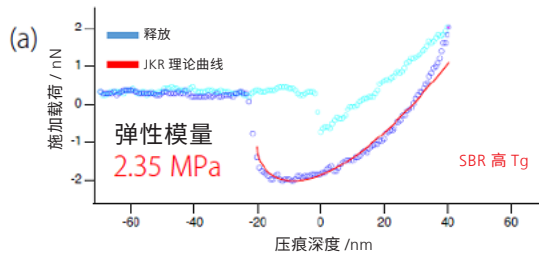


图 7 负荷 - 位移曲线 (先行研究)

(a)SBR 高 Tg (b)SBR 低 Tg

## 结论

通过使用岛津的“Nano 3D Mapping”纳米物理评估软件,可以对聚合材料的弹性模量进行定量评估。通过观察与 JKR 理论曲线的一致性,可以确认根据 JKR2 点法计算出的检测值合理。并且可以证明该结果与先行研究结果相同。

岛津的 SPM / AFM 是评估产品质量的有效工具。

Nano 3D Mapping 及 SPM-9700HT 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。

## 验证已检测的弹性模量值

此次检测中具有代表性的力曲线如图 5 所示,由此所得的负荷 - 位移曲线如图 6 所示。图 5 的释放曲线附着力(箭头部分)影响弹性模量的差异。

图 6 中的 JKR 理论曲线可以通过在测量时根据弹性系数和探针尖端半径等参数计算载荷和样品位移来获得。通过观察实测曲线与 JKR 理论曲线的一致性,可以判断根据 JKR2 点法计算出的弹性模量检测值的有效性。图 6 中,实测的释放曲线与 JKR 理论曲线均一致,表明通过 JKR 2 点方法计算的弹性模量值是有效的。还可以理解为,在图 7 中所示的先前研究中获得的分析结果与我们的结果(图 6)非常吻合。

### < 参考文献 >

1) J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney, Rev. Sci. Instrum. 70, 3967 (1999)

### < 致谢 >

感谢东京工业大学物质理工学院中嶋健教授和伊藤万喜子研究员提供了样品测试和先行研究结果,以及他们在评价过程中予以的指导。

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司  
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439  
400-650-0439

### 免责声明:

\* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;  
\* 本资料中的所有信息仅供参考,不予任何保证。  
如有变动,恕不另行通知。