http://pmse.scu.edu.cn

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], 王伟东[2], 曹自然[2], 王宏达[1,2]

(1. 中国科学技术大学 应用化学与工程学院,安徽 合肥 230026;
2. 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,吉林 长春 130022)

摘要:紫外光老化是一种常见的环境因素,对许多材料的性能和寿命会产生重要影响。文中使用 340 nm 紫外光源替代紫外老化试验箱中的 UVA-340 荧光紫外灯光源进行紫外加速老化试验,采用紫外光从侧面和底部 2 种技术方案照射原子力显微镜样品检测区域。通过对标准光栅进行形貌表征,表明紫外光源对原子力显微镜的成像分辨率和检测精度没有干扰。接着通过对聚乙烯薄膜材料样品紫外老化前后表面结构形貌和力学性能的检测,验证了基于原子力显微镜开发的原位检测样品紫外老化功能的适用性。文中开发的功能为研究材料紫外老化机理与材料结构改变之间的相关性提供了有力的检测手段。

关键词:紫外老化;原位检测;原子力显微镜;纳米力学测量;弹性模量
中图分类号:TH742 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0136-06

紫外老化是指材料在紫外线的照射下,吸收紫外线能量而引发化学键断裂、氧化还原反应等导致材料物理和化学性质发生变化的现象。这种老化现象广泛存在于各种材料中,包括塑料、橡胶、沥青、纤维增强复合材料等[1]。紫外光老化会导致材料的物理和化学性质发生变化,如硬度增加、韧性降低、抗裂性减弱等,从而影响其使用寿命和性能。因此,研究材料的紫外老化机理和评价方法对于提高材料的使用效率和性能具有重要的意义[2]。

紫外线加速老化试验是一种常用的材料老化测试方法,通过使用紫外光源照射材料,模拟被测样品在户外环境中长期暴露于阳光下的情况。这种方法可以快速、有效地评估材料在长期紫外线照射下的耐久性和稳定性。紫外老化试验箱主要使用波长 340 nm(UVA)和 313 nm(UVB)的紫外光模拟地面及大气层内的紫外线光源。紫外老化箱老化评价实验方法更多的是注重材料的宏观性能,如力学性能、外观与色度等。但对材料老化机理的研究以及材料微观结构的变化,存在自身的局限性。材料宏观性能的改变是由其微观结构变化引起的,因此,材料微观结构的老化变化更敏感,可以快速地展现材料的老化进程。紫外线加速老化测试可以连续地在接近或强于日光照射强度的条件下进行,是探讨材料老化机制、抗老化添加剂作用等的主要实验方法[3, 4]。第八届化学科学与社会峰会发布了《科学实现可持续塑料》白皮书,这篇文章不仅强调了了解老化聚合物的结构-性能相关性的重要性,而且还指出了开发实际可行的方法来评估聚合物老化行为的必要性。为了满足这一需求,迫切需要找到有效、准确的表征方法来识别聚合物的老化行为并监测其老化演变。

原子力显微镜(AFM)作为一种常用的研究材料微观结构的分析仪器,在材料微观结构研究中得到了广泛的应用。AFM 不仅能够给出从几纳米到几十微米尺度材料样品表面结构的高分辨图像,还可

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0199
收稿日期: 2024-10-17
基金项目: 国家重点研发计划(2024YFA1307400), 国家自然科学基金资助项目(22327808); 吉林省科技发展计划(20210506011ZP, SKL202302031)
通讯联系人: 王宏达, 主要从事分析化学、成像分析的研究, E-mail: hdwang@ciac.ac.cn

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及微相分离等材料微观结构信息[5, 6]。近年来,随着技术的不断进步,AFM 的应用领域也在不断拓宽,特别是在材料纳米力学性质的研究中,其独特的优势使其成为一种重要的材料性能研究手段。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信息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分析模型,能够获得样品表面每个扫描点的力学性质,如弹性模量、硬度、断裂韧性、应变硬化效应、黏弹性或蠕变行为等,可对薄膜及二维材料的弹性模量进行准确测量。AFM 纳米力学测量技术已经在高聚物材料、弹性体复合材料、橡胶、沥青、纸浆模塑等材料微观结构研究和力学性能表征中得到了广泛的应用[7, 8]。

本文通过设计搭建紫外激光光路,以可调节功率的紫外光源作为紫外线加速老化试验的照射光源,紫外线照射到原子力显微镜检测材料样品的区域,可实现在同一台仪器上对材料样品紫外老化前后的表面结构形貌和力学性能进行原位检测分析的目标。紫外激光器的功率连续可调,可以满足紫外光加速老化试验对不同照射强度的需求。

1　实验部分

1.1　原料与仪器

聚乙烯(Polyethylene, PE):透明薄膜,厚度 0.1 mm,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;显微镜载玻片:10127101P,25 mm × 75 mm,江苏世泰实验器材有限公司。

原子力显微镜:MFP-3D,英国 Oxford Instruments 公司;Light emitting diode(LED)激光器:波长 340 nm,永霖光电(深圳)有限公司;紫外辐照计:UVA 365,深圳市欣宝瑞仪器有限公司;校准标准光栅(Lateral-(XY)-Calibration Standard):2D200,瑞士 Nanosensors 公司;原子力显微镜探针:PPP-CONTR 和 PPP-FMAuD,瑞士 Nanosensors 公司;激光管夹持器:GCM-18110M;光束提升器:GCO-1102M;三旋钮透镜/反射镜架:GCO-1102M;45° 镜架:GCM-081101M;宽带激光反射镜:GCCH-101132;线性薄膜偏振片:GCL-051022;偏振片架:GCM-0902M;精密平移台:GCM-T13ML,大恒新纪元科技股份有限公司。

1.2　实验过程

采用 2 种技术方案将紫外光源照射到原子力显微镜样品检测区域。固体样品裁剪或切割成薄片,采用从原子力显微镜成像区域侧面照射的设计方案。粉末或黏稠膏状样品,使用刮涂或旋涂的方法在载玻片上制备样品,采用从原子力显微镜检测区域底部照射的技术方案。测试聚乙烯薄膜的紫外老化,使用紫外光侧面照射的方案,将聚乙烯透明薄膜裁剪为 20 mm×20 mm 的试样,使用胶带固定试样于载玻片中间位置,把载玻片置于原子力显微镜样品台上,使用原子力显微镜检测试样。

1.2.1　*紫外光侧面照射原子力显微镜检测区域设计方案*:紫外激光从侧面照射样品检测区域的光路设计如 Fig.1 所示。340 nm 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(提升紫外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 成像检测的区域。

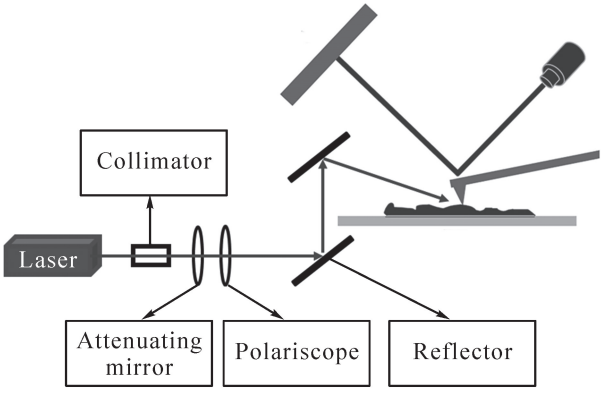


Fig. 1　Schematic diagram of the optical path design of AFM detection area irradiated by ultraviolet laser from the side

1.2.2　*紫外光底部照射原子力显微镜成像区域设计方案*:紫外激光从底部照射样品检测区域的光路设计如 Fig.2 所示。激光经过光纤耦合器、准直器、衰减片、偏振片和反射镜照射到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 检测区域。为保证使用刮涂或旋涂法制备样

品接受紫外照射老化的效果,制备样品的玻璃基底使用石英玻璃以保证紫外光的透过率。

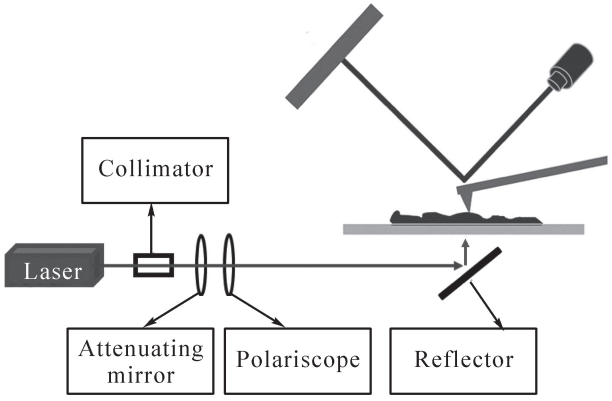


Fig. 2 Schematic diagram of the optical path design of AFM detection area irradiated by ultraviolet laser from the bottom

1.3 测试与表征

1.3.1 340 nm LED 激光器功率检测:使用紫外辐照计测量紫外激光经过反射镜照射至 AFM 扫描区域的功率。紫外老化实验使用的功率值为 30 mW/cm^2。

1.3.2 AFM 分析:标准光栅的成像数据采集条件为:成像模式为接触模式,扫描范围 60 μm × 60 μm,扫描速度 1.0 Hz,数据采集分辨率 256 × 256 像素,探针型号 PPP-CONTR。标准光栅周期尺寸是 10 μm。

AFM 原位检测样品紫外老化功能使用厚度为 0.1 mm、边长为 20 mm 的聚乙烯(PE)薄膜样品。首先将样品固定于载玻片上,然后调节紫外激光光斑的位置与 AFM 的针尖成像范围在同一区域。调节 340 nm 紫外光功率为 30 mW/cm^2。应用 AFM 的纳米力学成像模式,扫描范围 20 μm × 20 μm,扫描速度 0.5 Hz,数据采集分辨率 512 × 512 像素,探针型号 PPP-FMAuD。先采集未进行紫外光照射的图像,采集完成后打开紫外光对样品进行连续成像观察,采集样品被紫外光照射随时间变化的图像数据。

2 结果与讨论

2.1 紫外光照射成像区域原子力显微镜功能分析

如 Fig.1 和 Fig.2 所示,用于紫外线照射样品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,完成对样品进行原位检测分析的目标。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,本文使用的紫外老化激光光源不影响 AFM 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和噪声。

标准光栅是一种具有特定周期量值的标准物,主要用于相关纳米测量仪器和分析仪器的校准。为了验证激光照射是否对 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为 30 mW/cm^2,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。紫外激光器照射标准光栅时的 AFM 接触模式成像的高度形貌图如 Fig.3 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周期尺寸一致,说明紫外激光光源不影响 AFM 的成像精度,设计开发的装置可以进行待测样品的原位紫外老化检测分析试验。

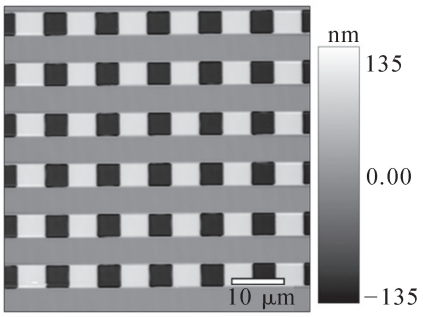


Fig. 3 Morphology of the standard grating irradiated by ultraviolet laser

由 Fig.4 中的 UVA−340 荧光紫外灯(②)与总日辐射(①)在 250~400 nm 范围内的光谱辐照度对比图可以发现,UVA-340 荧光紫外灯管的发光光谱能量主要集中在波长为 340 nm 处,在低波长段与太阳光谱相似。《塑料实验室光源暴露试验方法,第 3 部分:荧光紫外灯》(国标 GB/T 16422.3—2022)[9],要求 UVA-340 荧光紫外灯在 343 nm 处有发射峰峰值,用来模拟地面及大气层以内 300~340 nm 的太阳辐射。Pandey 等[10]比较了氙灯光源和 244 nm 氩离子激光对木材表面光老化的影响,结果显示,2 种光源都能引起木材表面的光降解。Litauszki 等[11]使用 248 nm KrF 准分子激光器代替氙灯老化试验箱的光源,进行了 2 种不同的加速老化方法对聚乳酸老化的比较研究,发现准分子激光器可以实现更高的加速效率,更快速地模拟材料的自然老化过程。因此,本文使用 340 nm 激光代替国家标准中的 UVA-340 荧光紫外灯光源进行加速紫外老化试验具有可行性。

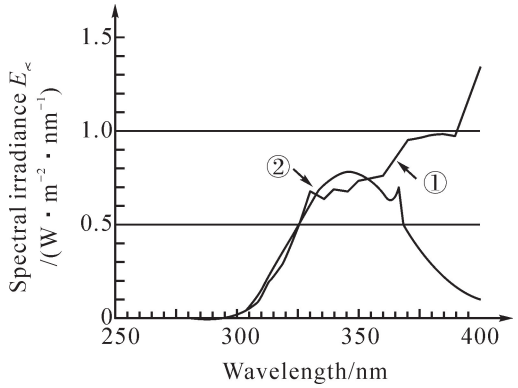


Fig. 4　Comparison of spectral irradiance between UVA-340 fluorescent UV lamp and sunlight: ① spectral irradiance curve of sunlight; ② spectral irradiance curve of UVA-340 lamp

2.2　原位检测聚乙烯薄膜样品紫外老化功能的应用

为了验证设计搭建的紫外老化装置分析检测样品老化性能的功能,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,采集了样品被紫外光照射随时间变化的图像数据。340 nm LED 激光器的激光经过光纤耦合器、准直器、衰减片、偏振片、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位置。调节三旋钮反射镜架,调节激光照射至 AFM 成像区域。调节光斑尺寸大小为 20 μm^2,与 AFM 成像区域大小一致。光斑区域面积与 AFM 成像面积大小一致,有利于进行同一区域样品的原位成像分析。Fig.5 分别展示了聚乙烯薄膜样品在功率为 30 mW/cm^2 的紫外激光照射 12 h 和 24 h 后的样品表面高度形貌图(Fig.5(b)和 Fig.5(c))和弹性模量图(Fig.5(e)和 Fig.5(f))。紫外激光照射 12 h 后,聚乙烯薄膜样品的高度形貌变化不明显,说明常规的扫描成像模式没有观察到紫外老化现象。但是从弹性模量图像可以观察到,在紫外激光照射 12 h 后,样品测试区域的弹性模量的平均值由 197 MPa 升高至 278 MPa,弹性模量图的力学性能参数变化明显。结果显示,在 AFM 形貌图的变化无明显特征的时候,AFM 的纳米力学测量技术能够检测到样品紫外老化的差异。当紫外激光照射 24 h 后,样品检测区域的弹性模量的平均值达 312 MPa,此时 AFM 形貌图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 h 后就可检测到样品弹性模量的变化,说明应用纳米力学测量技术能够更早地检测到样品的紫外老化现象。经过紫外激光照射后,聚乙烯样品力学性能下降的趋势与使用紫外老化试验箱照射后进行宏观力学拉伸性能检测的应力降低趋势结果相一致[12],证明本文设计开发的方法可以用于材料的人工老化检测分析。

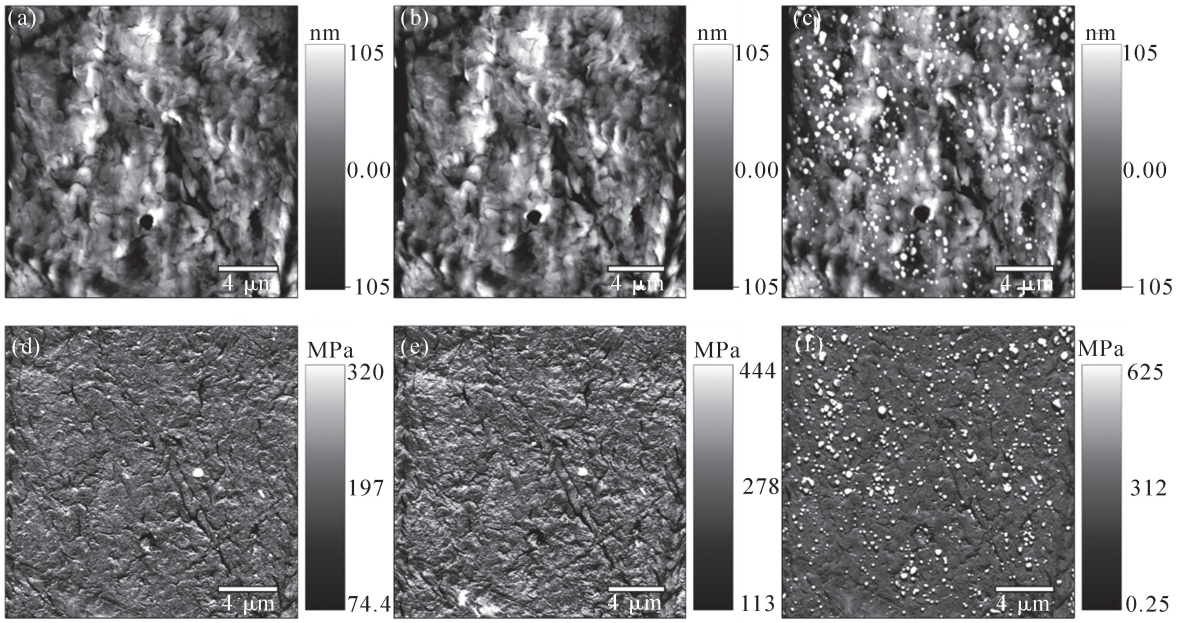


Fig. 5　Experimental verification of the UV aging function of AFM samples in situ detection. The morphology (a~c) and elastic modulus (d~f) of polyethylene film observed by AFM in situ; morphology and elastic modulus of polyethylene film after UV irradiation for 12 h (b, c) and 24 h (e, f)

紫外老化相关性研究是以互易定律为基础建立的[13]。互易定律认为材料的老化程度与材料吸收的累积紫外辐射能具有相关性,与辐射强度和辐射时间无关。Schwarzschild 在互易定律中引进一个常数 p,$I^p t$=常数或 It^p=常数,式中 I,t,p 分别表示紫外辐射强度、老化时间和老化系数,即紫外辐射强度(或老化时间)的 p 次方与老化时间(或紫外辐射强度)的乘积为常数时,材料的老化程度应该是相同的,当 $p=1$ 时,Schwarzschild 定律和互易定律是相同的,Schwarzschild 定律是互易定律的推广。闫永生等[14]以互易定律为基础分析检测了不同紫外辐射强度下老化效果间的相关性。互易定律为快速检测和评估材料的老化周期和使用寿命,研究不同紫外光源对材料老化影响的相关性提供了理论依据。此外,通过调节紫外激光器的波长和激光功率,通过偏振片调整不同波长的紫外激光的偏振属性,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的力学性能进行原位分析和检测。通过原位测试还可以实时观察和分析紫外光照射下不同材料对紫外辐射的耐受性,可以用于高分子材料紫外老化机理、老化性能预测和模拟的研究及抗光损伤老化助剂的筛选、紫外线吸收剂改性及功能复合材料的设计研发[15~17]。

3 结论

本文使用紫外光源代替紫外线加速老化试验的辐射光源,设计搭建了紫外光照射原子力显微镜成像区域的光路方案,经测试,紫外激光对原子力显微镜的分辨率没有影响。使用搭建的装置对聚乙烯薄膜样品进行了原位测试实验,证实了此装置在获得样品形貌信息的同时还能获得其力学性能,充分说明本文的技术方案能够用于样品紫外光照射老化性能的原位检测分析。原位检测方法能够避免取样、转移、运输等过程中样品形态的变化,可以及时准确的分析样品性质的变化。在随后的研究中可以使用不同波长的紫外激光光源用于更多材料的原位紫外老化检测,为材料老化机理及抗光损伤老化助剂的研究提供更有利的科研工具。

参考文献:

[1] 黄亚江, 叶林, 廖霞, 等. 复杂条件下高分子材料老化规律寿命预测与防治研究新进展[J]. 高分子通报, 2017(10): 52-63.
Huang Y J, 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(10): 52-63.

[2] Tian R, Li K T, Lin Y J, *et al*. Characterization techniques of polymer aging: from beginning to end[J]. Chemical Reviews, 2023, 123: 3007-3088.

[3] Pickett J E; Kuvshinnikova O, Sung L P, *et al*. Accelerated weathering parameters for some aromatic engineering thermoplastics[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 166: 135-144.

[4] Celina M, Linde E, Brunson D, *et al*. Overview of accelerated aging and polymer degradation kinetics for combined radiation-thermal environments[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 166: 353-378.

[5] 王雪, 张茜, 吴晓辉, 等. 原子力显微镜在弹性体材料微观结构表征中的应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7): 160-166.
Wang X, Zhang X, Wu X H, *et al*. Application of atomic source microscope in characterization of microstructure of elastomer materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(7): 160-166.

[6] 王冰花, 陈金龙, 张彬. 原子力显微镜在高分子表征中的应用[J]. 高分子学报, 2021, 52(10): 1406-1420.
Wang B H, Chen J L, Zhang B. Application of atomic force microscopy in polymer characterization[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(10): 1406-1420.

[7] Garcia R. Nanomechanical mapping of soft materials with the atomic force microscope: methods, theory and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49: 5850-5884.

[8] Liang X. Visualization of nanomechanical properties of polymer composites using atomic force microscopy[J]. Polymer Journal, 2023, 55: 913-920.

[9] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. GB/T 16422.3—2022, 塑料 实验室光源暴露试验方法 第 3 部分: 荧光紫外灯[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.

[10] Pandey K K, Vuorinen T. Comparative study of photodegradation of wood by a UV laser and a xenon light source[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 2138-2146.

[11] Litauszki K, Kovacs Z, Meszaros L, *et al*. Accelerated photodegradation of poly (lactic acid) with weathering test chamber and laser exposure - a comparative study[J]. Polymer Testing, 2019, 76: 411-419.

[12] 姚培培, 李琛. 加速紫外老化对聚乙烯薄膜力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2013, 41(5): 66-70.
Yao P P, Li C. Effect of accelerated ultraviolet aging on mechanical properties of polyethylene film[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(5): 66-70.

[13] Martin J W, Chin J W, Nguyen T. Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review[J], Progress in Organic Coatings, 2003, 47: 292-311.

[14] 闫永生, 杨旭东, 胡淳. 不同光源条件下 PVC 涂层膜材料的光氧老化性能[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2014, 40(1): 28-33.
Yan Y S, Yang X D, Hu C. Photo-oxidation of PVC-coated membrane material under different light sources[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2014, 40(1): 28-33.

[15] 李倩, 强洪夫. 高分子材料老化表征与分子模拟研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(1): 170-174.
Li Q, Qiang H F. Experimental characterization and molecular simulation of polymer aging[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(1): 170-174.

[16] 蔡毅, 高凤翔, 张亚明, 等. 高分子化紫外吸收剂的合成与抗紫外性能[J]. 功能高分子学报, 2020, 33(1): 70-77.
Cai Y, Gao F X, Zhang Y M, *et al*. Synthesis and ultraviolet resistance of macromolecule ultraviolet absorbents[J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(1): 70-77.

[17] Bourgogne D, Therias S, Gardette J L. Wavelength effect on polymer photooxidation under LED weathering conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 202: 110021.

Development of In Situ Detection of Ultraviolet Aging of Samples by Atomic Force Microscopy

Mingjun Cai[1,2], Weidong Wang[2], Ziran Cao[2], Hongda Wang[1,2]

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

ABSTRACT: Ultraviolet aging is a common environmental factor that significantly impacts the properties and lifespan of many materials. This paper used a 340 nm ultraviolet light source to replace the UVA-340 fluorescent ultraviolet lamp in the ultraviolet accelerated aging test. Two technical schemes were used to illuminate the atomic force microscope (AFM) sample detection area from the side and the bottom. Through morphological characterization tests on standard gratings, it is shown that the ultraviolet light source does not interfere with the imaging resolution and detection accuracy of AFM. Subsequently, by testing the surface structure morphology and mechanical properties of polyethylene film material samples before and after ultraviolet aging, the applicability of the in-situ detection function for ultraviolet aging of samples developed based on AFM is verified. The function developed in this paper provides a powerful detection method for exploring the correlation between the mechanism of material ultraviolet aging and the structural changes of materials.

Keywords: ultraviolet aging; in situ detection; atomic force microscopy; nanomechanical measurement; elastic modulus