

СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

М. И. Игнатовский

ГНУ «Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения НАН Беларуси», Гродно,
Беларусь, e-mail: resource@mail.grodno.by

Недостаточная адгезия современных высокомолекулярных полимерных волокон к материалам матриц не позволяет реализовать потенциальные возможности повышения прочностных характеристик композиционных материалов, поэтому актуальным является поиск новых методов управления межфазным взаимодействием на границе армирующий элемент – полимерная матрица и методик контроля за выполняемыми модификациями. В качестве армирующих элементов обычно применяют высокомолекулярные полимерные волокна. Для них характерны: низкая плотность, высокая удельная прочность при растяжении, высокое сопротивление удару и динамическим нагрузкам, очень низкая прочность при сжатии и изгибе. В настоящее время для исследования полимерных волокон часто применяются ИК-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, микрокалориметрия, флуоресцентный и спектральный анализ на лазерном микроструктурном анализаторе, рентгеновская дифракция, оптическая, растровая электронная (РЭМ) и атомно-силовая (АСМ) микроскопия [1].

Для проведения исследования были использованы два типа волокон: полипара-фенилентерефталамид (торговая марка – кевлар / kevlar) и полипара-амидобензимидазол (СВМ / SVM). Волокна находились в трёх технологических состояниях: исходном, подвергшиеся биообработке в течение 21 дня и подвергшиеся обработке плазмой. Структура волокон приведена на рис. 1 [2].

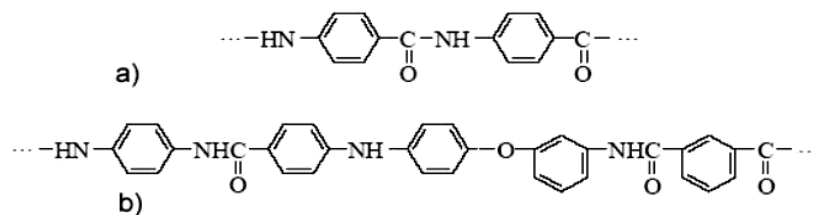


Рис. 1. Структура волокон: а – кевлар; б – СВМ

Макромолекулы в волокнах, изготовленных из этих полимеров, в основном ориентированы в направлении оси волокна и его свойства (прочность, модуль упругости и др.), различны вдоль и поперек осевого направления. Чем выше степень ориентации, тем выше прочность при растяжении вдоль волокон. Жесткоцепные полимеры даже при высокой температуре стремятся сориентироваться в одном направлении, поэтому при их изготовлении используют стадию термооб-

работки. Основная проблема достижения высоких характеристик волокон из гибкоцепных полимеров — добиться высоких степеней ориентации в процессе вытяжки и избежать разрывов макромолекул.

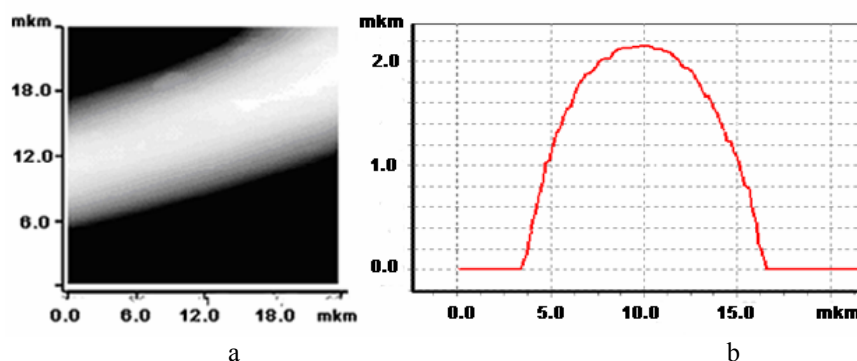


Рис. 2. Общий вид волокна кевлар – биообработка: а – АСМ-снимок; б – профиль волокна

Цель исследований – мониторинг изменений геометрии поверхности волокон в результате технологической обработки. Были выполнены измерения топографии волокон [3, 4] при помощи АСМ «Нанотоп 204С» (ИММС НАНБ, г. Гомель) с зондами фирмы «Mikromasch». На рис. 2 представлены контрольные измерения, подтверждающие возможность измерения тонкого волокна $\sim \varnothing 20$ мкм. АСМ-микроснимок показан на рис. 2,а. При АСМ-исследовании поверхности зонд передвигается вдоль линий скана, покрывая апертуру окна. При этом диапазон чувствительности микроскопа по оси Z значительно меньше перепада высот на площади окна сканирования, возникающего из-за значительной кривизны исследуемого объекта, в результате тёмная часть рисунка может быть интерпретирована не как отсутствие объекта, а как зона «зашкала» измерения по оси Z. По топографическим данным выполнено профильное сечение (рис. 2,б). Зная, что диапазон чувствительности прибора $\sim 2\ 000$ нм, можно предположить, что измеряемая часть волокна составила ~ 10 мкм.

АСМ-снимки волокна СВМ приведены на рис. 3. Первоначальное состояние волокна (рис. 3а) со слабо контрастной зёрненной структурой не позволяет определить направление волокна по снимку участка его поверхности. Биообработка (рис. 3,б), подчеркнула поверхностные неровности, позволяющие угадать направление волокна. Обработка плазмой (рис. 3,с), выделила регулярные гребнеобразные структуры, лежащие в направлении, совпадающем с направлением оси волокна СВМ.

На рис. 4 представлены АСМ-снимки волокна Кевлар. Снимки подверглись предварительной обработке. Из первоначального изображения была вычтена фигура второго порядка, что позволило удалить кривизну поверхности, связанную с формой волокна. Затем были отфильтрованы помехи. Начальное состояние (рис. 4,а) характеризуется слабовыраженной фоновой структурой, наличием одинаковых сферических образований, практически равномерно распределённых по поверхности волокна.

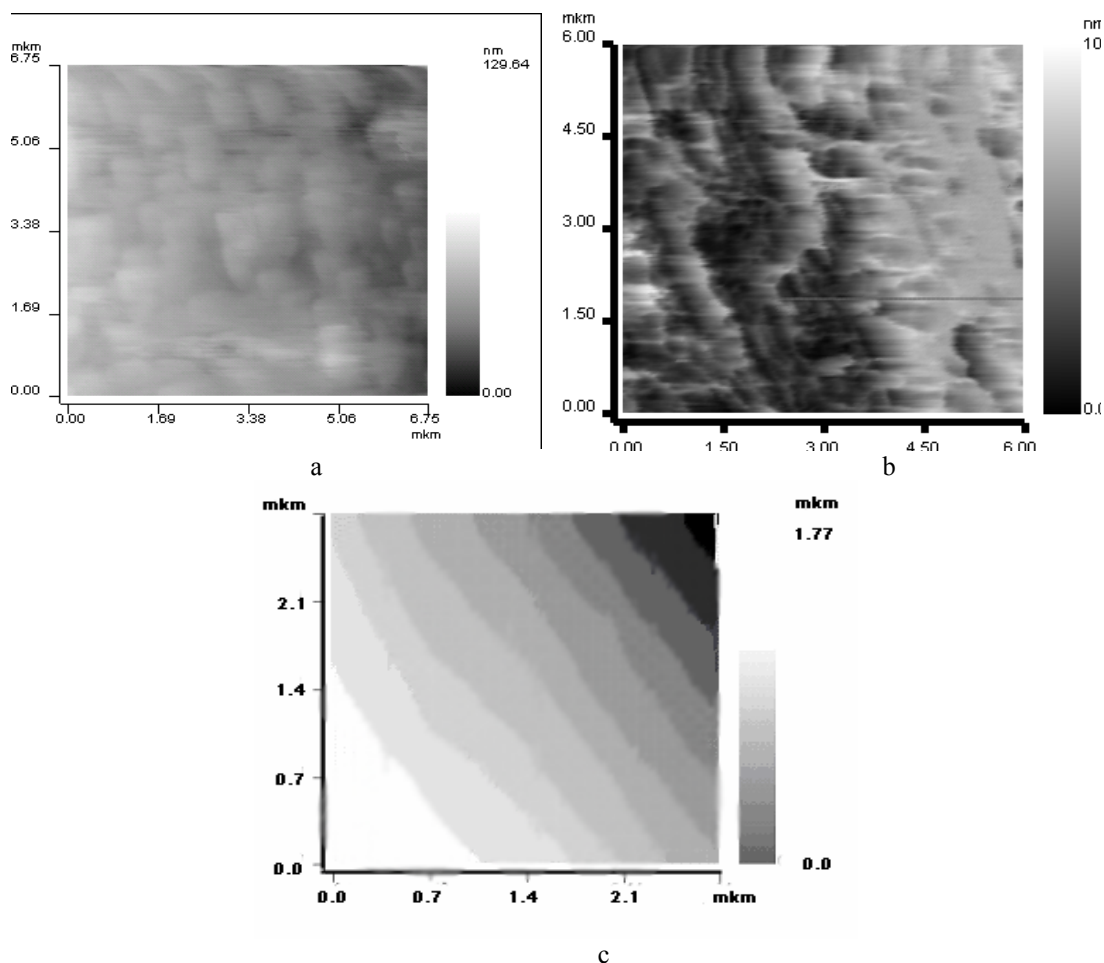


Рис. 3. АСМ-снимок волокна СВМ: а – начальное состояние; б – биообработка; с – обработка плазмой

Их видимая вытянутая форма вдоль оси X может быть проигнорирована, так как совпадает с направлением сканирования зонда микроскопа. Диаметр полусфер примерно равен 200 нм. Волокно, подвергшееся биообработке, приведено на рис. 4,б. Снимок дополнительно контрастирован фильтром Собела. Вместо правильных полусферических неровностей на поверхности волокна проявились аморфные образования, не имеющие явно выраженной формы, а их распределение по поверхности волокна стало неравномерным. На рис. 4,с, d показаны волокна, обработанные плазмой. Снимки сделаны на двух склонах волокна. Можно рассмотреть остатки сферических образований. Интересными объектами являются микронные выступы, поперечные направлению волокна.

Изменение численных параметров топографии, измеренное при помощи АСМ, отражено в таблице. Биообработка волокон приводит к росту неровностей рельефа, разрушает исходные поверхностные образования, приводя их в неупорядоченное для волокна кевлар и как бы подчёркивая для волокна СВМ. Обработка плазмой делает более выраженным поверхностный рельеф в направлении оси волокна.

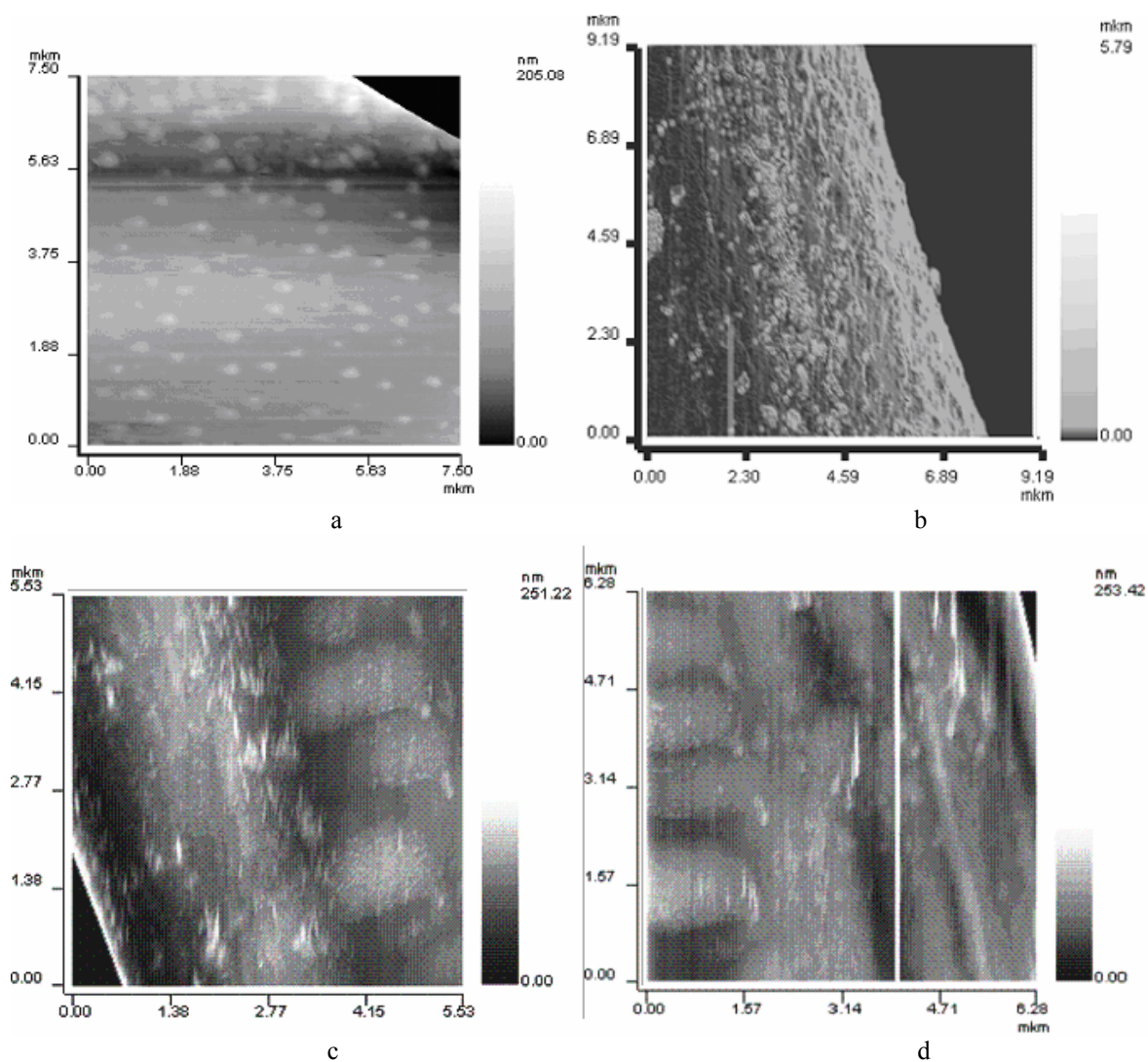


Рис. 4. АСМ-изображения волокна кевлар: а – начальное состояние; б – биообработка; с и d – плазма

Проведённые нами эксперименты показывают возможность использования СЗМ-методики применительно к высокомолекулярным волокнам диаметра десятков микрон. Классификация морфологии исследованных поверхностей подтверждает приведенные в источниках данные о характерных типах нанорельефа применительно к объектам данного вида [5].

Параметры топографии волокон

Образец	Площадь сканирования, мкм ²	$S_{\text{номин.}}/S_{\text{полн.}}$	Наиболее вероятный угол наклона, градусы	Максимальный угол наклона, градусы	Максимальная высота рельефа, нм	Среднеквадратичное отклонение высоты рельефа, нм	Среднее арифметическое отклонение высоты рельефа, нм
СВМ	6.7x6.7	1.005823	0.79	67.5	129.60	39.52	7.51
СВМ*	6.7x6.7	1.005921	0.79	90.0	109.13	4.01	2.242
СВМ-биообработка	6.0x6.0	0.570016	29.59	67.5	1568.10	37.08	29.53
СВМ-биообработка *	6.0x6.0	0.575398	30.49	292.5	129.64	22.34	17.79
СВМ-плазма	2.8x2.8	0.819839	0.11	112.5	2999.31	426.59	356.64
СВМ-плазма*	2.8x2.8	0.897266	18.34	292.5	253.42	35.07	25.58
Кевлар	7.4x7.4	0.996898	3.49	22.5	2036.9	141.80	11820
Кевлар *	7.4x7.4	0.998920	1.01	270.0	68.85	17.84	14.38
Кевлар-биообработка	6.3x6.3	0.960821	6.86	112.5	2173.29	251.54	197.10
Кевлар-биообработка*	6.3x6.3	0.966169	1.91	270.0	455.57	37.42	23.34
Кевлар	9.1x9.1	0.717546	7.09	112.5	1899.20	704.07	648.13
Кевлар-плазма*	9.1x9.1	0.721493	17.66	292.5	<u>2020.05</u>	256.78	188.88
Кевлар-плазма**	9.1x4.4	0.805509	7.09	292.5	484.68	107.11	79.78

* – для контрастирования деталей из исходного изображения вычтена фигура второго порядка

** – обрезаны области на краях изображения с проявившимися граничными эффектами

Литература

1. Свириденок А.И. , Мешков В.В. , Писанова Е.В. , Кестельман В.Н. Повышение адгезии полимеров путём биохимической обработки // Доклад на Международном Симпозиуме по адгезии. Токио, 1994.
2. Гальбрайт Л.С. Химические волокна // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 3. С.42-48.
3. Свириденок А.И. , Свекло И.Ф. , Чижик С.А. , Ринкевич И.М. Атомно-силовое исследование поверхности биомодифицированного полиамидного волокна // Доклады НАН Беларуси. 1995. Т 39, № 6. С. 60-63.
4. Sviridenok A.I., Sveklo I.F., Chizhik S.A. Investigation of the surface of the biotechnologically modified polyamide fiber by the atomic force microscope // 3-й Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии: Сборник докладов. Гродно, 1998. С. 110-113.
5. Чижик С.А. Трибомеханика прецизионного контакта (сканирующий зондовый анализ и компьютерное моделирование): Автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 05.02.04. Гомель, 1998. 40с.