

УДК 537.533.35+541.64–036.6/.8

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

М. И. Игнатовский

Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения НАН Беларуси,
пл. Тизенгауза 7, г. Гродно, Беларусь. E-mail: mii_by@mail.ru

Введение

Существует мнение, что эффективность наполнения термопластов стекловолокном определяется в первую очередь длиной волокна, которая значительно изменяется при экструзии композиции и дальнейшей его переработке на литьевых машинах. Установлено, что наиболее интенсивное разрушение волокна происходит в зоне плавления, при этом его средняя начальная длина и содержание в компаунде не оказывают существенного влияния на процесс разрушения [1].

К полиамам (ПА) относятся как синтетические, так и природные полимеры, содержащие амидную группу $-\text{CONH}_2$ или $-\text{CO}-\text{NH}-$. Из синтетических полиамидов практическое значение имеют алифатические и ароматические ПА. Алифатические ПА являются гибкоцепными кристаллическими ($S_{\text{кр}} = 40 - 70 \%$) термопластами, плотность $1010 - 1140 \text{ кг/м}^3$, температура плавления (кристалличности) $210 - 260^\circ\text{C}$, расплав обладает низкой вязкостью в узком температурном интервале. ПА – гидрофильные полимеры, их водопоглощение достигает нескольких процентов (в отдельных случаях до 8%) и существенно влияет на прочность и ударную вязкость. Комплекс свойств ПА зависит от химического строения, определяемого соотношением амидных и метиленовых групп, количественно отражаемым числовым индексом марок (ПА-6.6; ПА-6.10) [2].

Перерабатываются полиамиды литьем под давлением, экструзией, прессованием. ПА являются одними из наиболее распространенных конструкционных и антифрикционных полимерных материалов. Высокие физико-механические свойства, устойчивость к действию углеводородов, органических растворителей, масел, щелочей, солнечной радиации, низкий коэффициент трения, составляющий в условиях граничной смазки $0,04 - 0,08$, а также способность перерабатываться в изделия всеми известными методами сделали эти термопласты незаменимыми в машино- и приборостроении, в бытовой технике и в качестве заменителей сплавов цветных металлов.

Стекловолокно, асбест, графит, кварц, тальк и другие материалы применяют как наполнители. В зависимости от поставленной задачи количество наполнителя может достигать до $60 \text{ мас.}\%$. При этом каждый вид наполнителя придает пластику особые свойства: стекловолокно в несколько раз улучшает механическую прочность, графит и дисульфид молибдена снижают коэффициент трения, тальк и кварц усиливают электроизоляционные свойства, соединения фосфора и сурьмы уменьшают горючесть.

Материалы и методика исследования

Проводились исследования морфологии поверхностей шлифов образцов композита, промышленно изготовленного литьевым способом на основе полиамида наполненного стекловолокном Ø13 мкм (ПА-6-СВ). Образцы готовились для исследования при помощи шлифовки/полировки на шлифовально–полировальной машине Gipro IV, с окончательной доводкой при помощи алмазной пасты 1 мкм, при усилии на образец 7 Н и скорости вращения диска 60 об/мин. Образцы полировались как в плоскости, совпадающей с направлением волокон (рис. 1, а: 600×500 мкм²), так и в плоскости, перпендикулярной направлению волокон (рис. 1, б: 250×370 мкм²), что позволяло выявить выходы армирующего стекловолокна на поверхность в разных конфигурациях. Достигалась чистота поверхности со значением среднего арифметического высот неровностей $Ra \approx 200$ нм. Контрольные микроснимки выполнялись при помощи металлографического оптического микроскопа МИМ-6 в отражённом свете. Для получения изображения микроскоп оснащался цифровой камерой.

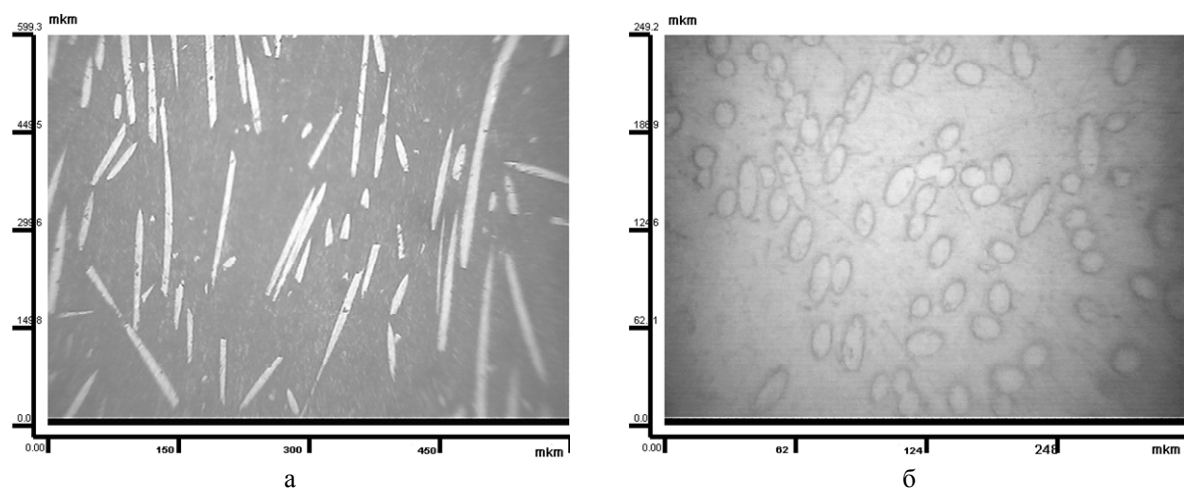


Рис. 1. Микроизображения шлифов, полученные при помощи оптического микроскопа: шлиф в плоскости, совпадающей с направлением волокон (а); шлиф в плоскости, перпендикулярной направлению волокон (б)

Исследования выполнялись при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-204. В статическом режиме использовались коммерческие кремниевые кантилеверы CSC12/15, в динамическом – NSC11/AIBS/50.

Обработка и анализ изображений, полученных при помощи оптического и атомно-силового микроскопов выполнялся при помощи программы nanoImages [3–5].

Эксперимент и обсуждение результатов

АСМ-исследования зон поверхности образцов, полированных в плоскости, совпадающей с направлением волокон, позволяют выявить выходы цилиндрической поверхности волокна (рис. 2). На рис. 2, а, полученном в статическом режиме сканирования, отражена топография шлифа площадью 27×27 мкм². На изображении видны полимерная матрица, два волокна и торец одного из них. Остальные АСМ-изображения можно разделить на две группы. В первую группу

входят изображения контакта цилиндра волокна с полимерной матрицей вдоль основной оси (рис. 2, b – d). Во вторую группу — контакт торцевой поверхности цилиндра и матрицы (рис. 2, e, f).

На изображении (рис. 2 b), полученном в статическом режиме, отображена топография шлифа площадью $14 \times 14 \text{ мкм}^2$; видны близко расположенные волокна (расстояние 8 мкм, менее диаметра армирующего волокна). Волокна, вдоль боковых поверхностей, окружены зоной отсутствия матрицы (канавкой), возможно возникшей в результате трения при полировке из-за недостаточной адгезии волокна к матрице.

В динамическом режиме получены изображения топографии (рис. 2, в) и фазового контраста (рис. 2, г) площадью $5 \times 5 \text{ мкм}^2$. Максимальные размеры канавки вдоль линии профиля (линия на рис. 2, в): 50 нм глубина и 500 нм ширина. На стекловолокне можно рассмотреть поверхностные трещины. Фазовый контраст позволяет определить границу матрица – наполнитель, однако отсутствие материала в трещине не фиксируется.

В статическом режиме получены изображения топографии (рис. 2, д) и карта сил трения без вычитания вклада топографии (относительные значения изгиба консоли зонда, происходящего при сканировании поверхности — «deflection») (рис. 2, е) площадью $5 \times 5 \text{ мкм}^2$. Для второй группы изображений, при контакте более короткой стороны цилиндра волокна с матрицей, можно ожидать меньших повреждений. Изображения позволили оценить торцевую канавку по размерам: 10 нм глубиной и 150 нм ширины, что значительно меньше, чем получено при измерении топографии изображений первой группы.

На поверхностях шлифов в плоскости, перпендикулярной направлению волокон, получены изображения торцевой поверхности волокна и его кольцевой границы с материалом матрицы (рис. 3). Изображение поверхности площадью $27 \times 27 \text{ мкм}^2$ (рис. 3, а), полученное в статическом режиме сканирования, иллюстрирует взаимное расположение армирующих волокон. На рис. 3, b, полученном в динамическом режиме, показано одно волокно и окружающая его матрица общей площадью $13 \times 13 \text{ мкм}^2$. При этом увеличении видно, что матрица имеет хороший контакт с армирующим волокном и адгезионные связи не разрушены.

Анализ профиля (рис. 3, с) показывает, что при обработке поверхности, обычно, происходит скол волокна, и оно располагается в углублении ($\approx 250 \text{ нм}$), образованном склонами кратера состоящего из материала матрицы.

При работе в статическом режиме были сделаны снимки с большим увеличением у основания склона кратера: топография (рис. 3, е) и deflection (рис. 3, f). Площадь поверхности на изображениях — $5 \times 5 \text{ мкм}^2$. Изображение топографии не позволяет разглядеть интересные детали. На изображении deflection, можно видеть ступеньку, переход от материала волокна к материалу полимера. На рис. 3, d приведена модель движения зонда относительно стенок кратера и стрелкой отмечено расположение регистрируемой ступеньки. Лучшие условия для её регистрации возникают при подъеме, а не при спуске зонда. Её средняя ширина для трёх исследованных кратеров составила 75 нм. Проявление ступеньки на картах сил трения, отображающих изменение физико-механических свойств материала поверхности, и отсутствие их на изображениях топографии, позволяет интерпретировать наличие ступеньки в качестве межфазного слоя полиамид – стекловолокно.

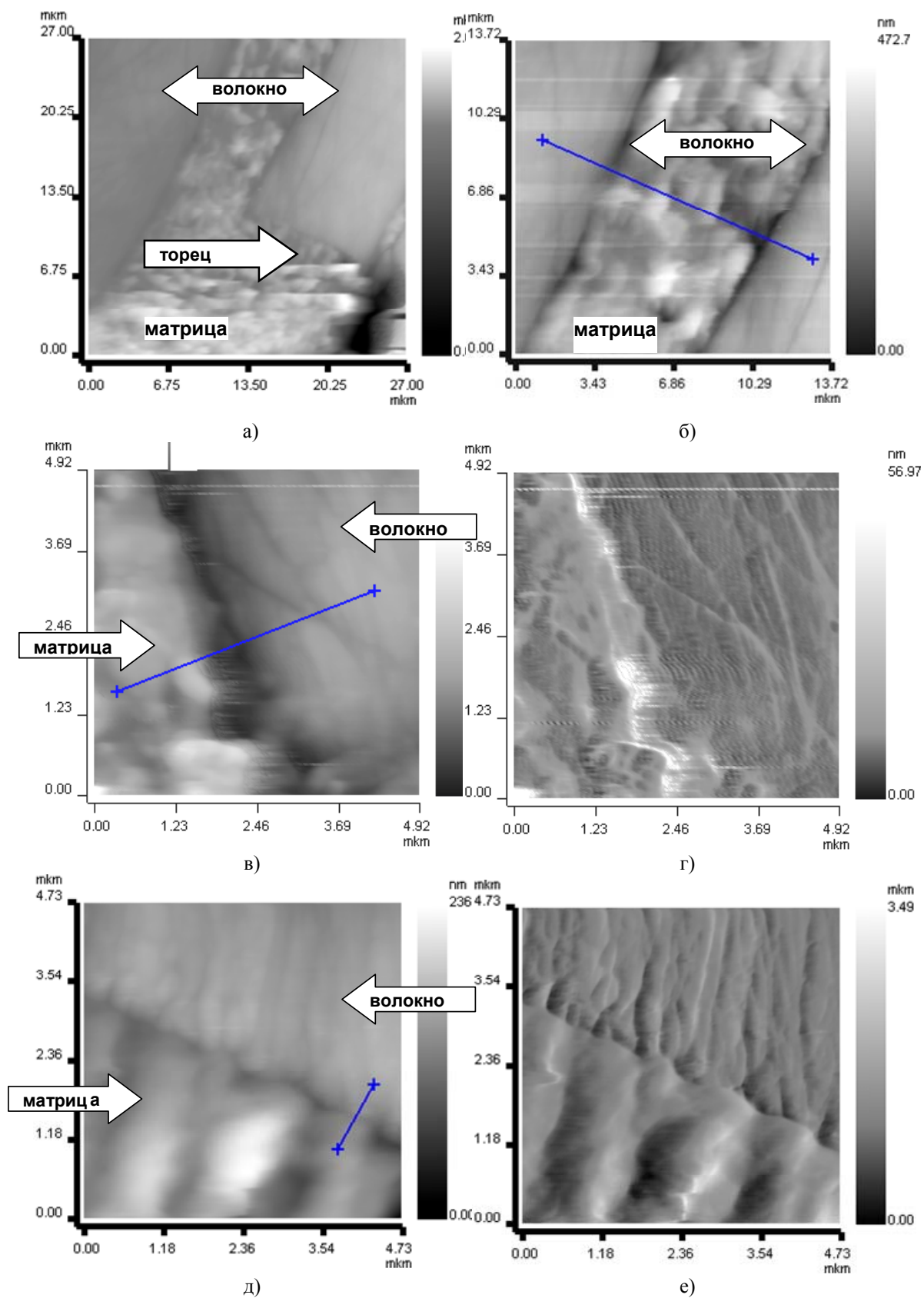


Рис. 2. АСМ-изображения шлифов в плоскости, совпадающей с направлением волокон

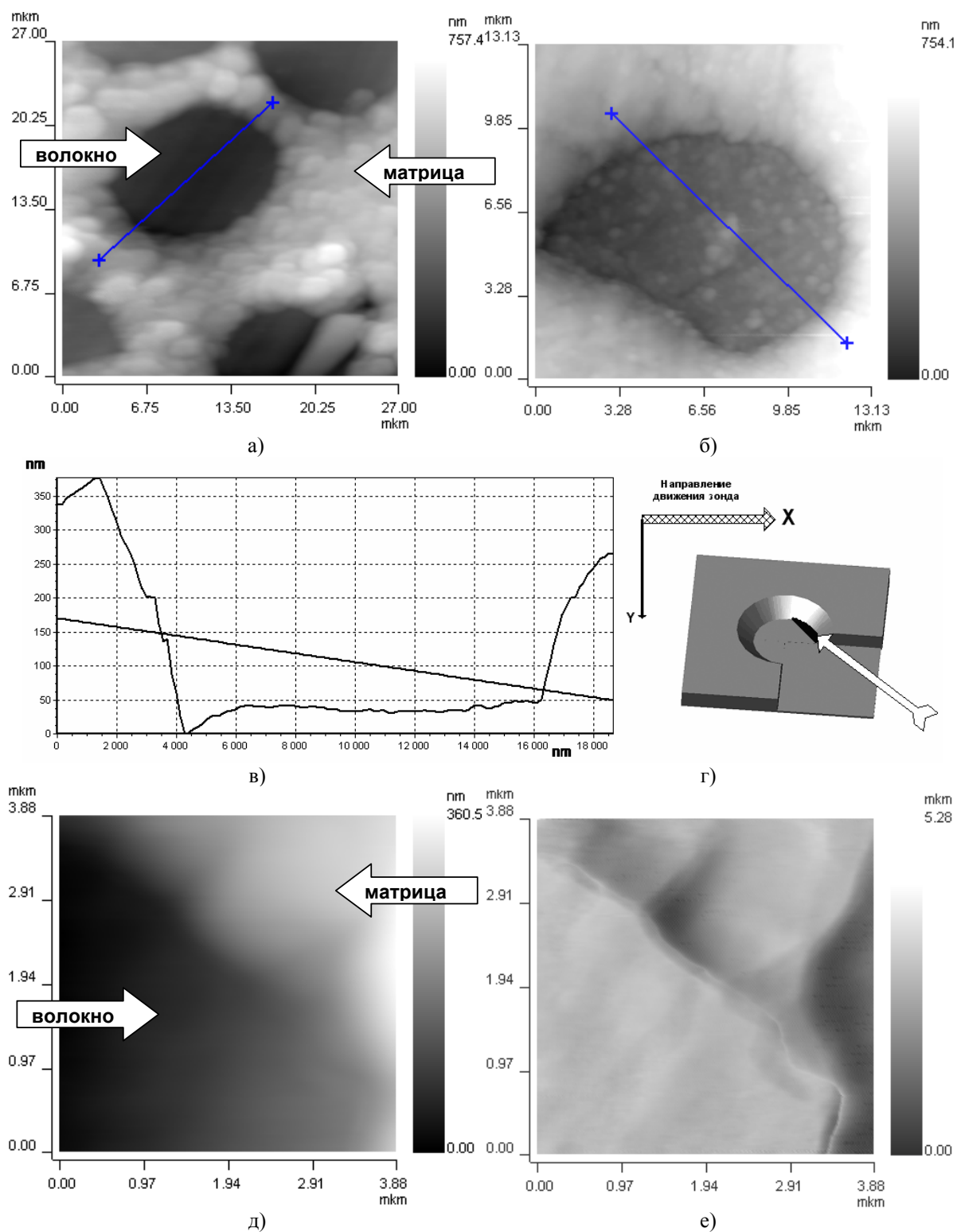


Рис. 3. АСМ-сканирование в плоскости, перпендикулярной направлению волокон: АСМ-изображения (а, б, д, е); профиль (линия на рис 3, б) (в); модель движения зонда (стрелка указывает на ступеньку, зафиксированную на рис 3, е) (г)

Выводы

Проведены исследования морфологии полимерных композитов. При помощи методик зондовой микроскопии изучены полированные ($Ra \approx 200$ нм) шлифы образцов ПА–6–СВ. Выявлены зоны контакта матрицы и наполнителя при различной ориентации волокна относительно плоскости шлифа. Показана возможность возникновения зон нарушений адгезии в системе матрица – армирующий наполнитель вследствие динамических нагрузок на изделие из композита. Вероятность возникновения нарушений адгезии повышается с ростом площади контакта в одном направлении.

На АСМ-изображениях (на карты сил трения – deflection) с расположением армирующих волокон нормально плоскости шлифа обнаружены изображения ступенек с латеральным размером 75 нм, которые можно интерпретировать в качестве межфазной зоны системы полиамид – стекловолокно.

Литература

1. Влияние геометрических размеров стекловолокна на прочность полиамидов / Э. Д. Сукачева, С. М. Бучинская, В. П. Лихота, С. И. Погореленко // Пластические массы. 1990. № 5. С. 29–30.
2. Энциклопедия полимеров / Гл. ред. В. А. Кабанов. М.: Советская Энциклопедия. 1974.
3. Игнатовский М. И. Методы сегментации АСМ- и СТМ-изображений. Распознавание и описание кластерных объектов поверхности в нанодиапазоне // Четвёртый Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ-4). Сб. докл. Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2000. С. 122–126.
4. Свириденко А. И., Чижик С. А., Игнатовский М. И. Микро- и нанотрибология в Беларуси // Proceedings of the Seventh Yugoslav Tribology International Conference «YUTRIB'01». Belgrad: Yugoslavia, 2001. Pp. 1–18.
5. Игнатовский М. И. Сегментация и описание структур на микроскопических изображениях технических поверхностей // Тез. докл. науч. –промышл. междунар. конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях», Славское 24–28 февраля 2003 г. Киев: УИЦ «Наука, техника, технология», 2003. С. 157.