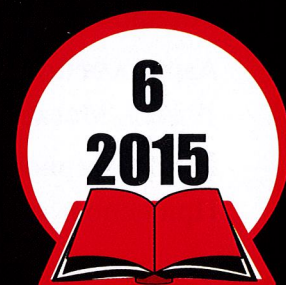
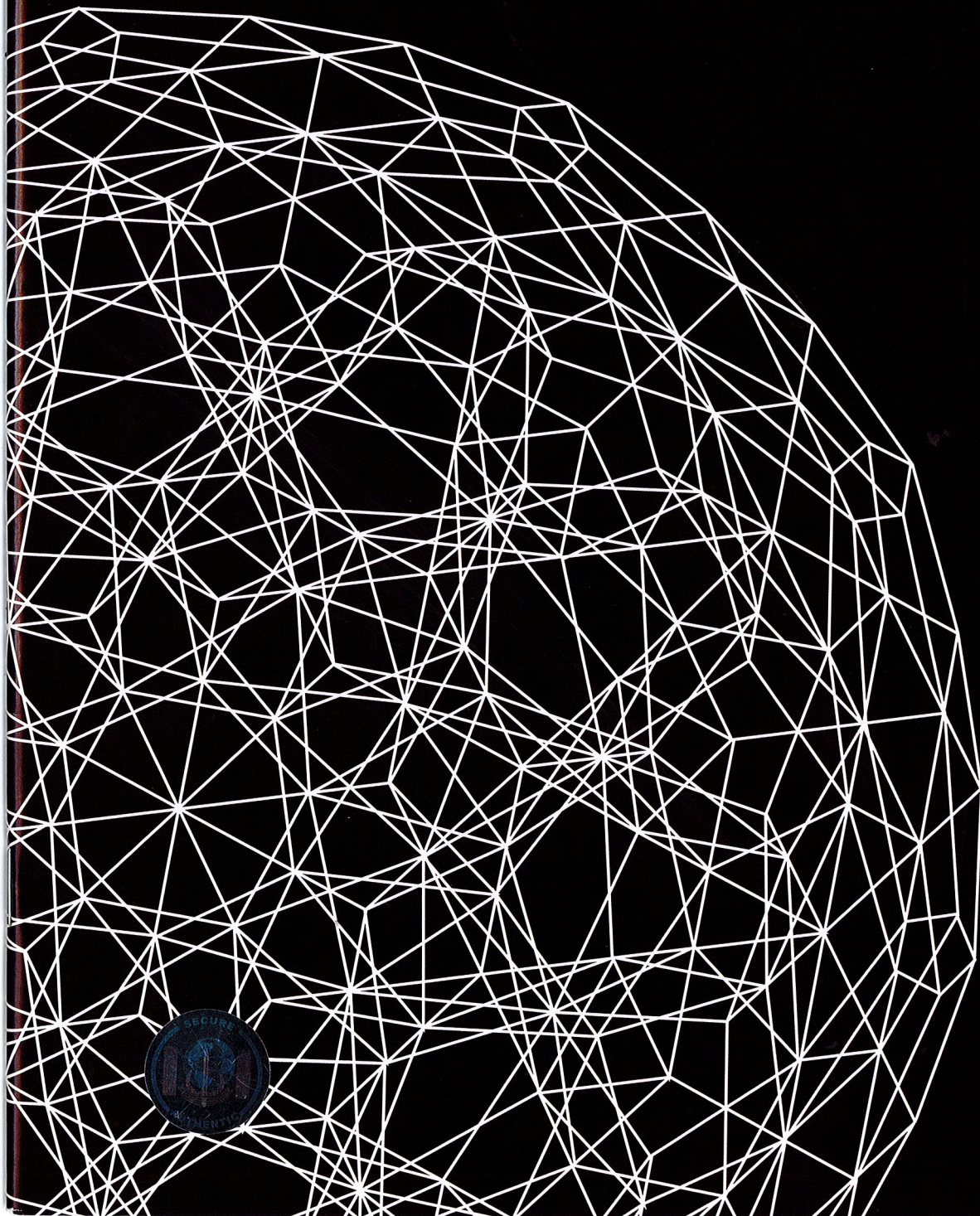


ежемесячный научно-технический и производственный журнал

ВСЕ МАТЕРИАЛЫ

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СПРАВОЧНИК



УДК 678.6

Исследование микроструктуры аппретированных стеклянных волокон

В.А. Нелюб

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

E-mail: mail@emtc.ru

Представлены фото микроструктур стеклянных волокон марок PT300-100 и Ortex-560, полученные на электронном микроскопе, и трехмерные изображения их поверхностей, полученные на атомно-силовом микроскопе. Приведена методика оценки характеристик шероховатости стеклянных волокон, выполненная с помощью атомно-силового микроскопа модели NT-MDTNTEGRA Spectra. Приведены экспериментальные характеристики следующих показателей шероховатости: среднеарифметическое отклонение профиля, высота неровностей профиля по десяти точкам, наибольшая и наименьшая высоты профиля. Показано, что характеристики шероховатости в существенной степени зависят от площади сканируемой поверхности, и чем она больше, тем выше все измеряемые характеристики.

Ключевые слова: стеклянные волокна, аппрет, атомно-силовой микроскоп, шероховатость, микроструктура.

При получении изделий из полимерных композиционных материалов широкое распространение в качестве армирующих наполнителей получили стеклянные волокна, которые обладают хорошей теплостойкостью, стойкостью к длительному химическому и биологическому воздействию, низкой теплопроводностью и высокой прочностью (предел прочности при сжатии составляет 3500 МПа и более) [1–3]. По сравнению с другими типами волокон, стеклянные уступают им по ряду показателей, однако их невысокая стоимость привела к тому, что по объему потребления стеклянные волокна существенно опережают все остальные типы волокнистых наполнителей. Общим недостатком всех стеклянных волокон является высокая хрупкость и низкая стойкость к атмосферной влаге, которые частично могут быть устранены в результате использования аппретов.

Все стеклянные волокна условно можно разделить на два больших класса: волокна общего применения (стекловолокно марки Е) и волокна специального применения, которые, в свою очередь, подразделяются на волокна высокой прочности (S), высокой химической стойкости (C), с высоким модулем упругости (M), щелочестойкие (AR), устойчивые в агрессивных средах (ECR) и т.д. [1].

Целью настоящей работы являлось экспериментальное определение характеристик шероховатости аппретированных стеклянных волокон.

В качестве объектов исследования использовались импортные стеклянные волокна марок PT300-100 и Ortex-560 (табл. 1), которые относятся к группе волокон общего применения класса Е и вырабатываются из стеклянных нитей алюмоборосиликатного стекла марки «Е» полотняным переплетением на парафиновой эмульсии. Их отличитель-

ной особенностью является высокая ударная вязкость, удовлетворительная температуростойкость (диапазон рабочих температур — от минус 200 до плюс 550 °С), коррозионная стойкость, антимагнитные свойства, высокие диэлектрические свойства. Эти виды стеклоткани нашли широкое применение для производства стеклопластиков, теплоизоляции трубопроводов и коммуникаций, кровельных материалов, электроизоляционных материалов, фольгированных диэлектриков и т.д. [4–9].

На поверхности исследованных типов стеклянных волокон находится слой аппрета (иногда его также называют замасливателем или активным замасливателем), который выполняет несколько функций: предотвращает механическое повреждение волокна, улучшает смачивание, увеличивает шероховатость и улучшает совместимость связующего и волокна. Все это приводит к повышению адгезионного взаимодействия волокна со связующим и, как следствие этого, повышению прочности композита [9].

В качестве аппретов стеклянных волокон большое распространение получили карбофункциональные кремнийорганические соединения [1], но, как правило, производители

стеклянных волокон не раскрывают составы используемых аппретов (см. табл. 1).

Изменение шероховатости приводит к существенному увеличению площади контакта волокна со связующим, однако, несмотря на очевидное существенное влияние шероховатости на свойства стеклопластиков, в литературе нет публикаций по их количественной оценке.

Экспериментальное исследование характеристик шероховатости проводили на атомно-силовом микроскопе NT-MDTNTEGRA Spectra (табл. 2), позволяющем исследовать оптические свойства образцов за пределом дифракции с использованием методов атомно-силовой микроскопии, сканирующей ближнепольной оптической микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Основной частью прибора является спектральный блок, который состоит из спектрометра, лазера, оптоволоконной системы и системы видеонаблюдения. Используемый атомно-силовой микроскоп обеспечивает точность позиционирования зонда и отсутствие искажений изображения за счет использования в сканере емкостных датчиков с обратной связью. Он совмещает в себе функции

1. Характеристики стеклянных волокон

Характеристики	Марки стеклянных волокон	
	Ortex-560	PT300-100
Поверхностная плотность, г/м ²	560±20	300±5%
Тип замасливателя	Аминосилан	Код 350
Тип стекла	Е	
Тип плетения	Полотняное	
Толщина, мм	0,3 ± 0,06	
Количество нитей на 1 дм, шт.		
основа		25
уток		22
Масса на единицу площади, г/м ²	560	—
Массовая доля влаги, %	—	0,2
Линейная плотность, текс	1200	600
Разрывная нагрузка, Н/50 мм		
основа	6500	4050
уток	5700	4050

2. Характеристики атомно-силового микроскопа NTEGRA Spectra

№	Характеристики	Значения
1	Диапазон сканирования по осям XY, мкм	120
2	Диапазон сканирования по оси Z, мкм	9
3	Максимальное количество точек изображения	1024×1024
4	Условия измерений	Воздух
5	Максимальный размер образца, мм	20×20×10
6	Максимальный вес образца, г	100
7	Температура окружающей среды, °C	20±5
8	Относительная влажность, не более, %	80
9	Рабочее помещение должно быть защищено от механических вибраций и акустических шумов как внутренних, так и внешних	

атомно-силового микроскопа и спектроскопию комбинационного рассеяния, позволяя исследовать поверхности объектов с нанометровым разрешением при работе в воздушной среде.

В основе измерения характеристик шероховатости лежит силовое взаимодействие между зондом (кантилевером) и исследуемой поверхностью, поскольку в процессе сканирования кантилевер изгибается, и именно эту величину изгиба регистрирует оптическая система. Исследуемый образец закрепляется на подвижном основании — сканере, обеспечивающем перемещение образца относительно кантилевера с точностью до нескольких нанометров.

Методика оценки шероховатости углеродных волокон рассмотрена в работе [10]. Ее особенностью является использование полуконтактного режима работы, что обеспечивает регистрацию изменений амплитуды и частоты колебаний кантилевера с точностью до 10 нм. Для металлических поверхностей нормируются значения базовой длины, на которой необходимо измерять эти параметры шероховатости. Для углеродных волокон в работе [10] показано, что при определении шероховатости кантилевер должен перемещаться вдоль оси волокна на базовой длине 10–20 мкм. Для стеклянных волокон таких измерений не проводи-

лось, и их шероховатость, в отличие от углеродных волокон, характеризуются не столько свойствами самого волокна, сколько слоем аппрета, находящегося на его поверхности.

Согласно ГОСТ 2789–73 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики» контролируемые параметрами шероховатости являются: R_a — среднеарифметическое отклонение профиля; R_z — высота неровностей профиля по десяти точкам; R_{\max} — наибольшая высота профиля; R_{\min} — наименьшая высота профиля.

Сканирование поверхностей двух исследуемых типов стеклянных волокон проводилось на двух базовых длинах (5 и 10 мкм), причем на каждой базовой длине сканирование осуществлялось на площадях 25 и 100 мкм² соответственно. Точные значения площадей и все найденные характеристики шероховатости приведены в табл. 3, 4. Такая методика измерений (по площади, а не на длине) позволила оценить шероховатость поверхности по всему периметру волокна. Приведены в таблицах среднестатистические значения характеристик шероховатости получены на основании пяти измерений.

Анализ полученных результатов показывает, что для базовой длины 5 мкм значения среднеарифметического отклонения профиля (R_a) составили для волокон марок

3. Результаты экспериментального определения шероховатости стеклянного волокна РТ300-100

Показатели	Площадь сканирования	
	100 мкм ²	25 мкм ²
Наименьшая высота профиля, R_{\min} , мкм	-0,3979	-0,1862
Наибольшая высота профиля, R_{\max} , мкм	0,4144	0,2972
R_a , мкм	0,0822	0,0489
R_z , мкм	0,1053	0,1147
Коэффициент асимметрии	0,328	0,352
Площадь поверхности, мкм ²	104,802	26,7357

4. Результаты экспериментального определения шероховатости стеклянного волокна Ortex-560

Показатели	Площадь сканирования, мкм ²	
	100	25
Наименьшая высота профиля, R_{\min} , мкм	-0,4772	-0,689
Наибольшая высота профиля, R_{\max} , мкм	0,5031	0,591
R_a , мкм	0,0402	0,114
R_z , мкм	0,0993	0,363
Коэффициент асимметрии	1,08	0,108
Площадь поверхности, мкм ²	106,583	31,8342

РТ300-100 и Ortex-560 0,0822 и 0,04 мкм соответственно. При увеличении базовой длины значения среднеарифметического отклонения профиля для волокна РТ300-100 снизилось практически в два раза и составило 0,0489, тогда как для волокна марки Ortex-560 оно, наоборот, увеличилось практически в три раза и составило 0,114 мкм. Снижение определяемых характеристик шероховатости с увеличением площади, вероятно, связано с низкой дисперсией, тогда как их увеличение, наоборот, свидетельствует о большом разбросе данных.

Высота неровностей профиля по десяти точкам (R_z) для обеих исследуемых марок стеклянных волокон в два раза выше, чем их среднеарифметическое отклонение профиля. Однако с увеличением площади сканирования увеличивается и разница между R_z и R_a , что является косвенным подтверждением того, что площадь сканирования 25 мкм² чрезмерно мала. Для металлов, как правило, величина $R_z \approx (3-5)R_a$.

В качестве характеристик шероховатости поверхности в табл. 3, 4 наряду с ГОСТированными характеристиками R_a и R_z приведены значения коэффициентов асимметрии, которые характеризуют симметричность расположения высот и впадин относительно средней линии. Чем выше коэффициент асимметрии, тем больше отклоняется профиль от средней линии. Пока еще не ясно, как влияет коэффициент асимметрии на процессы смачивания и растекания связующего по поверхности волокна.

С использованием атомно-силового микроскопа получаем трехмерное изображение исследуемых типов стекловолокон для волокна РТ300-100 (рис. 1) и для волокна Ortex-560 (рис. 2). При малой площади сканирования (рис. 1, б и 2, б) поверхность волокон кажется более неровной, однако по своей абсолютной величине высота этих неровностей небольшая. При увеличении площади сканирования (рис. 1, а и 2, а) в исследуемый диапазон могут попасть более крупные ми-

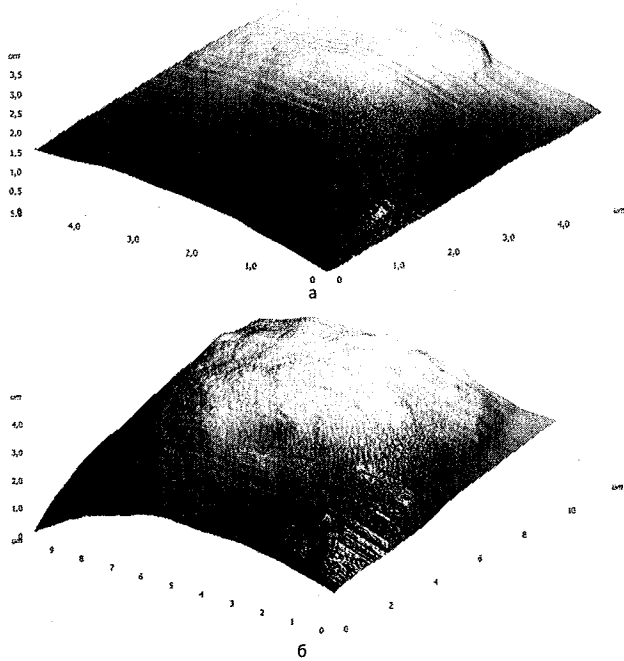


Рис. 1. Трехмерные изображения стекловолокна марки РТ300-100 в зависимости от размеров сканируемой поверхности: а — 10×10 мкм; б — 5×5 мкм

кронеровности, которые могут находиться на границах исследуемой области, что хорошо видно на рис. 2, а.

Так как по своему составу аппреты являются коллоидными системами, то обнаруженные крупные микронеровности на поверхности стеклянных волокон, вероятно, являются агломератами аппрета. Чем их больше, тем более неоднородным по своему химическому составу является слой аппрета на волокне и тем хуже его свойства.

Поверхность элементарных волокон также исследовали на электронном микроскопе Phenom, который позволяет получать изображение поверхности образца с разрешением не менее 50 нм. На поверхности волокна РТ300-100 (рис. 3, а, б) имеются хорошо видимые даже при небольшом увеличении (×480) агломераты аппрета. Для волокна марки Ortex-560 при аналогичном увеличении может показаться, что таких агломератов на поверхности очень немного (рис. 3, в), однако при большем увеличении (×895) они уже становятся хорошо различимыми (рис. 3, г).

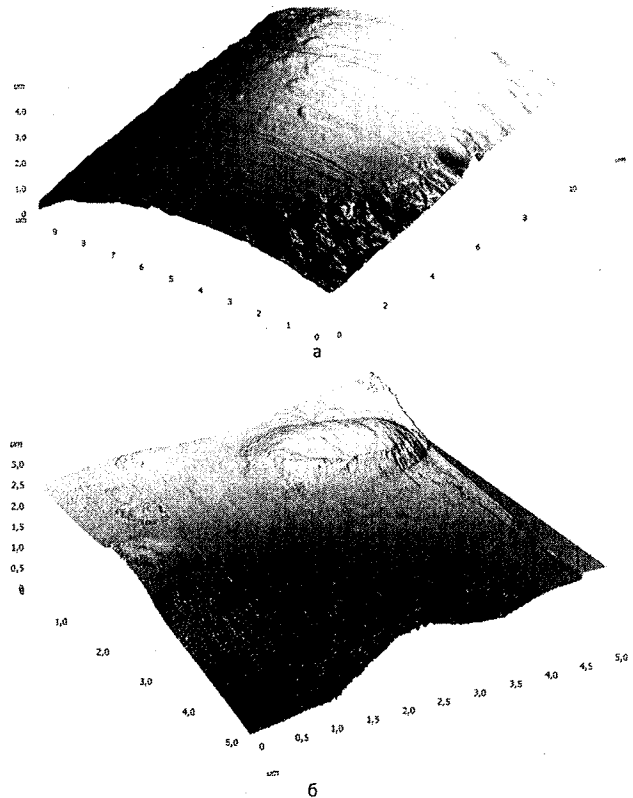


Рис. 2. Трехмерное изображение поверхности волокна Ortex-560 в зависимости от размеров сканируемой поверхности: а — 10×10 мкм; б — 5×5 мкм

Заключение

Разработана экспресс-методика количественной оценки характеристик шероховатости поверхности стеклянных волокон. Преимуществом разработанной методики является высокая точность и малое время определения параметров шероховатости. Для стеклянных волокон с нанесенным слоем аппрета предлагаемая методика также позволяет оценить общее качество нанесенного слоя аппрета, т.е. равномерность его нанесения по периметру волокна.

Изменение площади сканирования приводит к неоднозначному изменению характеристик шероховатости, которые для волокна марки РТ300-100 уменьшаются, а для волокна марки Ortex-560, наоборот, увеличиваются.

Показано, что стеклянные волокна марок РТ300-100 и Ortex-560, относящиеся к од-

ной группе алюмосиликатных стекол общего назначения, характеризуются достаточно шероховатой поверхностью, которая представляет собой слой аппрета, для которого характерно наличие многочисленных агломератов.

Определение характеристики шероховатости, такой как среднеарифметическое отклонение профиля, показало, что по этому параметру волокно марки Ortex-560 имеет большую шероховатость, значение которой составило 0,114 мкм, тогда как для волокна марки РТ300-100 оно равно 0,0489 мкм. Таким образом, волокно марки Ortex-560 является более предпочтительным, поскольку имеет большие показатели шероховатости.

Отдельные результаты работ получены при финансовой поддержке по ГК 02.571.21.0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородулин А.С. Свойства и особенности структур стеклянных волокон, используемых для изготовления стеклопластиков // *Материаловедение*. 2012. № 7. С. 34—37.
2. Нелюб В.А. Новые материалы и технология изготовления деталей из стеклопластиков на основе полиэфирной матрицы // *Материаловедение*. 2012. № 7. С. 30—33.
3. Нелюб В.А., Карасева А.А., Боченкова А.А. Конструкционные стеклопластики на основе полиэфирной матрицы // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. № 7. С. 46—49.
4. Бессонов И.В., Нелюб В.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С. Разработка технологической базы для производства синтетических связующих на основе растительного биовозобновляемого сырья // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2012. № 8. С. 47—48.
5. Terekhina S.M., Malysheva G.V., Bulanov I.M., Tarasova T.V. Investigation of tribological properties of polymer composite materials based on bismaleimide binder // *Polymer Science — Series D*. 2011. 4(2), P. 136—137.

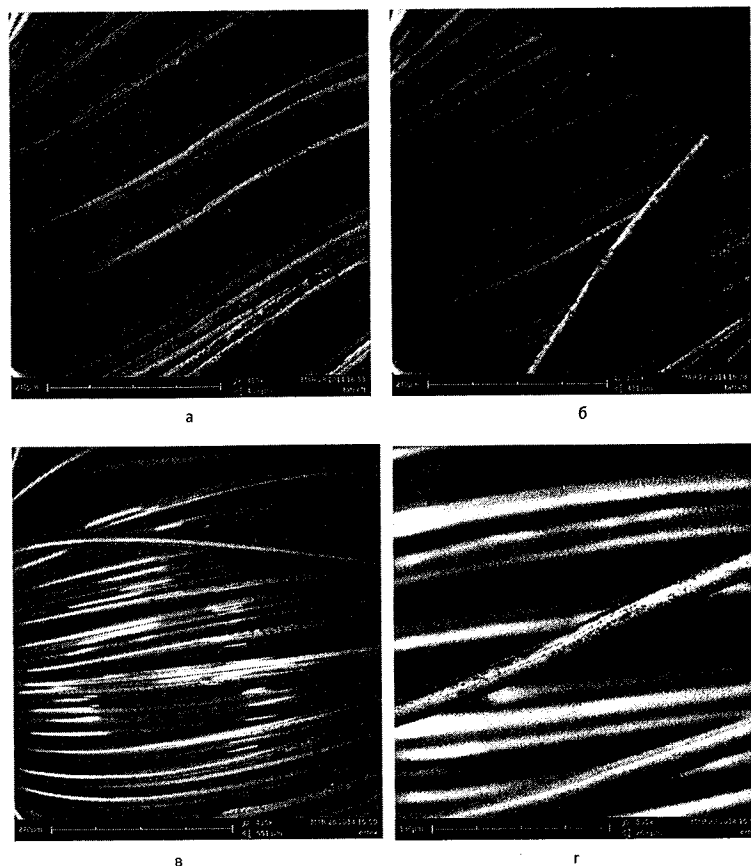


Рис. 3. Микроструктура поверхности волокон РТ300-100 (а, б) и Ortex-560 (в, г)

6. Гузева Т.А. Методы оценки свойств связующих, применяемых при производстве изделий из полимерных композиционных материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2014. № 5. С. 22—24.
7. Александров И.А., Мальшева Г.В., Нелюб В.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С. Механизм разрушения микроуглепластиков на основе эпоксидных связующих // *Энциклопедия инженера-химика*. 2012. № 4. С. 24—30.
8. Malysheva G.V., Akhmetova E.S., Marycheva A.N. Estimation of glass transition temperature of polysulfone-modified epoxy binders // *Glass Physics and Chemistry*. 2014. 40(5). P. 543—548.
9. Nelyub V.A. Characteristics of interfacial layer of polymer composite materials // *Polymer Science — Series D*. 2014. Vol. 7. № 4. P. 310—312.
10. Нелюб В.А., Александров И.А. Оценка шероховатости поверхности углеродных волокон с помощью атомно-силового микроскопа // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2013. № 4. С. 22—25.