

ISSN 0023-1118

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

www.khimvol.su



2024

УДК 676.1.054.1

СПОСОБЫ ВИЗУАЛИЗАЦИИ И АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Н.П. Мидуков, В.С. Куров, М.В. Колосова, М.А. Литвинов

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,

В работе представлены результаты исследования микроструктуры волокнистого композиционного материала. Полученный в лаборатории образец многослойного волокнистого материала анализировали с помощью электронной сканирующей и оптической микроскопии. Полученные изображения поперечного среза материала обрабатывали с помощью программы ImageJ. Площади срезов волокнистого материала, полученные в графической программе, были определены после графической обработки. В результате показана возможность использования оптической микроскопии, которая может с достаточной точностью выделить и оценить области среза волокон. Электронная микроскопия позволяет получить более контрастные изображения, что облегчает графическую обработку, но при этом сканирующие электронные микроскопы не всегда доступны небольшим промышленным производителям бумаги и картона.

Разработка новых методов оценки волокнистых композиционных материалов, таких как бумага и картон, имеет важное значение из-за ограниченного доступа к лабораториям, оснащенным импортным оборудованием. Использование цифровых технологий может заменить сложное и дорогостоящее оборудование. Визуализация и анализ микроструктуры с помощью современных методов имеет ключевое значение. Анализ изображений микроструктуры с помощью цифровой обработки позволяет оценить такие свойства, как однородность формования, распределение волокон, химикатов, а также пористость материала. Для цифровой обработки необходимы современные графические программы, успешно протестированные в различных условиях. Анализ микроструктуры образцов бумаги и картона может эффективно выявить физические и механические параметры этих волокнистых материалов [1–4].

Микроструктура материала играет важную роль в определении таких характеристик печати, как гладкость поверхности, толщина, масса на единицу площади, плотность и пористость. Флокуляция волокон в бумажной массе может нарушить структурную однородность и постоянство просвета. Микроструктура также влияет на сорбционные характеристики, такие как гидрофобность и впитывание краски на различных основах. Анализ микроструктуры бумаги и картона позволяет выявить изменения в печатных свойствах волокнистых материалов. На качество печати, помимо микроструктуры материала, влия-

ют методы нанесения чернил при струйной, офсетной и лазерной печати [5–12].

Ученые из Университета Граца в Австрии, работая над оценкой пористости и шероховатости бумаги и картона, анализируют микроструктурные характеристики поперечного сечения волокон в композиционных материалах. Они подчеркивают недостатки методов оценки, основанных на воздухопроницаемости [13, 14]

Анализ современного состояния исследований в области микроструктуры бумаги и картона показывает, что разработка новых цифровых методов оценки качества преимущественно предполагает комплексный анализ волокон как на поверхности, так и в их поперечном сечении. Для полноты картины микроструктура волокнистого композиционного материала должна быть рассмотрена не только на поверхности, но и в поперечном срезе. В методе, включающем оценку поперечного сечения ламинированной бумаги, используются высокомолекулярные наполнители из полиакриламида и силиката кальция, а их равномерное распределение оценивается с помощью ножевых инструментов или микротомов [15]. Ограничения связаны с искажениями, вызванными подготовкой микротомов, влияющими на расположение волокон и четкость изображения микроструктуры. Это искажает изображение микроструктуры целлюлозного материала, затрудняя оценку механических свойств и свойств поверхности без комплексного трехмерного изображения. Разнообразие образцов, необходимых для оценки целлюлозных материалов со сложной микроструктурой, приводит к неточной оценке их характеристик.

Существует метод оценки однородности распределения волокон в плоских волокнистых материалах путем мониторинга угловой анизотропии волокон [16]. Он дополняет стандартный метод оценки индекса формования путем измерения коэффициента пропускания света. Авторы оценивают многослойные материалы в целом, пренебрегая однородностью волокон отдельных слоев. Неоднородные области внутри слоев на разной высоте не учитываются, что влияет на точность измерений по мере увеличения толщины материала и ставит под сомнение контроль качества неоднородности распределения волокон в целлюлозном материале.

Упомянутую выше проблему деформации волокон при использовании микротомов решает ионная резка, которая используется для получения поперечного сечения мелованной бумаги на основе целлюлозы [17]. Однако представленные в этой работе результаты не позволили охватить целлюлозные волокна из-за ограниченной глубины разреза 5–10 мкм. Свойства поверхности, такие как пористость и шероховатость, оценивали с помощью ртутной порометрии и метода Паркера соответственно. Эти методы позволяют получить представление о физических и механических характеристиках исключительно покровных слоев, не обладая всесторонним обзором.

Известен метод, включающий ионную резку волокнистых образцов, содержащих целлюлозу с последующей SEM-визуализацией для анализа элементного состава, оценки шероховатости волокон, границ слоев и связи волокон. Он оценивает однородность толщины слоя, плотность расположения волокон, механические свойства, плотность материала, фибрилляцию, пористость и распределение наполнителя. Этот метод обеспечивает комплексную оценку с использованием одного поперечного сечения [18]. Способ позволяет исключить погрешность, связанную с неоднородностью и неопределенностью состава целлюлозосодержащего материала при оценке 3D-микроструктуры.

Оптические методы используются для изучения однородности волокнистых композитов. Метод оценки поверхности бумаги включает определение ее фрактальной размерности, что помогает оценить однородность поверхности. С помощью этого метода измеряют показатели шероховатости (R_a , R_z , R_{max}) путем анализа микропрофилей иглой алмазного детектора, хотя для большей точности он требует сложного сбора данных и большего количества измерений [19].

Контактные методы определения неоднородности бумаги в основном используются в лабораториях из-за сложности обработки данных; оптические системы предпочтительны для онлайн-управления. С помощью оптической системы можно использовать вертикальный световой луч для мониторинга движущейся бумаги в реальном времени, но ее надежность зависит от конфигурации источника света [20]. Другой метод улучшает контроль качества бумаги за счет освещения бумажного полотна снизу, эффективного обнаружения отклонений и дефектов изображений, не оценивая при этом равномерность формирования или конкретные показатели [21].

Существуют способ и устройство для анализа формирования волокнистого материала с определением индекса, который также основан на оптической оценке структуры бумаги. Процедура включает в себя перпендикулярную подачу света снизу, захват изображения камерой, обработку изображения с помощью матрицы на основе интенсивности света и обработку статистических данных с помощью графической программы [22]. Недостаточная точность оценки индекса формирования обусловлена условиями освещенности и ракурсом съемки. Другой метод включает оценку качества бумаги с использованием базы данных для прогнозирования свойств бумаги посредством анализа изображения поверхности [23]. Известна также онлайн-система, позволяющая оценивать оптические свойства бумаги в производстве с помощью стандартов TAPPI, используя стандартные белый и черный цвета и металлическую зеркальную подложку для определения прозрачности [24, 25]. Эта система не оценивает неоднородность оптических свойств и не определяет индекс формования.

Неоднородность поверхности бумаги обычно измеряется с помощью устройства M/K System. Световой луч под углом 40° взаимодействует с образцами бумаги, при этом его отражение или пропускание фиксируются детектором для анализа интенсивности света. Этот метод дает возможность рассчитать неоднородность материала на основе распределения интенсивности отраженного или прошедшего света [26].

Из литературного обзора способов исследования микроструктуры волокнистого композиционного материала можно сделать выводы, что каждый способ обладает рядом преимуществ в определенных условиях. Однако с практической точки зрения можно выделить два основных принципа визуализации: это сканирующая электронная микроскопия и оптичес-

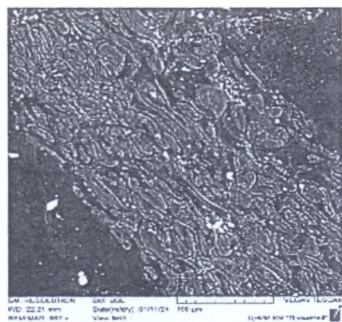


Рис. 1. Визуализация микроструктуры поперечного среза картона с помощью сканирующей электронной микроскопии.

кая. В подавляющем большинстве случаев анализ структуры бумаги производится с помощью специализированных графических программ. Задачей нашей работы является сопоставление способов оптической и электронной систем визуализации с использованием графической обработки полученных изображений и анализом полученных статистических данных с целью оценки микроструктуры волокнистого композиционного материала.

Для получения многослойного композиционного материала использовались волокна макулатуры из гофрокартона. Макулатурная масса подготавливалась в соответствии с международными стандартами. Размол макулатурной массы осуществлялся по стандарту DIN-54360 [27]. Из подготовленной макулатурной массы формовались многослойные отливки на листоотливном аппарате согласно ISO 5269-2 [28]. Визуализация поперечных срезов полученных образцов проводилась с помощью сканирующего электронного микроскопа компании TESCAN MIRA3 LMN (Чешская республика). Характеристики этого микроскопа следующие: электронная колонна (FEG SEM) с источником электронов на основе катода Шоттки; ускоряющее напряжение 200 В – 30 кВ; ток зонда 2 нА – 200 нА; разрешение 1.0 нм (при 30 кВ), увеличение до 1 000 000, детекторы вторичных электронов (SE, In-Beam SE) [29, 30]. Исследование микроструктуры образцов волокнистого материала, отобранного после различных стадий подготовки бумажной массы, осуществлялось путем сканирующей электронной микроскопии в центре коллективного пользования при НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей».

Образцы для исследования были получены в соответствии с международным стандартом с помощью приборов, находящихся в центре коллективного пользования «Биорефайнинг древесины и нанотехнологии» на базе Высшей школы

технологии и энергетики при Санкт-Петербургском государственном технологическом университете промышленных технологий и дизайна

Для оценки равномерности распределения срезов волокон были использованы программы ImageJ и Excel, с помощью которых проведена графическая и статистическая обработка данных [31].

Исследования проводились в рамках гранта «Разработка методов оценки и анализ неоднородности межволоконных связей в 2D/3D гетерогенной среде целлюлозных композиционных материалов».

Результатом исследований является сопоставление изображений поперечного среза картона, полученного с помощью оптической и электронной сканирующей микроскопии.

Электронная сканирующая микроскопия позволяет получить изображения срезов волокон с высоким разрешением (рис.1). Потенциал увеличения резкости СЭМ высокий. Электронная микроскопия дает возможность визуализировать области в несколько нанометров. Однако для оценки качества формования волокнистого композиционного материала необходимо охватить участки размером более 100 мкм, для чего можно адаптировать оптическую микроскопию. Важно, чтобы растровое изображение микроструктуры обладало необходимой контрастностью для дальнейшего анализа областей, которые соответствуют целлюлозному волокнистому материалу. Особую роль в этом занимает подготовка образцов.

Проанализировав серию снимков, полученных с помощью электронной сканирующей микроскопии (рис.1) и оптической микроскопии (рис.2), можно отметить, что для дальнейшей графической обработки более предпочтителен поперечный срез, полученный с помощью СЭМ. Оптическая микроскопия требует детальной и

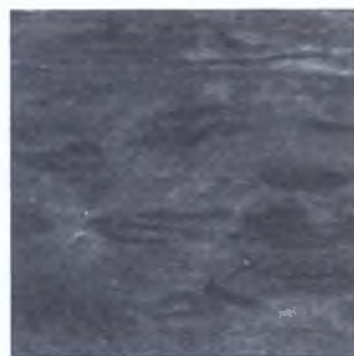


Рис. 2. Визуализация микроструктуры поперечного среза картона с помощью оптической микроскопии.

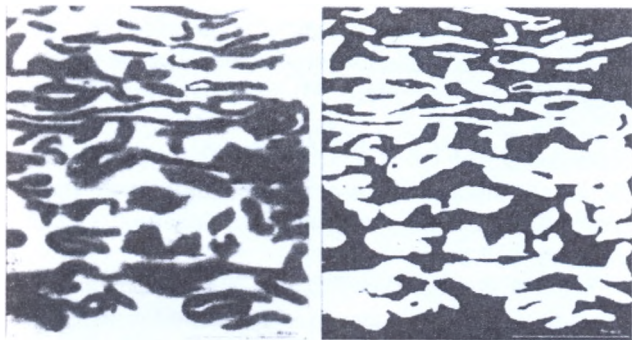


Рис. 3. Графическая обработка изображения поперечного среза, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии.

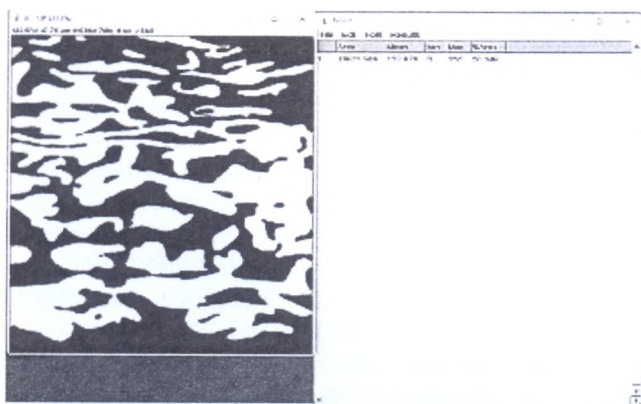


Рис. 4. Анализ площади волокнистого материала.

скрупулезной графической обработки, для чего существуют профессиональные программы, широко используемые в оценке микроструктур, в том числе с открытым исходным кодом.

На рис.3. Показан результат графической обработки изображения поперечного среза волокнистого композиционного материала с помощью программы ImageJ. При автоматической обработке с помощью команды «Threshold», ImageJ позволяет выделить и проанализировать области, которые соответствуют целлюлозному волокнистому материалу, а также оценить их площадь и периметр. На рисунке представлен вариант определения площади области, полученной в программе, которая соответствует площади волокнистого материала

Программа ImageJ позволяет также просчитать площадь выделенных областей среза волокон (рис.4).

— Проанализировав способы визуализации и анализа микроструктуры, заключили, что программа ImageJ таким образом позволяет оценить площадь волокнистой и составляющей материала в картоне, по которой

можно установить его пористость. Пористость будет определяться площадью темной области, заключенной в профиль картона. Учитывая, что плотность целлюлозного материала составляет 1500 кг/м^3 , можно оценить плотность картона, массу его 1 м^2 (зная его толщину). Толщина легко определяется с помощью инструмента «линия». Периметр, который также представлен в расчетах программы, может косвенно характеризовать активность целлюлозного материала.

— По такому же принципу графической обработки изображения поперечного среза, полученного с помощью оптической микроскопии, можно оценить изображения, полученные при помощи СЭМ. Более контрастные изображения позволяют облегчить графическую обработку, но при этом важно отметить, что сканирующая электронная микроскопия дорогая и не доступна для небольших предприятий, в отличие от оптической.

— В защиту оптической микроскопии можно отметить, что она позволяет получить цветное изображение. Кроме того, существует важный момент, связанный с тем, что целлюлозные волокна содержат влагу (равновесное влагосодержание составляет 8-10%), которая удаляется в вакуумной камере при использовании СЭМ. Поэтому структура волокнистого каркаса материала может изменяться, особенно это касается фибрилл, которые связывают близлежащие волокна между собой. При удалении влаги фибриллы могут разрушаться или слипаться с поверхностью волокна.

Совместный научный и научно-технический проект, выполняемый образовательными и научными организациями, расположенными на территориях Санкт-Петербурга и Республики Беларусь, на тему «Разработка методов оценки и анализ неоднородности межволоконных связей в 2D/3D гетерогенной среде целлюлозных композиционных материалов» поддержан Комитетом по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга.

Библиографический список

1. Зильберглейт М.А., Марченко И.В. и др. // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7. № 4. — С. 24-32.
2. Горжанов В.В. // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2008. № 4. — С. 311-314.
3. Зильберглейт М.А., Темрук В.И., Лобан Т.А. // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6. № 3. — С. 29-37.
4. Зильберглейт М.А., Темрук В.И. // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т.3. № 1. — С. 71-74.
5. Dong Y., Wang B., e a. // BioResources. 2020. No. 1(15). — P. 1397-1406.

6. Cheng Y., Zhang H., *e. a.* // BioResources. 2020. No. 4 (15). — P. 9375–9384
7. Hubbe M.A., Venditti R.A., Rojas O. // BioResources. 2007. No 2. — P. 739-788.
8. Rahman El., Saad E., *e. a.* // J. Graphic Eng. a. Design. 2021. No. 2. (12). — P. 9.
9. Tsatsis D.E., Valta K.A., *e. a.* // J. Enviromental Chem. Eng. 2019. No. 7. — P. 10.
10. Bollstrom R., Toivakka M. // 15th Fundamental Research Sumposium. — Cambridge. 2013. — P. 945-969.
11. Huber P., Carrü B., *e. a.* // Nordic Pulp a. Paper Res. J. 2013. — P. 430-438.
12. Vukoje M., Jamnicki S., Rošić M. // Nordic Pulp a. Paper Res. J. 2016. — P. 692-699.
13. Serebrennikova A., Teubler R., *e. a.* // Chemical Eng. Sci. 2024. No. 285. — P. 12.
14. Serebrennikova A., Teubler R., *e. a.* // Transport in Porous Media. 2022. No. 1(145). — P. 589-612.
15. Song, S., Yuan, S., *e. a.* // BioResources. 2018. No. 13(3). — P. 6631-6641.
16. Шляхтенко П.Г. и др. Пат. РФ № 2463578. Способ контроля анизотропии углового распределения волокон в структуре плоского волокнистого материала. Оpubл. 10.10.2011. Бюл. № 28. — 12 с.
17. Bollstrom R., Toivakka M. // 15th Fundamental Research Symposium. — Cambridge. September 2013. — P. 945-966.
18. Мидуков Н.П., Куров В.С. и др. Пат. РФ № 2723972. Способ подготовки поперечного среза для контроля параметров целлюлозосодержащего материала. Оpubл. 18.06.2020. Бюл. № 17. — 22 с.
19. Кулак М.И., Медяк Д.М. Пат. ВУ. № 906620070430. Способ определения показателя фрактальной размерности поверхности бумаги. Оpubл. 30.06.2005. — 5 с.
20. Бокельман Г.Г. и др. Пат. РФ № 224 994. Оптическая контролирующая система бумаги. Оpubл. 27.02.2004. Бюл. № 7. 6 с.
21. Трачук А.В. и др. Пат. РФ № 2336932. Способ контроля качества бумажного полотна в процессе его производства и устройство для контроля качества бумажного полотна в процессе его производства. Оpubл. 20.03.2009. Бюл. № 8. — 5 с.
22. Болтон Д.А. и др. Пат. US 4857747. Способ и устройство для анализа формования волокнистого материала с определением индекса формования. Оpubл. 24.02.1989. — 7 с.
23. Бариле Д.Ф. и др. Пат. US № 6301373. Способ определения и контроля качества бумаги с использованием базы данных. Оpubл. 09.10.2001. — 30 с.
24. Лиснайски К. Хьюббе М. и др. Пат. US № 5047652. Система онлайн определения белизны, яркости, флуоресценции и непрозрачности движущегося бумажного полотна. Оpubл. 10.09.1990. — 14 с.
25. Виноградов Е.Л., Тропец В.А. Пат. РФ № 2427823. Способ определения прозрачности плоских светопропускающих запечатываемых материалов. Оpubл. 27.08.2006. Бюл. № 24. — 6 с.
26. Прибор M/K System - M/K Systems Model 1200 Formation Tester (США). URL: <https://mksystems.com/mk-3d-formation-analyzer/> (Дата обращения: 28.02.2024).
27. DIN-54360 Testing of Pulp; Laboratory Beating of Pulp with the Jokro Mill. // German. 1977. — 4 p.
28. ISO 5269-2. Pulps - Preparation of laboratory sheets for physical testing. Part 2. Rapid-Kuthen method // International Organization of Standardization // Geneva. Switzerland. 2004. — 8 p.
29. Куров В.С., Мидуков Н.П., Тихонов Ю.А. Диспергирование бумажной массы и равномерность многослойного картона. — Санкт-Петербург: СПбГУПТД. 2024. — 245 с.
30. Midukov N.P., Kazakov Ya.V., *e. a.* // Fiber Chemistry. 2020. V. 52. No. 1. — P. 51-57.
31. Ferreira T., Rasband W. Image J. User guide. 2012. URL: <http://imagej.nih.gov/ij/docs/guide> (Дата обращения: 28.02.2024).