

Tan Tai Do

- postgraduate, Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, tantaiddo@yahoo.com

Lyudmila Gubanova

- D.Sc., Professor, Associate professor, Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, La7777@mail.ru

УДК 676.22.017; 676.262; 539.211

КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ БУМАГИ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

М.В. Жуков^а

^а Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия, cloudjyk@yandex.ru, zerocomb@bk.ru

Рассматриваются вопросы высокоточного контроля параметров выпускаемой бумажной продукции, а именно, различных видов бумаги и фотобумаги для печати. В рамках данной работы методом атомно-силовой микроскопии проведены исследования необработанной, матовой, глянцевой и ламинированной бумаги. Для исследований использовался учебно-научный сканирующий зондовый микроскоп NanoEducator LE. Проведена визуализация характерной структуры каждого вида исследуемой бумаги, получены гистограммы шероховатости, определена средняя шероховатость перепадов высот для каждого типа бумаги. Наименьшей шероховатостью обладает ламинированная бумага (R_a около 70 нм), шероховатость глянцевой бумаги составляет около 170 нм, шероховатость необработанной бумаги с волокнами целлюлозы – 530–540 нм. Самыми высокими параметрами шероховатости характеризуется матовая бумага (R_a порядка 670–680 нм). Продемонстрировано, что применение сканирующей зондовой микроскопии позволяет проводить экспресс-контроль параметров целлюлозной бумажной продукции, что может быть использовано при ее производстве.

Ключевые слова: бумага, атомно-силовая микроскопия, шероховатость, фотобумага, сканирующий зондовый микроскоп.

STRUCTURE CONTROL FOR DIFFERENT TYPES OF PAPER BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

M. Zhukov^b

^b Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, cloudjyk@yandex.ru, zerocomb@bk.ru

The paper deals with the precision control for the parameters of manufactured paper production, such as various kinds of paper and photo paper for printing. Research of untreated, matte, glossy and laminated paper is conducted by atomic force microscopy by means of educational and scientific scanning probe microscope NanoEducator LE in the framework of this paper. Visualization of characteristic structure for each type of studied paper was conducted, histogram of roughness was obtained, and average roughness of height differences was defined. A laminated paper has got the lowest roughness (R_a of about 70 nm) and glossy paper has got R_a of about 170 nm; roughness of untreated paper with cellulose fibers is about 530-540 nm, and matte paper has got the highest roughness parameters (R_a about 670-680 nm). Scanning probe microscopy application for parameters monitoring of cellulosic paper production is shown to give the possibility of such microscopy type application in the production of paper products and high-precision control of its parameters.

Keywords: paper, atomic force microscopy, roughness, photo paper, scanning probe microscope.

Введение

Вопросы высокоточного контроля параметров выпускаемой бумажной продукции имеют все возрастающее значение, особенно при изготовлении бумаги и фотобумаги для печати, бумаги для денежных знаков. Структура и свойства этой продукции напрямую влияют на качество печатных документов, отображение мелких особенностей изображений. Многие компании-производители проводят контроль выпускаемой бумажной продукции методами сканирующей электронной микроскопии [1, 2] и конфокальной оптической микроскопии [3–5]. Наиболее актуальными в последнее время являются исследования, направленные на высокоточное отображение параметров бумаги в нанометровом диапазоне методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) [6, 7], визуализацию ее структуры [8, 9], изучение показателей шероховатости и адгезии [10]. Особое значение приобретают работы по неразрушающему исследованию манускриптов, пергаментов и древней бумаги, сохранившейся до наших дней [11, 12], для чего также используются методы АСМ [13].

При этом перечисленные исследования довольно дорогостоящи и требуют присутствия высококвалифицированного, специально обученного персонала. Предложенный в настоящей работе метод визуализации предполагает использование доступного учебно-исследовательского сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) NanoEducator LE (НТ-СПб, Россия) [14], не требующего для работы на нем специализированной подготовки в области методов силовой зондовой микроскопии. В качестве рабочего зондового датчика в NanoEducator LE используется вольфрамовая игла, которую можно легко изготовить методом электрохимического травления вольфрамовой проволоки [15]. Стоимость вольфрамовой про-

локи существенно ниже кантилеверных зондов, используемых в традиционной зондовой микроскопии, что позволяет существенно снизить стоимость единичного анализа.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности контроля параметров выпускаемой бумажной целлюлозной продукции с помощью метода АСМ с использованием доступного и простого в использовании сканирующего зондового микроскопа NanoEducator LE, подходящего для применения на производстве.

Описание экспериментальной установки

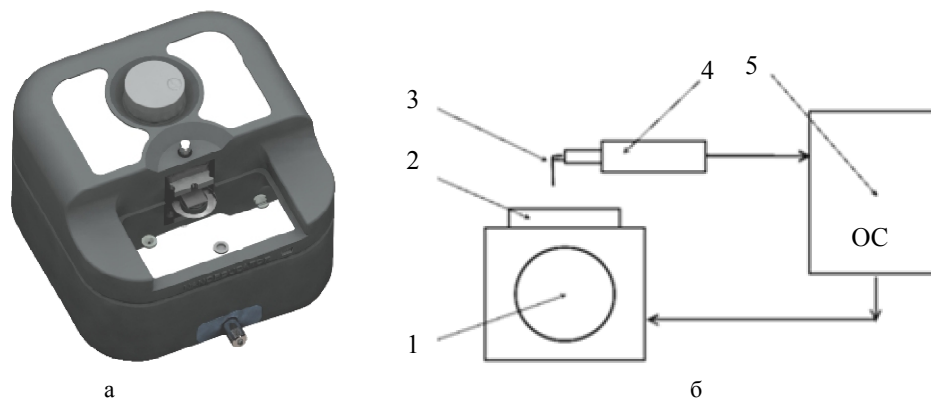


Рис. 1. Внешний вид конструкции прибора NanoEducator LE [14] (а) и принципиальная схема микроскопа (б): 1 – сканер, 2 – образец, 3 – W-зонд, 4 – пьезорезонансный зондовый датчик, 5 – цифровая система обратной связи (ОС)

Для исследования структуры бумаги использовался СЗМ NanoEducator LE (НТ-СПб, Россия) [14], внешний вид которого представлен на рис. 1, а. Прибор позволяет проводить измерения в полуконтактной силовой и туннельной модах. Область взаимодействия зонда и образца контролируется съемным оптическим микроскопом. Основные параметры зондового микроскопа NanoEducator LE приведены в табл. 1. Для неразрушающего контроля поверхности и получения информации о параметрах изучаемой структуры бумаги применялась полуконтактная силовая мода. Данный метод основан на контроле взаимодействия иглы (зонда) с поверхностью изучаемого объекта. В схеме микроскопа имеется сканер, перемещающий образец относительно зонда, система обратной связи, позволяющая контролировать взаимодействие между образцом и зондом на заданном уровне, и система детектирования, позволяющая получать информацию о положении зонда (рис. 1, б). Полученный сигнал обрабатывается специализированным программным обеспечением, представляющим рельеф исследуемой поверхности в виде трехмерного массива точек.

Атомно-силовая микроскопия является методом высокоточного изучения поверхностных свойств объектов различной природы вплоть до атомарного уровня, что позволяет исследовать наноразмерные структуры на поверхности объектов, а также изучать их параметры (шероховатость, силу адгезии, поверхностные заряды и т.д.). Подобным разрешением обладают и другие методы высокоточного анализа поверхности, например, сканирующая электронная микроскопия. При этом данный метод обладает своими недостатками. В частности, исследуемые образцы для сканирующей электронной микроскопии должны быть проводящими (в случае диэлектрических образцов их поверхность покрывается тонкими слоями металлов, что искажает поверхность объекта исследования). С помощью методов сканирующей электронной микроскопии невозможно точное определение профиля высоты, а следовательно, информации о шероховатости поверхности материала.

Сканирование	образцом
Диапазон измерений линейных размеров в плоскости XY , мкм	не менее 70
Диапазон измерений линейных размеров по оси Z , мкм	не менее 10
Среднеквадратичное отклонение (СКО) результатов измерений линейных размеров в плоскости XY и по оси Z	не более 5%
Разрешение в плоскости XY	не более 50 нм
Разрешение по оси Z	не более 1 нм
Нелинейность сканирования в плоскости XY	не более 30 нм

Таблица 1. Основные параметры прибора NanoEducator LE [14]

Предлагаемый в работе метод, реализуемый в приборе NanoEducator LE, позволяет избежать данных затруднений и позволяет проводить экспресс-диагностику наноразмерных особенностей структуры

бумаги и ее параметров, таких как шероховатость поверхности и общий уровень локальных перепадов высот.

Экспериментальные данные

Для исследования структуры и свойств параметров целлюлозной бумажной продукции были отобраны четыре основных вида бумаги: стандартная необработанная печатная бумага с волокнами целлюлозы [16], обработанная матовая, глянцевая и ламинированная фотобумага [17]. Плотность необработанной бумаги составила около 80 г/м², плотность обработанной фотобумаги составила около 230 г/м². Разрешающая способность метода АСМ зависит от размеров кончика зонда, чувствительности пьезокерамики и параметров аппаратуры. При СЗМ-исследованиях параметров бумаги использовался полуконтактный силовой режим СЗМ NanoEducator LE с радиусом закругления вершины *W* зонда около 20–50 нм. На рис. 2, 3 представлены полученные СЗМ-изображения поверхности исследованных видов бумаги. На СЗМ-изображениях светлые области соответствуют более высоким точкам, а темные – более низким точкам относительно среднего уровня, равного половине максимального перепада высот исследуемой области. Следует отметить, что перепад высот достигает максимального значения на необработанной и матовой бумаге и существенно снижается на глянцевой и ламинированной бумаге. На основании приведенных данных были получены гистограммы распределения высот (рис. 4).

Из анализа представленных гистограмм можно сделать вывод, что характерные особенности рельефа (неровности) необработанной бумаги составляют около 1,5–1,9 мкм, на матовой бумаге значения выше и составляют около 2,5–2,7 мкм. На обработанных глянцевой и ламинированной бумаге диапазон наиболее вероятных значений перепадов высот резко снижается и составляет около 1,4–1,6 мкм и 0,2–0,35 мкм соответственно.

Для контроля гладкости поверхности в данной работе проведено СЗМ-исследование поверхности образцов бумаги. С помощью специализированного программного обеспечения обработки СЗМ-изображений для каждого сорта бумаги проведен расчет средней арифметической шероховатости *Ra* [18], основанный на вычислении средних перепадов высот на поверхности заданного размера (табл. 2).

Необработанная бумага	Матовая бумага	Глянцевая бумага	Ламинированная бумага
535	677	173	71

Таблица 2. Значения *Ra* исходных образцов бумаги, нм

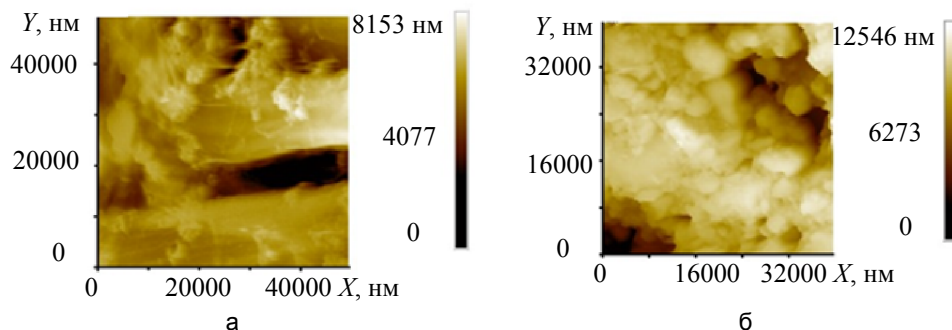


Рис. 2. Характерные АСМ-изображения поверхности необработанной (а) и матовой (б) бумаги

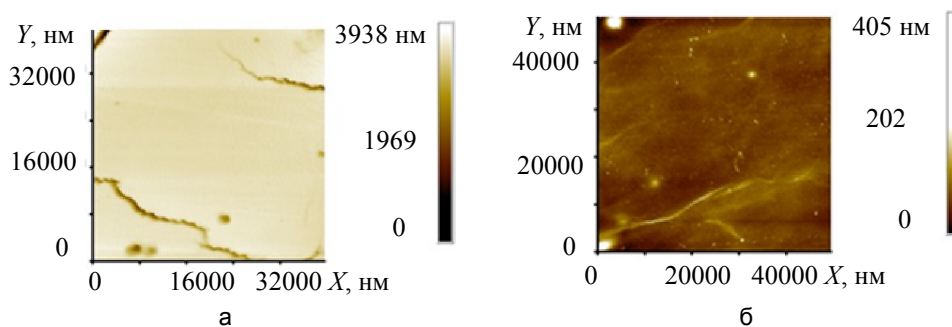


Рис. 3. Характерные АСМ-изображения поверхности глянцевой (а) и ламинированной (б) бумаги

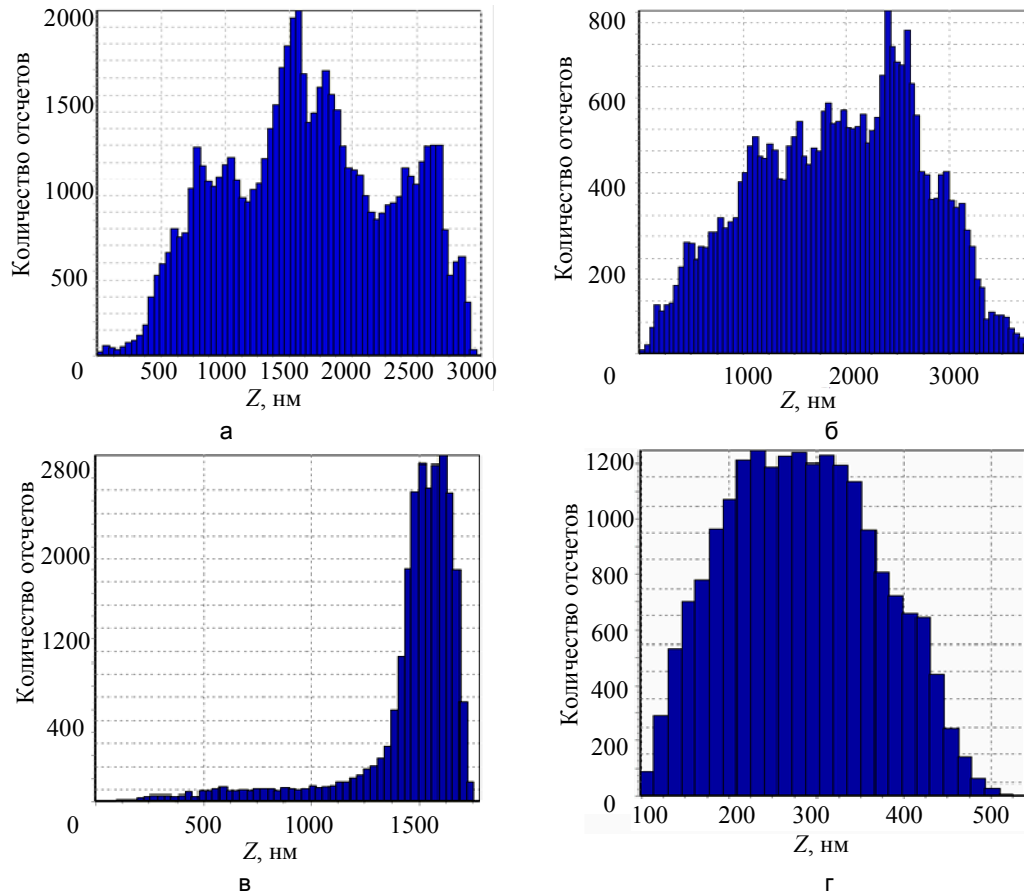


Рис. 4. Гистограммы шероховатости для АСМ-изображений поверхности необработанной (а), матовой (б), глянцевой (в) и ламинированной (г) бумаги

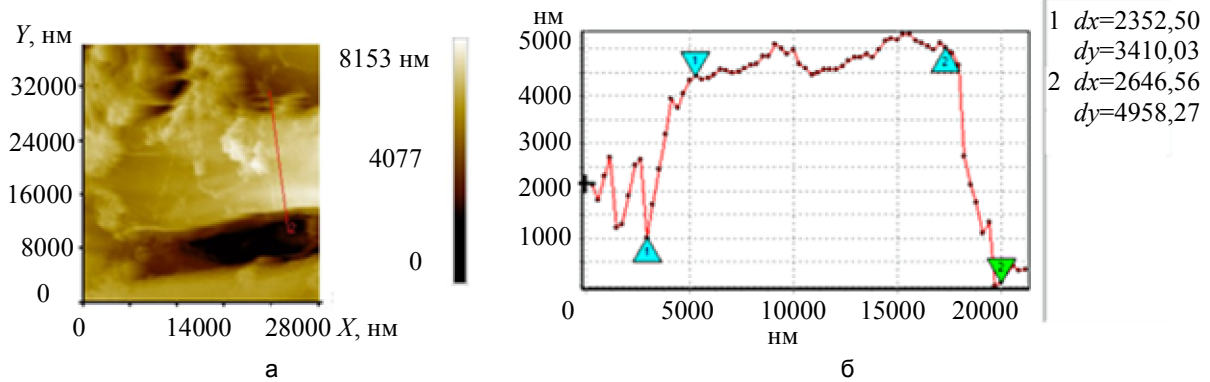


Рис. 5. Характерное АСМ-изображение поверхности необработанной бумаги (а) и сечение одного волокна целлюлозы (б). Метки обозначают крайние положения для измерения приращений по осям x и y

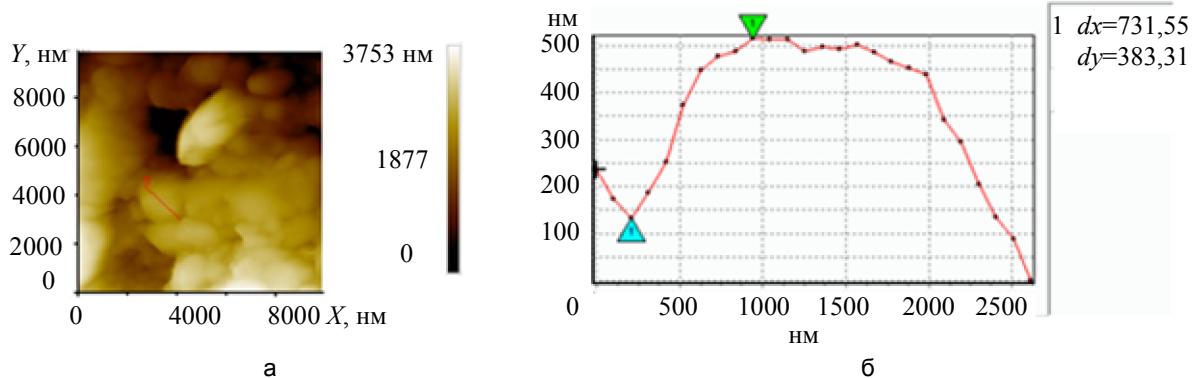


Рис. 6. Характерное АСМ-изображение поверхности матовой бумаги (а) и сечение одного зерна (б)

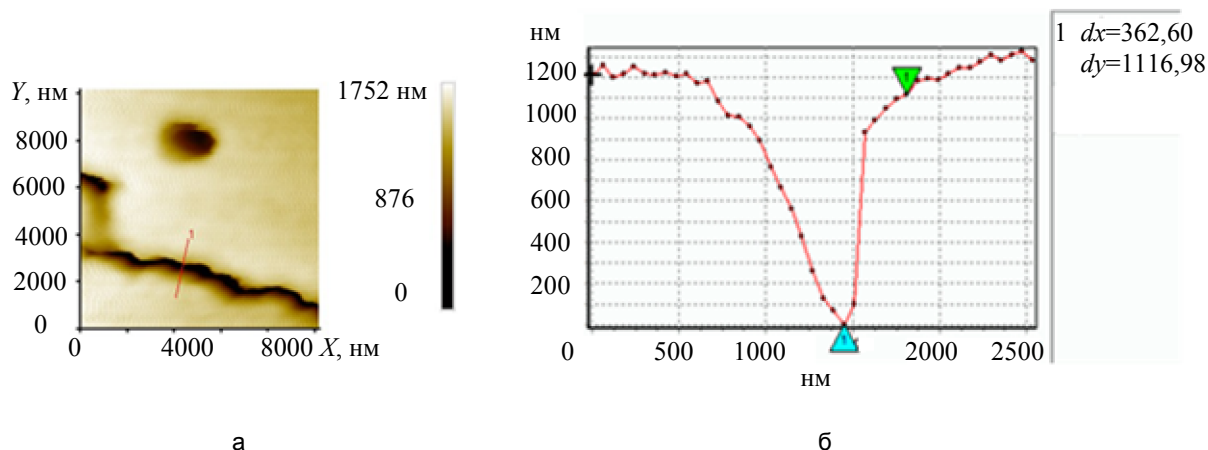


Рис. 7. Характерное АСМ-изображение поверхности глянцевой бумаги (а) и сечение трещины (б)

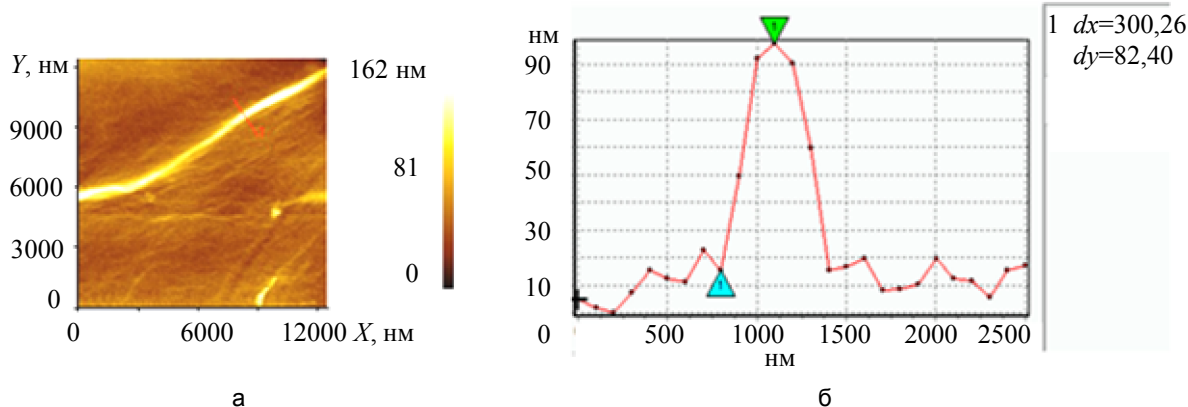


Рис. 8. Характерное АСМ-изображение поверхности ламинированной бумаги (а) и сечение одной микроскладки (б)

Обсуждение результатов

При исследовании необработанной бумаги были выявлены отдельные перекрывающиеся волокна целлюлозы, хаотично расположенные на всей поверхности. Высота волокон составила 3,5–5 мкм, ширина около 12–15 мкм (рис. 5, б). При исследовании матовой бумаги на ее поверхности были выявлены гранулы размером около 2 мкм в диаметре и 400–500 нм в высоту (рис. 6, б). На глянцевой бумаге были отмечены трещины и углубления на поверхности шириной около 1 мкм и глубиной 1–1,2 мкм (рис. 7, б). Поверхность ламинированной бумаги обладает относительно низкой шероховатостью, при этом на ней наблюдаются складки ламинарного покрытия, составляющие в высоту около 80 нм и в ширину около 500 нм (рис. 8, б).

Таким образом, была исследована структура и особенности наноразмерных объектов на поверхности бумаги разного вида, а также получены данные о перепадах высот и общей шероховатости образцов. Метод АСМ позволяет проводить высокоточную диагностику структуры и контроль параметров образцов в наноразмерном масштабе, что невозможно при использовании стандартных методов диагностики поверхности, таких как оптическая микроскопия или использование профилометров. Показана возможность применения доступного и простого в использовании на производстве прибора, позволяющего проводить высокоточный экспресс-контроль параметров, качества и типа выпускаемой бумаги.

Заключение

На основании выполненных исследований показана возможность проведения высокоточной диагностики поверхности наноразмерных структур различных видов бумаги методом атомно-силовой микроскопии. Проведены исследования параметров бумаги различных сортов, измерены основные структурные элементы и поверхностные особенности в нанометровом диапазоне. Проанализированы гистограммы перепадов высот, получены значения средней шероховатости бумаги различного типа.

Выявлено, что наименьшей шероховатостью обладают ламинированная и глянцевая бумага, а более высокими параметрами шероховатости обладают необработанная целлюлозная и матовая бумаги. Показана возможность использования учебно-научного сканирующего зондового микроскопа NanoEducator LE для анализа на производстве получаемых структур бумаги на конечной стадии выпуска продукции (контроль структуры и параметров бумаги).

References

1. *Spisok produktii materialov dlya struinoi pechati Lomond* [List of products materials for ink-jet printing Lomond]. Available at: <http://printer.ucoz.ua/Lomond-2005.pdf> (accessed 05.12.2013).
2. Chinga G. *Structural studies of LWC paper coating layers using SEM and image analysis techniques*. Ph D. Thesis. Norwegian University of Science and Technology Department of Chemical Engineering. February 2002, 122 p. Available at: <http://www.divaportal.org/smash/get/diva2:121743/FULLTEXT01.pdf> (accessed 05.12.2013).
3. Yang D., Parlange J.-Y., Walker L.P., Moran-Mirabal J.M. Investigation of the porous structure of cellulosic substrates through confocal laser scanning microscopy. *Biotechnology and Bioengineering*, 2013, vol. 110, no. 11, pp. 2836–2845.
4. *Witec. Focus innovations. Confocal Raman & AFM Imaging of Paper*. Available at: <http://www.witec.de/assets/Downloads/afm/Paper.pdf> (accessed 05.12.2013).
5. *CD-Laboratory for Surface Chemical and Physical Fundamentals of Paper Strength*. Available at: <https://www.ipz.tugraz.at/index.php/wbPage/wbShow/cd?lang=en> (accessed 05.12.2013).
6. *Shimadzu – AFM Observation of Coated Paper and Printed Surface*. Available at: <http://www.shimadzu.com/an/surface/spm/data/appli/paper.html> (accessed 05.12.2013).
7. Maattanen A., Fors D., Wang S., Valtakari D., Ihalainen P., Peltonen J. Paper-based planar reaction arrays for printed diagnostics. *Sensors and Actuators B*, 2011, vol. 160, no. 1, pp. 1404–1412.
8. *JPK Instruments. Application note. Studying texture of paper with AFM and Upright optical microscopy using the BioMAT Workstation*. Available at: https://www.google.ru/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=7&ved=0CGoQFjAG&url=http%3A%2F%2Fwww.jpk.com%2Findex.download.2cd8ad3d77e6aa0fb7b45cc3b9d0d192&ei=GxSfUtlfGMrd4QTN34HIBA&usq=AFQjCNEUFL_TpQfKNzaYtg2ANUGALZSKFQ&bvm=bv.57155469,d.bGE&cad=rjt (accessed 05.12.2013).
9. Paiva A.T., Sequeira S.M., Evtuguin D.V., Kholkin A.L., Portugal I. Nanoscale Structure of Cellulosic Materials: Challenges and Opportunities for AFM. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*. Eds A. Méndez-Vilas, J. Díaz. Formatex, 2007, vol. 2, pp. 726–733.
10. Persson B.N.J., Ganser C., Schmied F., Teichert C., Schennach R., Gilli E., Hirn U. Adhesion of cellulose fibers in paper. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, vol. 25, no. 4, pp. 045002-1–045002-11. doi: 10.1088/0953-8984/25/4/045002
11. Pinzari F., Pasquariello G., De Mico A. Biodeterioration of Paper: A SEM Study of Fungal Spoilage Reproduced Under Controlled Conditions. *Macromolecular Symposia*, 2006, vol. 238, no. 1, pp. 57–66.
12. Ion R.-M., Doncea S.M., Ion M.-L., Rădițoiu V., Amăriuței V. Surface investigations of old book paper treated with hydroxyapatite nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 285, pt A, pp. 27–32.
13. Piantanida G., Pinzari F., Montanari M., Bicchieri M., Coluzza C. Atomic Force Microscopy Applied to the Study of Whatman Paper Surface Deteriorated by a Cellulolytic Filamentous Fungus. *Macromolecular Symposia*, 2006, vol. 238, no. 1, pp. 92–97.
14. *NT-SPb. Nanoed'yukator LE* [NT-SPb. Nanoeducator]. Available at: <http://nt-spb.dev.ntmdt.ru/device/view/nanoeducator-1-1> (accessed 05.12.2013).
15. Golubok A.O., Pinaev A.L., Feklistov A.A., Chivilikhin S.A. Ob ustoychivosti vol'framovykh zondov pri funktsionirovaniy skaniruyushchego zondovogo mikroskopa v rezhimakh dinamicheskoi silovoi litografii i nanoindentirovaniya [On tungsten probes stability under spm operation in the modes of dynamic force lithography and nanoindentation]. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2011, no. 4 (74), pp. 91–97.
16. *Bumaga dlya printera – Svetocopy Paper* [Printer paper - Paper Svetocopy]. Available at: <http://sveto-copy.ru/> (accessed 05.12.2013).
17. *Materialy dlya struinoi pechati ofisnykh formatov Lomond* [Materials for ink-jet printing office formats Lomond]. Available at: <http://www.lomond.ru/> (accessed 05.12.2013).
18. *ISO 4287:1997. Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters*. 01.04.1997. Geneva, International Organization for Standardization. 35 p.

Жуков Михаил Валерьевич

– инженер, студент, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия, cloudjyk@yandex.ru, zerocomb@bk.ru

Mikhail Zhukov

– engineer, student, Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, cloudjyk@yandex.ru, zerocomb@bk.ru