

УДК 541.64:543.422.6

**ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ОЦЕНКИ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРА К МЕЛКОДИСПЕРСНЫМ
НАПОЛНИТЕЛЯМ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Дородеева Т. В., Григоров Л. Н., Сергеев В. И.

На основании теоретического рассмотрения процессов формирования хрупкого скола в полимерном композиционном материале показано, что с помощью электронной спектроскопии можно оценить прочность адгезионной связи между мелкодисперсным наполнителем и полимерной матрицей. Приведены результаты экспериментов, демонстрирующие возможности предложенного метода.

Одной из существенных проблем, возникающих при создании полимерных композиционных материалов с мелкодисперсными наполнителями, является необходимость оценки величины адгезионного сцепления полимера с наполнителем. Сложность этой задачи обусловлена в первую очередь малыми размерами частиц дисперсного наполнителя, лежащими обычно в диапазоне 10^{-6} – 10^{-4} м [1]. Это не позволяет использовать традиционные методы измерения силы адгезионного сцепления [2, 3], применяемые к образцам достаточно больших размеров. Кроме того, весьма проблематично применение этих методов в тех случаях, когда свойства контактирующих поверхностей, в том числе и адгезия, могут изменяться в ходе технологической обработки (которой подвергается сам материал или его компоненты), такой как измельчение, аппретирование, переработка, формование изделия и др.

В настоящей работе рассматривается возможность применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [4] для сравнительной оценки силы адгезионного сцепления полимеров с частицами мелкодисперсного наполнителя.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) относится к группе методов элементного анализа тонких поверхностных слоев твердых тел, таких, как спектроскопия вторичных ионов и Оже-спектроскопия [5, 6], и позволяет анализировать элементный состав слоя толщиной $\sim 10^{-9}$ м. Хотя в принципе даваемая всеми указанными методами информация почти идентична, РФЭС наиболее подходит для анализа диэлектриков, которыми в большинстве случаев являются полимерные композиционные материалы.

Если образец композиционного материала подвергнуть хрупкому разрушению в условиях, исключающих образование полимерных тяжей (например, расколоть при температуре жидкого азота), и провести анализ поверхности разрушения методом РФЭС, то по интенсивности характерных спектральных линий полимера I_n и наполнителя I_p можно установить, какую часть площади на поверхности разрушения занимают частицы наполнителя. Это экспериментально определяемое соотношение является величиной, которая характеризует адгезию полимера к наполнителю.

На рис. 1 приведены два возможных случая хрупкого разрушения, которые иллюстрируют сделанное выше утверждение. Если прочность адгезионной связи превышает прочность полимерной матрицы, то скол происходит по полимеру, а на поверхность разрушения частицы наполнителя не выходят (рис. 1, a). При этом интенсивность сигнала наполнителя в спектрах РФЭС $I_n=0$, а интенсивность сигнала полимера $I_p=1$.

Если же прочность полимерной матрицы превышает прочность адгезионной связи, то поверхность раскола частично проходит по полимеру,

а частично по границе полимер – наполнитель (рис. 1, б). При этом в спектрах РФЭС присутствуют сигналы как полимера ($I_{\text{п}} < 1$), так и наполнителя ($0 < I_{\text{н}} < 1$), интенсивность которых меньше единицы (за единицу принимаются интенсивности сигналов чистого полимера $I_{\text{п}^0}$ и чистого наполнителя $I_{\text{н}^0}$).

Для количественной оценки прочности адгезионной связи по относительной площади, занимаемой наполнителем на поверхности разрушения, требуется разработка теоретической модели, которая, как нам представляется, должна учитывать форму частиц наполнителя. Разработка такой модели в общем случае является достаточно сложной задачей. Поэтому ограничимся сравнительно простым примером расчета, в котором частицы мелкодисперсного наполнителя аппроксимируются шариками одинакового радиуса R_0 . Будем считать также, что реализуется случай, представленный на рис. 1, б, т. е. прочность полимерной матрицы $\sigma_{\text{п}}$ превышает прочность адгезионной связи полимера с наполнителем σ_a (σ_a и $\sigma_{\text{п}}$ – разрывные напряжения полимерной матрицы и адгезионной связи соответственно).

Рассмотрим динамику отрыва полимера от сферической частицы наполнителя, заключенной в полимерную матрицу (рис. 2, а). Известно, что твердые частицы наполнителя являются концентраторами напряжения. Поэтому при приложении растягивающего усилия к материалу напряжение в первую очередь концентрируется вблизи поверхности шарика, причем в этой области оно может заметно превосходить среднюю величину. Поскольку по условию $\sigma_a < \sigma_{\text{п}}$, то первоначальный отрыв полимера от наполнителя всегда происходит в точке A , где направление внешнего усилия перпендикулярно поверхности сферы. Возникшая в этом месте кольцевая трещина распространяется дальше в меридиональном направлении, причем отслоение полимера от поверхности наполнителя продолжается до тех пор, пока радиальная компонента напряжения $\sigma_r = \sigma_a$, а полная величина напряжения $\sigma = \frac{\sigma_a}{\cos \alpha} < \sigma_{\text{п}}$. Развитие трещины

сопровождается увеличением угла α (рис. 2, а) и, следовательно, ростом σ . В тот момент, когда σ достигает величины $\sigma_{\text{п}}$, отслоение полимера прекращается, поскольку полная величина напряжения в материале не может превысить $\sigma_{\text{п}}$, а при дальнейшем возрастании α радиальная составляющая напряжения, приводящая к отслаиванию, становится меньше σ_a .

Таким образом, по поверхности наполнителя трещина может дойти только до точки B , при этом кольцевая трещина характеризуется радиусом R . Дальнейшее ее развитие происходит уже по полимерной матрице до тех пор, пока трещина не достигнет следующей частицы наполнителя. При сколе образца как целого поверхность разрушения будет иметь вид, изображенный на рис. 2, б.

Условие перехода трещины в точке B с поверхности раздела полимер – наполнитель на полимерную матрицу можно записать в виде $\cos \alpha = \sigma_a / \sigma_{\text{п}}$. Тогда радиус обнажившейся части сферической частицы наполнителя

$$R = R_0 \sin \alpha = R_0 \sqrt{1 - \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{\text{п}}} \right)^2}$$

Измеряемая методом РФЭС интенсивность сигнала наполнителя пропорциональна относительной площади, занимаемой частицами наполнителя на поверхности разрушения. Принимая, что частицы наполнителя расположены в узлах кубической решетки с периодом d , легко найти связь между относительной интенсивностью γ сигнала частиц наполнителя в спектре РФЭС сколотого образца и его механическими и геометрическими параметрами

$$\frac{I_{\text{н}}}{I_{\text{н}^0}} = \gamma = 0,5 \cdot \frac{\pi R^2}{d^2} = \frac{\pi R_0^2 \left[1 - \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{\text{п}}} \right)^2 \right]}{2d^2} \quad (1)$$

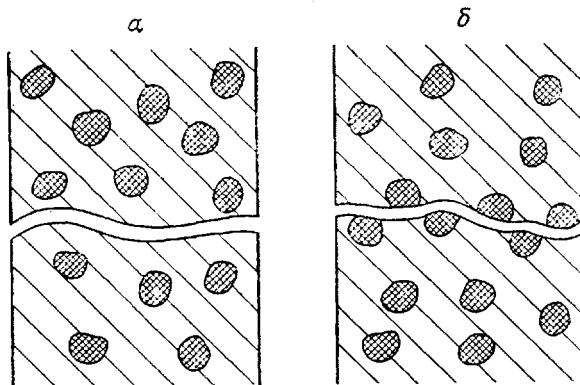


Рис. 1. Два возможных случая хрупкого разрушения наполненного композиционного материала: а – прочность адгезионной связи превышает прочность полимерной матрицы; б – прочность полимерной матрицы превышает прочность адгезионной связи

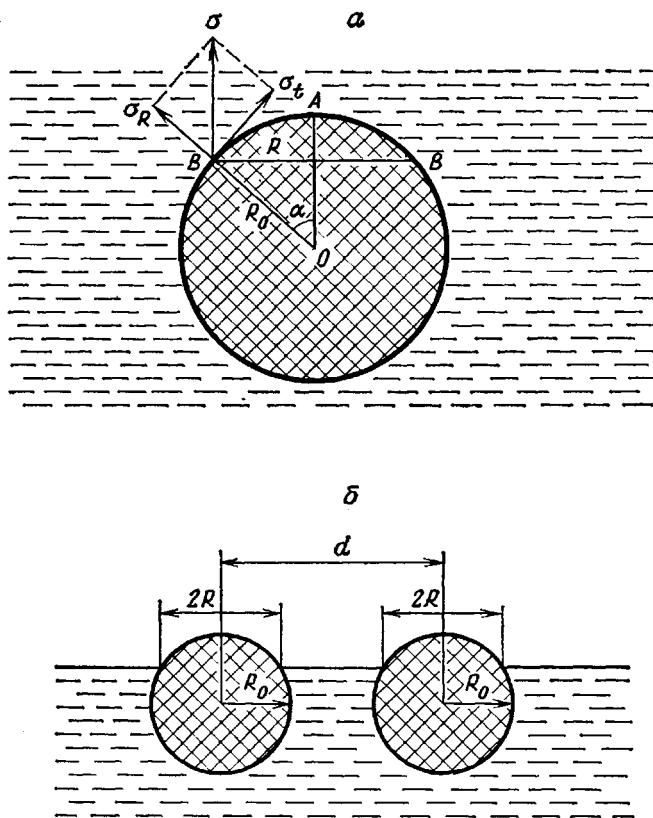


Рис. 2. Схема формирования поверхности разрушения: а – распределение напряжений на поверхности наполнителя в процессе разрушения; б – распределение частиц наполнителя на границе разрушения

Коэффициент 0,5 в формуле (1) учитывает, что в реальной системе в силу идентичности обеих частей расколотого образца только половина частиц наполнителя, попавших в область поверхности разрушения, окажется на одном из сколов (рис. 1, б). Из формулы (1) получим

$$\sigma_a = \sigma_n \sqrt{1 - \frac{2\gamma}{\pi} \left(\frac{d}{R_0} \right)^2}$$

На практике удобнее пользоваться не радиусом частиц наполнителя и средним расстоянием между их центрами, а объемной долей наполнителя в материале β . Для наполнителя сферической формы

$$\beta = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R_0}{d} \right)^3,$$

т. е.

$$\frac{d}{R_0} = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3\beta}},$$

откуда получим окончательное выражение

$$\sigma_a = \sigma_n \sqrt{1 - \frac{2\gamma}{\pi} \left(\frac{4\pi}{3\beta} \right)^{\frac{2}{3}}} \quad (2)$$

Как следует из формулы (2), для оценки σ_a необходимо знать три параметра: объемную долю наполнителя в материале, которая, как правило, известна из условий его приготовления; величину коэффициента γ , которую можно определить методом РФЭС; величину разрывного напряжения полимерной матрицы, измеряемую путем механических испытаний образцов полимера.

Следует подчеркнуть, что формула (2) дает точную количественную оценку силы адгезионного сцепления только при использовании наполнителя сферической формы. Тем не менее можно ожидать, что качественный характер взаимосвязи между перечисленными параметрами не претерпит существенных изменений и при использовании частиц наполнителя иной формы, даже значительно отклоняющейся от сферической. По-видимому, при этом должны несколько измениться значения входящих в формулу (2) числовых коэффициентов.

Для экспериментального исследования применимости предлагаемого метода необходимо иметь набор образцов, заметно отличающихся друг от друга по адгезии полимера к наполнителю и в то же время достаточно близких по остальным свойствам, в первую очередь по своему составу. С этой целью была предпринята попытка воздействовать на адгезионные свойства проникающим излучением. Известно, что радиационная обработка инициирует сшивание в полимерах. Поэтому можно было надеяться, что генерация радиационных дефектов на поверхности раздела полимер — наполнитель также приведет к их химическому сшиванию, что проявится как значительное возрастание адгезионного сцепления.

Однако для того чтобы радиационное воздействие было достаточно эффективным на границе взаимодействия наполнителя и полимера, следует обеспечить условия, в которых сравнительно слабо сказывалась бы экранировка поверхности наполнителя проникающим полимерным слоем. В этом отношении удачным объектом для исследований являются композиции, полученные методом полимеризационного наполнения [7]. Их основная особенность заключается в том, что в результате проведения полимеризации непосредственно на мелкодисперсных частицах наполнителя каждая из них оказывается заключенной в тонкую полимерную оболочку, толщина которой обычно лежит в диапазоне от долей до нескольких десятков микрон, что не составляет заметного препятствия для проникающего излучения.

Исследования проводили на образцах полимерного композиционного материала, полученного жидкофазной полимеризацией этилена на частицах природного алюмосиликата — каолина. Частицы каолина имеют форму мелких чешуй размерами 1–3 мкм. Поскольку содержание ПЭ в композиционном материале составляло 90 об. %, средняя толщина полимерных оболочек в получаемом после полимеризации порошкообразном материале имела порядок 10–20 мкм.

Порошкообразный материал подвергали радиационной обработке облучением потоком быстрых электронов ($E=5$ МэВ), генерируемых линейным ускорителем. Дозу облучения варьировали в диапазоне 1–25 Мрад. После облучения порошки помещали в горячую пресс-форму и методом прессования готовили образцы для определения физико-механических свойств. В качестве контрольных аналогичным образом готовили образцы из ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ, по своим свойствам аналогичного ПЭ в композиции. Испытания образцов на растяжение проводили при помощи разрывной машины «Instron-1185».

Для анализа поверхности разрушения методом РФЭС образцы, не подвергавшиеся механическим испытаниям, охлаждали до 77 К и проводили хрупкий разлом. Такая методика приготовления образцов исключает образование полимерных тяжей, которые могут маскировать выход частиц наполнителя на поверхность разрушения. Анализ суммарной площади частиц каолина, выходящих на поверхность разрушения, проводили с помощью электронного спектрометра ЭС-2401 по интенсивности спектральной линии алюминия.

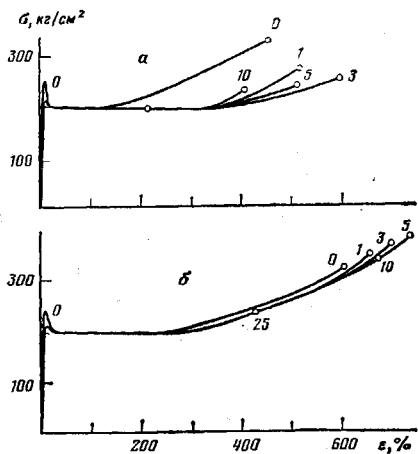


Рис. 3

Рис. 3. Влияние облучения на механические свойства композиции ПЭ – каолин (23 вес.% каолина) (а) и ПЭ (б). Цифры у кривых – доза облучения, Мрад

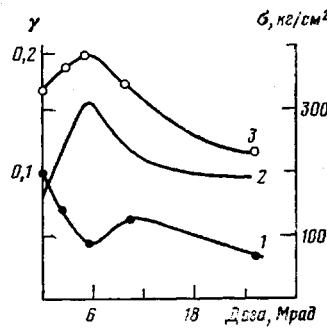


Рис. 4

Рис. 4. Влияние дозы облучения на величину γ (1), прочность адгезионной связи между наполнителем и полимером (2) и прочность полимера (3)

Проведенные исследования показали, что в результате облучения изменяются как физико-механические характеристики композиции в целом, так и свойства образцов из ненаполненного ПЭ. При малых дозах облучения для образцов композиции заметно возрастает относительное удлинение, а прочность на разрыв несколько снижается (рис. 3, а), тогда как при больших дозах снижаются оба эти показателя.

В отличие от композиционного материала для образцов ненаполненного ПЭ облучение малыми дозами приводит не к снижению, а к возрастанию разрывного напряжения (рис. 3, б). В целом же, как видно из рис. 3, и для чистого полимера и для композиционного материала физико-механические характеристики имеют экстремум в области дозы облучения 4–5 Мрад.

Существование качественного различия функций доза облучения – разрывное напряжение для полимера и композиционного материала позволяет предположить, что в результате радиационной обработки изменяется не только прочность полимера, но и характер его взаимодействия с наполнителем, обусловленный адгезионным взаимодействием на границе полимер – неорганическая поверхность. Действительно, возрастание адгезии полимера композиции к неорганической поверхности в результате облучения электронами порошка композиционного материала проявляется уже при формировании образцов. Качественно это выражается в том, что образцы прессованной композиции значительно труднее отделить от деталей пресс-формы, чем необлученной.

Анализ поверхности разрушения образцов композиции методом РФЭС показал, что относительная интенсивность сигнала наполнителя γ на этой поверхности достаточно сложно зависит от дозы облучения. Как видно из рис. 4 (кривая 1), в целом наблюдается явная тенденция к снижению γ при возрастании дозы облучения, однако на этой зависимости имеются два промежуточных экстремума в области доз облучения 5 и 10 Мрад соответственно.

Зависимость прочности адгезионного сцепления полимера с каолином σ_a , рассчитанная по формуле (2), показана на рис. 4 (кривая 2). В расчете принимали, что $\beta=0,1$, а параметры γ и σ_n как функции дозы облучения получены из экспериментальных кривых, представленных на рис. 4. Оказалось, что, несмотря на сложную зависимость γ от дозы, кривая 2 имеет достаточно простой экстремальный характер. При малых дозах облучения прочность адгезионной связи растет значительно быстрее, чем прочность полимера. По-видимому, это обусловлено тем, что радиационный выход дефектов, являющихся местами сшивки и прививки полимерных молекул к наполнителю, на границе полимер — неорганическая поверхность оказывается заметно выше, чем в массе чистого полимера. Тем не менее этот вопрос носит дискуссионный характер и требует дополнительного изучения.

Как видно из рис. 4, при больших дозах σ_a уменьшается, что можно объяснить накоплением в приповерхностном слое дефектов, приводящих к общему снижению прочности. В целом же при больших дозах прочность адгезионной связи стремится к разрывной прочности полимера. Напомним, что выражение (2) получено для случая $\sigma_a < \sigma_n$ и не может применяться, если это условие не выполняется.

Качественные значения прочности адгезионной связи, представленные на рис. 4 (кривая 2), не следует рассматривать как абсолютные. Это обусловлено тем, что зависимость 2 является результатом обработки экспериментальных данных по формуле (2), выведенной для частиц наполнителя простой сферической формы, явно не совпадающей с формой частиц каолина. Скорее следует считать, что обсуждаемая кривая передает качественный характер изменения σ_a как результат радиационной обработки. Для получения более точных значений прочности адгезионной связи следует, как отмечалось выше, усовершенствовать теоретический учет фактора формы частиц наполнителя.

Тем не менее, как показывает проведенное исследование, применение метода РФЭС в совокупности с данными физико-механических испытаний для оценки прочности адгезионного сцепления полимера с мелкодисперсными неорганическими наполнителями весьма перспективно и может оказать существенную помощь в создании новых полимерных композиционных материалов. Совокупность этих двух методов и совместная обработка полученных данных дает информацию, которую невозможно получить применением каждого из указанных методов в отдельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочное пособие/Под ред. Бабаевского П. Г. М.: Химия, 1981. 736 с.
2. Волюцкий С. С. Аутогезия и адгезия полимеров. М.: Ростехиздат, 1960. 244 с.
3. Басин В. Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981. 208 с.
4. Зигбан К. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
5. Черепин В. Т. Ионный зонд. Киев: Наук. думка, 1981. 397 с.
6. Карлсон Т. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
7. Костандов Л. А., Ениколов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшенова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И. А. с. 763379 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1980, № 34, с. 129.

Научно-производственное
объединение «Норпласт»

Поступила в редакцию
8.VII.1983

APPLICATION OF PHOTOELECTRONIC SPECTROSCOPY FOR EVALUATION OF ADHESION OF POLYMER TO FINE-DISPERSED FILLERS OF COMPOSITIONAL MATERIALS

Dorocheva T. V., Grigorov L. N., Sergeev V. I.

Summary

From theoretical description of formation of brittle spal in the polymeric composite the possibility of evaluation of the strength of the adhesion bond between the fine-dispersed filler and polymer matrix with the aid of electronic spectroscopy is shown. The experimental results demonstrating the possibilities of proposed method are presented.