

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ
В ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТАХ.
МЕТОД ОПИСАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Берлин Ал. Ал.,
Журавлев И. Л., Ениколопян Н. С.

Разработан метод количественного описания флуктуаций распределения наполнителя в дисперсно наполненных термопластиках путем анализа микрофотографий низкотемпературных сколов композитов. Предложена математическая модель структурной организации дисперсно наполненной системы. Проанализированы природа флуктуаций в распределении наполнителя и влияние на них объемной доли наполнения и гранулометрического состава наполнителя.

Хорошо известно, что распределение наполнителя в полимерной матрице существенно влияет на реологические и физико-механические характеристики дисперсно наполненного материала [1, 2]. В то же время имеющиеся данные носят в основном качественный либо полукачественный характер [2–5]. В частности, для наполненных высокопластичных термо пластов (ПЭ, ПП) практически отсутствует количественный анализ зависимости структурной организации наполнителя в композите от технологии его получения и влияния структурной организации на вязкоупругие и предельные характеристики наполненного материала. Отсутствие адекватных подходов к описанию взаимного расположения частиц в композите, степени и природы агломерирования наполнителя в термопластичной матрице является одной из причин такой картины.

Традиционные методы, развитые в металлографии и других областях [6, 7], описывают усредненные структурные характеристики гетерогенной системы: объемное содержание дисперсной фазы ϕ , средние расстояния между частицами либо их группами α и ряд других. Однако этих параметров структуры недостаточно. Как и всякая физическая величина, характеризующая равновесное макроскопическое тело, величины ϕ и α флюктуируют в объеме тела около своих средних значений. При этом возникает вопрос о нахождении распределения вероятностей этих отклонений и условий, при которых флюктуации становятся столь значительными, что начинают определять макроскопическое поведение твердого тела. Примеры такого поведения хорошо известны в усиленных каучуках [8, 9] и наполненных проводящими частицами диэлектриках [10].

Решению поставленных вопросов на примере системы ПЭВП – дисперсный наполнитель посвящена данная работа.

В работе использовали ПЭВП марки 20608-012 (показатель текучести расплава 1 г/10 мин, $M=1,3 \cdot 10^5$, плотность 960 кг/м³). Наполнитель представлял собой в исходном состоянии неагрегированные стеклосфера со средним диаметром 35 мкм и плотностью 0,3–0,32 г/см³. Наполненные композиции получали на стандартном технологическом оборудовании и полимеризационным наполнением¹ [11]. Структурный анализ проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе марки JSM-35C (фирмы «Нихон дэнси», Япония). Подготовку образцов к структурному анализу проводили по методике низкотемпературных сколов. На образцы в виде палочек, пластин или пленок произвольно наносили надрез, помещали их в сосуд Дюара с жидким азотом на 5 мин и осуществляли скальвание образца, не вы-

¹ Полимеризационно наполненные образцы были представлены для структурных исследований Г. М. Тарасовой.

нимая его из сосуда. На поверхность скола насыпали слой Au и исследовали на микроскопе. Для каждой композиции результаты анализа усреднялись по 10 случайным сечениям сколов.

Для количественного описания флуктуаций наполнителя введена численная функция, описывающая распределение по размерам и плотности агломератов частиц наполнителя $F(r_0, j)$. Частицы входят в агломерат, если расстояние между их внешними поверхностями меньше или равно некоторой фиксированной величине r_0 , величина j отвечает числу частиц в агломерате. Нормирование функции $F(r_0, j)$ на число проанализированных частиц позволяет получить распределение вероятностей нахождения частицы в агломерате заданной величины и плотности, а нормирование на число агломератов определяет вероятность появления агломерата определенного размера.

Доля частиц, находящихся в агломерированном состоянии, в значительной степени зависит от величины r_0 . В общем случае выбор r_0 зависит от того физического процесса, который анализируется в наполненной системе (разрушение, проводимость, теплопроводность). При изучении влияния флуктуаций в распределении наполнителя на механические характеристики и процесс разрушения дисперсно-наполненного полимера, значение r_0 , по-видимому, должно быть найдено из анализа степени перекрывания полей напряжений между частицами. В настоящее время эта задача для случного распределения частиц в агломератах большой плотности не решена. В работе для наполнений 10–15% использованы решения задачи для двух сфер [12], из которых следует, что сильное перекрывание полей напряжений двух сфер наступает при расстояниях, меньших их радиуса. Это условие послужило критерием вхождения частицы в агломерат, и при последующем анализе величину r_0 полагали равной средневесовому радиусу частиц.

При сильной агломерации наполнителя целесообразно построение функции распределения по максимальным линейным размерам агломератов и приведение ее к единицам средневесового диаметра частиц $F(r_0, L_{\max}/d_{cp})$.

Степень агломерированности частиц в системе характеризовали четырьмя моментами функции распределения по числу частиц в агломератах $F(r_0, j)$, определяемых по формуле

$$M_n = \sum_{j=1}^k F_j j^n / \sum_{j=1}^k F_j j^{n-1},$$

где n – номер момента функции $F(r_0, j)$; F_j – количество агломератов, состоящих из j частиц; k – число частиц в максимальном агломерате (при $j=1$ имеем так называемый вырожденный агломерат).

Первый и второй моменты указанной функции характеризуют среднечисленный и средневесовой размеры агломератов в системе, т. е. среднюю агломерированность системы. В третий и четвертый моменты основной вклад вносит незначительное количество больших по числу частиц или размерам агломератов, формирующих правое «крыло» функции $F(r_0, j)$ и соответствующих максимальным флуктуациям распределения наполнителя в композите. На рис. 1 представлена микрофотография характерного агломерата, наблюдаемого в исследуемых системах.

Для определения усредненных структурных параметров использован линейный метод Розиваля [6]. Типичный вид микрофотографии низкотемпературного скола исследованных композиций показан на рис. 2. Для расчета структурных параметров на микрофотографии проводили параллельные линии. Среднее расстояние между внешними поверхностями частиц наполнителя α и содержание дисперсной фазы A вычисляли по формулами [6, 13]

$$\alpha = Lm(1-A) / \sum_{j=1}^m k_j, \quad A = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^k l_{ij} / Lm,$$

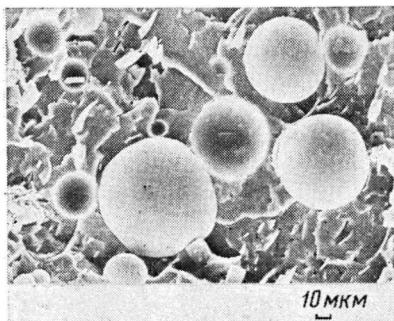


Рис. 1

Рис. 1. Микрофотография типичного агломерата, наблюдаемого на поверхности скола композита ПЭВП со стеклосферами

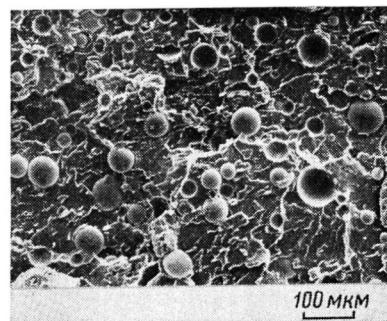


Рис. 2

Рис. 2. Микрофотография низкотемпературного скола композиции ПЭВП со стеклосферами

где L — общая длина линии обследования, постоянная для каждой микрофотографии; m — число линий обследования; l_i — длина линии обследования внутри i -й частицы на j -й линии обследования; k_j — число пересеченных частиц на j -й линии обследования.

Параметр α характеризует среднее расстояние между внешними поверхностями частиц наполнителя. Для оценки флуктуаций распределения наполнителя в плоскости низкотемпературного скола строили гистограммы распределения по расстояниям между внешними поверхностями ближайших частиц α_i на линиях обследования и вычисляли коэффициент вариации по формуле $\gamma = \left[\sum_i (\alpha - \alpha_i)^2 P(\alpha_i) \right]^{0,5} / \alpha$, где $P(\alpha_i)$ — доля отрезков размером α_i от общего числа измеренных отрезков (расстояний) между внешними поверхностями ближайших частиц на линии обследования. Типичный вид гистограммы для композиции ПЭ с 13,5% стеклосфер представлен на рис. 3. Величина γ характеризует степень равномерности распределения наполнителя. Чем меньше величина γ , тем лучше распределен наполнитель в системе.

Важным условием при оценке величин флуктуаций в распределении наполнителя является выбор размера и числа анализируемых микрофотографий, т. е. выбор количества анализируемых частиц, достаточного для адекватного описания структурных параметров распределения наполнителя в системе. Специальное исследование показало, что выборка из 350–400 частиц уже достаточно представительна (при данном плоскостном заполнении) и статистический разброс структурных параметров даже наиболее чувствительных третьего и четвертого моментов не превышает 10%. В общем случае величину представительной выборки следует коррелировать с величиной плоскостного заполнения и значением параметра r_0 . При этом для малых наполнений размер максимального агломерата и число частиц в нем должны быть существенно меньше размера кадра и общего числа анализируемых частиц.

При количественном анализе структурной организации наполнителя в сечениях произвольного скола композита возникает вопрос о взаимосвязи структурных параметров скола с пространственным распределением наполнителя. Можно показать, что при случайном (статистическом) пути трещины скола без преимущественного расположения поверхности скола в дисперсной или непрерывной фазах и однородном их распределении соблюдается геометрический принцип Кавальери – Акера [6, 14]. Суть его заключается в том, что объемное содержание дисперсной фазы соответствует содержанию фазы в плоскости случайног скола (среза) и на линии обследования. Таким образом, обосновав выполнение принципа для конкретной исследуемой системы, можно характеризовать флуктуации

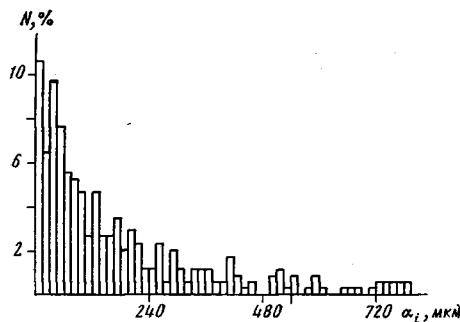


Рис. 3

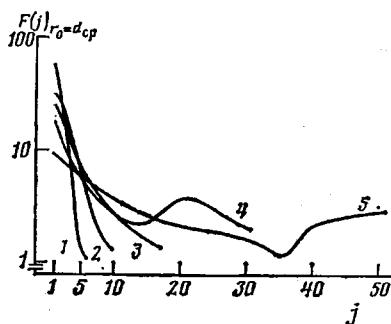


Рис. 4

Рис. 3. Гистограмма распределения расстояний между внешними поверхностями частиц α_i на линиях обследования для композиции с 13,5% стеклосфер

Рис. 4. Зависимость функций распределения частиц по агломератам от плоскости за-полнения $\varphi=0,12$ (1), 0,21 (2), 0,24 (3), 0,29 (4) и 0,32 (5)

плотности распределения наполнителя в объеме композита из количественного анализа структуры в плоскости скола и на линиях обследования. При этом должна быть набрана статистика по числу сечений произвольных сколов композита, так как анализ одного скола не даст достаточно адекватной картины распределения.

Для большинства исследованных систем объемные доли наполнения, вычисленные по линиям обследования и по методу выжигания, совпадали с точностью до 10%, что свидетельствовало о выполнении принципа Каульвери — Акера и применимости методики анализа низкотемпературного скола для оценки распределения наполнителя в объеме термопласта.

Интересной особенностью низкотемпературного скола термопластичных композиций с плохой адгезией на границе раздела фаз явилось то, что трещина скола вследствие образования пор на границе частиц выбирает на поверхность максимальные диаметры частиц наполнителя. Это существенно облегчает оценку расстояний между поверхностями отдельных частиц.

Для оценки степени статистичности распределения наполнителя при различных условиях переработки и выяснения природы наблюдаемых флуктуаций разработана плоская статистическая модель (модель скола) дисперсно наполненной системы. Случайные сколы моделировали на ЭВМ методом Монте-Карло.

В основную прямоугольную ячейку заданных размеров $a \times b$ случайным образом помещается частица. Координаты ее центра x_i и y_i — случайные числа, равномерно распределенные на отрезках $x_i \in [0+r_i, a-r_i]$, $y_i \in [0+r_i, b-r_i]$. Соответственно r_i — случайный радиус из заданной функции распределения по размерам. В случае периодических граничных условий частица помещается в ячейку размером $x_i \in [0, a]$, $y_i \in [0, b]$.

Для каждой последующей частицы с координатами x_j , y_j и радиусом r_j находят расстояние между центрами новой частицы и центрами уже находящихся в ячейке частиц. По оси x это расстояние $PR = |x_1 - x_2|$. При $PR > a/2$ $PR_x = a - PR$, а при $PR < a/2$ $PR_x = PR$. Также вычисляется расстояние по оси y между центрами частиц PR_y . Расстояние между внешними поверхностями (оболочками) двух частиц в случае периодических граничных условий вычисляется по формуле: $l = (PR_x^2 + PR_y^2)^{0.5} - (r_1 + r_2)$, где r_1 и r_2 — радиусы двух сравниваемых частиц.

Если $l \geq 0$, то координаты новой частицы фиксируются (принимаются) и в ячейку помещается следующая частица, выбранная случайно из исходного распределения дисков по размерам. При $l < 0$ считается, что новая частица перекрывается с какой-либо из уже имеющихся и для частицы того же радиуса разыгрываются новые координаты x_k и y_k и все повторяется снова. Повторение возможно до 500 раз. Это связано с тем, что если после перекрытия выбирать случайно частицу нового радиуса, то

Рис. 5. Зависимость моментов функции распределения частиц по агломератам от плоскостного заполнения

Рис. 6. Зависимость структурных параметров математического скола ($\varphi_{пл}=0,1$) от ширины исходного гауссова распределения в сравнении со статистикой с исходным унимодальным (1) и так называемым экспериментальным (2) распределением частиц по размерам

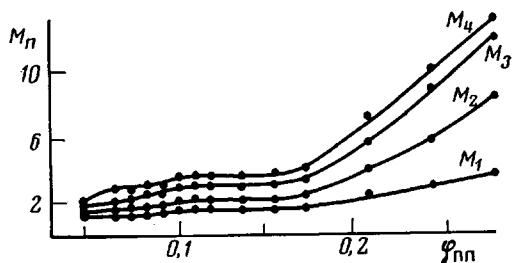


Рис. 5

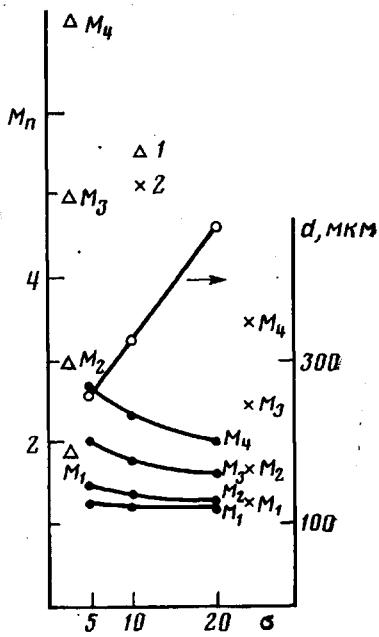


Рис. 6

это (при больших $\varphi_{пл}$) приведет к искажению вида распределения по размерам дисков в ячейке по сравнению с исходным распределением. После фиксирования координат каждой новой частицы вычисляют $\varphi_{пл}$. При достижении заданного $\varphi_{пл}$ «накидывание» прекращается и считается, что математический скол получен.

Отметим, что при высоких наполнениях предложенный способ помешивания частиц на плоскость математического скола не является оптимальным. По-видимому, следует не фиксировать начальные координаты частиц в плоскости, а периодически проводить «утряску» (т. е. случайное смещение частиц из исходных положений). Такой процесс моделирования может оказаться более адекватным при описании структурной организации высоконаполненного материала.

Анализ структурных параметров статистической модели проводили по описанной методике на ЭВМ. При оценке степени статистичности распределения наполнителя в композите в качестве количественного показателя предложена величина отклонения структурных параметров, вычисленных из микрофотографий, от структурных параметров математического скола с тем же числом частиц и с сохранением масштаба с учетом достаточной выборки полного числа анализируемых частиц.

Как уже отмечалось в работе [13], при условии отсутствия исходной агрегированности наполнителя возможен выбор условий смешения, при которых статистическая модель дает хорошее приближение к структурной организации реальной системы. В связи с этим рассмотрим некоторые аспекты влияния таких традиционных параметров, как степень наполнения и гранулометрический состав наполнителя на флуктуации в распределении наполнителя на основе разработанной методики структурного анализа и математической модели композита.

На рис. 4 приведены зависимости функций $F(j)_{r_0=d_{ср}}$, а на рис. 5 моментов M_n от плоскостной степени наполнения $\varphi_{пл}$. Зависимость M_n от $\varphi_{пл}$ в диапазоне наполнений до 10–15% слабая и имеет монотонный характер, т. е. частицы достаточно однородно распределяются в плоскости математического скола. Однако, как видно из рис. 4 и 5, даже при статистическом распределении наполнителя уже при наполнениях $\varphi_{пл}=10–15\%$ в структуре появляются агломераты из 5–6 частиц и при низкой среднечисленной агломерированности наполнителя ($M_1 \approx 1,2$, величина $M_4 \approx 3$).

При увеличении наполнения выше некоторого критического значения Φ_{kp} резко возрастает вероятность появления больших агломератов (рис. 4) и зависимость M_n от Φ_{pl} становится сильной, особенно для M_4 (рис. 5). Интересно также, что в этой области наполнений наряду с конечными агломератами появляется отличная от нуля вероятность образования бесконечного агломерата, по которому можно «пройти» от одной грани исследуемой системы до противоположной. В этом случае, по-видимому, необходимо отдельно оценивать вероятность образования бесконечного агломерата.

В какой-то мере зависимость величины флуктуаций в распределении наполнителя от содержания дисперсной фазы сходна с эффектами переколяции [15], возникающими при анализе электропроводности случайной сетки сопротивлений [16].

Результатом появления в системе достаточно больших агломератов частиц может являться наблюдаемое для реальных термопластичных наполненных систем резкое падение разрывных удлинений и охрупчивание системы при наполнениях выше 10–15% [17] и большой разброс данных вблизи Φ_{kp} .

Возникает вопрос, можно ли уменьшать появляющиеся в статистической системе флуктуации, например, меняя распределение частиц по размерам. Такой модельный эксперимент проведен для исходных размеров, подчиняющихся распределениям Гаусса, Пуассона, бимодальному ($r_1/r_3=3$) и унимодальному ($r_{cp}=17,5$ мкм). Средневесовой радиус частиц наполнителя во всех случаях равен 17,5 мкм, что соответствовало значению r_{cp} для экспериментального распределения.

На рис. 6 приведена зависимость структурных параметров распределения наполнителя в плоскости от величины дисперсии σ распределения Гаусса. Там же даны значения M_n для унимодального и исходного экспериментального распределения частиц по размерам. Наполнения во всех случаях составляли 10%. С увеличением ширины распределения величина флуктуаций (M_n) уменьшается, а средние расстояния между поверхностями частиц увеличиваются. Наиболее неоднородное распределение наполнителя наблюдается для частиц одного размера. Аналогичное уменьшение значений M_n с ростом дисперсии распределения было получено при распределении размеров частиц по Пуассону.

Результат интересен тем, что в исследованных системах наполнения далеки от предельных, составляющих 60–65%, в области которых хорошо известно влияние формы распределения частиц по размерам на предельные упаковки частиц [18]. Однако даже для малых наполнений гранулометрический состав наполнителя может существенно влиять на распределение дисперсной фазы в композите. При этом гауссово распределение по исходным размерам, по-видимому, оптимально для получения наиболее равномерного распределения наполнителя с минимальной величиной флуктуаций плотности.

Аналогичные модельные эксперименты при больших наполнениях показали, что с ростом содержания дисперсной фазы зависимость моментов M_n от формы исходного распределения частиц по размерам становится более сильной, сохраняя отмеченные закономерности. При этом значение

Структурные параметры образцов ПЭВП с 10 об.% стеклосфер, полученных при различных условиях переработки

Композиция	Условия получения композиции	a , мкм	M_1	M_2	M_3	M_4
K1	Однократная экструзия – литье	210(250)	1,6(1,3)	2,6(1,6)	4,7(2,1)	6,8(2,7)
K2	Двукратная экструзия – литье	210(270)	1,5(1,2)	2,2(1,4)	3,4(1,9)	4,7(2,4)
K3	Экструзия – прессование	170(200)	2,1(1,3)	4,7(1,7)	8,3(2,3)	10(3,1)
K4	Полимеризационное наполнение	– (140)	2,7(1,5)	6,7(2,3)	12(4,2)	15(7,0)

Примечание. В скобках приведены структурные параметры статистической модели с тем же числом частиц.

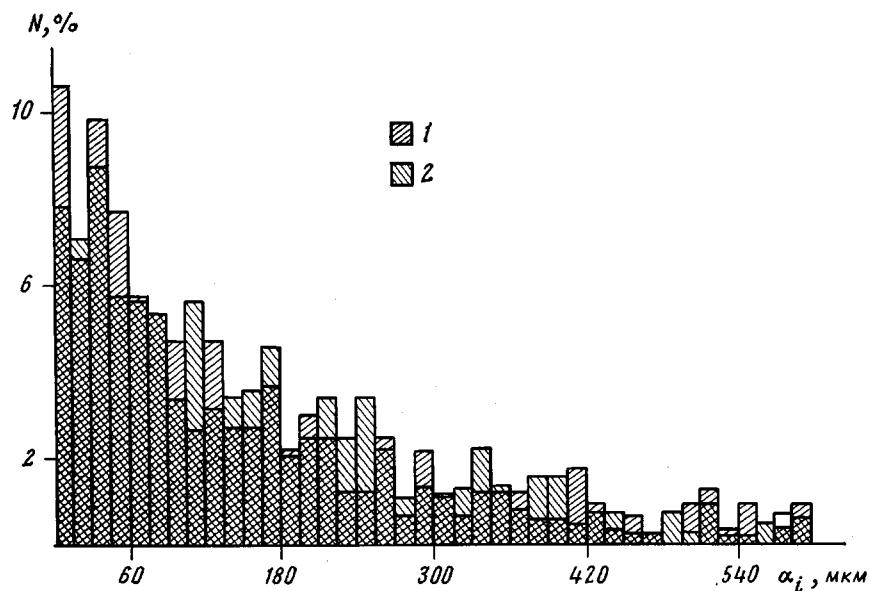


Рис. 7. Гистограммы рассеяния α_i между внешними поверхностями стеклосфер для образцов, полученных одно- (1) или двукратной переработкой (2)

Φ_{kp} , соответствующее появлению бесконечного агломерата, смещается в область больших Φ .

Как уже отмечалось, структурные параметры распределения наполнителя в плоскости характеризуют пространственное распределение наполнителя. Для количественной проверки этого заключения и выяснения особенностей пространственного распределения частиц проведен анализ объемной модели композита [13]. В кубическую ячейку случайно помещали шары с заданным распределением по размерам. Функцию распределения по величине агломератов $F(r_0, j)$ и ее моменты определяли указанным способом.

Все отмеченные закономерности зависимости флюктуаций в распределении наполнителя от содержания дисперсной фазы и гранулометрического состава наполнителя подтвердились при объемном моделировании. Количественные различия в величине моментов M_n функции распределения по размерам агломератов [13] вполне естественны и обусловлены переходом от двумерного к пространственному анализу флюктуаций в распределении наполнителя. Соответственно критические концентрации наполнителя, отвечающие образованию бесконечного агломерата при объемном моделировании, уменьшаются.

В таблице приведены структурные параметры композиций ПЭВП с 10% стеклосфер, полученных экструзией, прессованием и полимеризационным наполнением. Там же даны результаты статистического моделирования. Как следует из полученных данных, при одинаковой средней степени наполнения локальные флюктуации плотности наполнителя существенно зависят от технологической схемы получения образцов композита и для систем К3 и К4 намного превышают статистические. Применение традиционных методов анализа не выявило бы наблюдаемых различий в структурной организации наполнителя. Полученные данные о величине флюктуаций в системе К4 сами по себе очень важны, поскольку ставят как одну из важнейших задач технологии получения полимеризационно-наполненных композитов [11] такую организацию процесса, которая бы исключала агломерацию, особенно на начальных стадиях процесса.

На рис. 7 представлена гистограмма распределения расстояний между поверхностями ближайших частиц для однократной и двукратной переработки на экструдере. Дополнительное смешение приводит к более

равномерному распределению наполнителя, дисперсия распределения расстояний уменьшается, а локальные флуктуации становятся близкими к статистическим (таблица).

Обоснование предлагаемого подхода относится в основном к области малых и средних наполнений (до 20% по объему). При переходе к большим наполнениям критерий выбора r_0 может оказаться недостаточным, так как расстояния между всеми частицами в системе станут порядка r_0 . При этом методика в общем случае применима, однако необходимы дополнительные исследования при выборе r_0 . При больших наполнениях, по-видимому, следует модифицировать подход к математическому моделированию структуры композита и ввести «утряску» в системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нильсен Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
2. Lewis T. B., Nielsen L. E. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 6, p. 1449.
3. Suetsugu Yo., White J. L. J. Appl. Polymer Sci., 1983, v. 28, № 4, p. 1481.
4. Tanaka K. Kobunshi robunshu, 1982, v. 39, № 2, p. 79.
5. Salman S., Klempner D., McGregor F. B. Plast. Engng, 1979, v. 35, № 2, p. 39.
6. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970, с. 376.
7. Underwood E. E. Quantitative stereology. Massachusetts: Addison-Wesley, 1970. 495 р.
8. Payne A. R. Rubber Chem. and Technol., 1966, v. 39, № 2, p. 365.
9. Гуль В. Е., Царский Л. Н., Майзель Н. С., Шенфильд З. З., Журавлев В. С., Щебря Н. Г. Электроопроводящие полимерные материалы. М.: Химия, 1968, с. 248.
10. Gale G. M. Plast. and Rubber Process. and Appl., 1982, v. 2, № 4, p. 347.
11. Ениколопян Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, с. 3.
12. Goodier J. N. Trans. ASME, 1933, B. 55, № 1, S. 39.
13. Товмасян Ю. М., Тополкараев В. А., Кнунянц Н. Н., Ошмян В. Г., Берлин А. А., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 3, с. 649.
14. Leidner J., Woodhams R. T. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 6, p. 1639.
15. Kirkpatrick S. Revs Mod. Phys., 1973, v. 45, № 3, p. 574.
16. Last B., Thouless D. Phys. Rev. Letters, 1971, v. 27, N 25, p. 1719.
17. Friedrich K., Karsch V. A. Fibre Sci. and Technol., 1983, v. 18, N 1, p. 37.
18. Bernal J. D., Mason G. Nature, 1960, v. 188, p. 910.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4.VI.1984

STRUCTURAL ORGANIZATION OF A FILLER IN DISPERSED-FILLED THERMOPLASTS. THE METHOD OF DESCRIPTION AND SIMULATION

Tovmasyan Yu. M., Topolkaraev V. A., Berlin Al. Al., Zhuravlev I. L.,
Yenikolopyan N. S.

Summary

The method of the quantitative description of fluctuations of the filler distribution in dispersed-filled thermoplasts has been worked out using the analysis of microphotographs of the low-temperature spallings of compositions. The mathematical model of structural organization of the dispersed-filled system is proposed. The nature of fluctuations in the filler distribution and the effects of the volume fraction of filling and of the granulometric composition of a filler are analysed.