ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2024, том 66, № 1, с. 69–76

КОМПОЗИТЫ

УДК 541.182:539.2

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ. РОЛЬ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2024 г. Е. А. Павлючкова[a,b;*], А. Я. Малкин[a], Ю. В. Корнев[c], И. Д. Симонов-Емельянов[b]

[a]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук*
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия
[b]*МИРЭА — Российский технологический университет*
(Институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова)
119571 Москва, пр. Вернадского, 86, Россия
[c]*Институт прикладной механики Российской академии наук*
125040 Ленинградский пр., 7, Россия
**e-mail: katyapogarcity@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2024 г.
После доработки 08.02.2024 г.
Принята в печать 22.02.2024 г.

Исследовано пространственное распределение частиц наполнителя и их агломерации в зависимости от концентрации и размера. Наполнителем во всех случаях служили частицы кремнезема. Размер частиц изменялся в широких пределах — от наночастиц до стеклошариков, в связи с чем природа частиц наполнителя была одинаковой. В качестве матрицы для сравнения были выбраны аморфный полимер (полисульфон) и кристаллизующийся полимер (полипропилен). Концентрация наполнителя по сечению образцов была определена визуально и методом электронного химического анализа. Показано, что с увеличением размера частиц возрастает тенденция к перераспределению концентрации таким образом, что пристенная область оказывается обедненной наполнителем. Данный эффект более резко выражен для высоких значений концентрации наполнителя и для кристаллизующегося полимера по сравнению с аморфным.

DOI: 10.31857/S2308112024010078 **EDN:** NKWOPB

ВВЕДЕНИЕ

Понятие о наполненных полимерах несколько тривиально, поскольку чистых полимеров в технологической практике практически не бывает. Полимеры всегда содержат наполнители либо как инертные компоненты, либо как функциональные. В первом случае основная задача наполнителя состоит в снижении стоимости без потери качества материала. Во втором случае введение наполнителя позволяет решить те или иные функциональные задачи: повысить прочность или гибкость материала, создать непрерывную структуру, повышающую электропроводность или теплостойкость изделия, сформировать необходимую окраску или способствовать решению экологических проблем путем ускорения разложения полимера в окружающей среде и т.д.

Влияние наполнителя на свойства полимерной композиции зависит от многих факторов – не только от технологии переработки, но и от таких деталей, как размер частиц наполнителя и его распределения в объеме полимерной матрицы. В настоящее время опубликованы многочисленные общие обзоры, в которых рассматривается влияние наполнителей различного типа на свойства полимерных композитов (например, [1–4]), так же как и обзоры, посвященные основным классам наполнителей, таким как стекло, металлы, кремнезем, технический углерод [5–8]. Поэтому целесообразно сконцентрировать внимание на более узких вопросах — роли размеров частиц наполнителя, что и стало целью данной работы.

Влияние размеров частиц наполнителя определяется межфазными взаимодействиями, которые зависят от полной поверхности диспергированных частиц. Как известно, с уменьшением размера частиц активная площадь поверхности возрастает, способствуя усилению межфазного взаимодействия [9]. Влияние размера частиц на свойства полимерных композитов рассматривалось во многих публикациях [10–12], только

какие-либо простые зависимости в этом отношении не были установлены. Например, для частиц нанометровых размеров модуль упругости линейно зависит от размера частиц наполнителя, в то время как для частиц микронных размеров модуль упругости лишь незначительно зависит от их размера [13].

Между тем, если вопрос о роли размеров диспергированных частиц активно обсуждается в научной литературе, то гораздо меньше внимания уделяется проблеме однородности распределения частиц в объеме или в сечениях образцов, полученных в результате переработки полимеров. Однако известно, что сдвиговое течение может приводить к различным структурным трансформациям в коллоидных и полимерных материалах [14], что в свою очередь определяет свойства изделий [15].

Таким образом, обозначение сформулированных выше проблем привело к постановке задач настоящей работы. Необходимо было изучить распределение частиц наполнителя после сдвигового течения, изменяя не только их размер, но и скорость течения. Чтобы исключить возможность влияния природы частиц, исследования были проведены на частицах трех типов, изготовленных из одного и того же материала — оксида кремния, при этом размер частиц и их концентрация варьировались в приготовляемых композициях. Также рассмотрены полимерные матрицы двух типов — кристаллизующаяся и аморфная.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композитов использовали полимерные матрицы двух типов — кристаллизующийся полипропилен и аморфный полисульфон. Это позволяло выяснить, может ли образование структуры самой матрицы (кристаллизация ПП) влиять на распределение наполнителя в композиции. Образец ПП марки “01030 Бален” получали на предприятии “Уфаоргсинтез” (Россия).

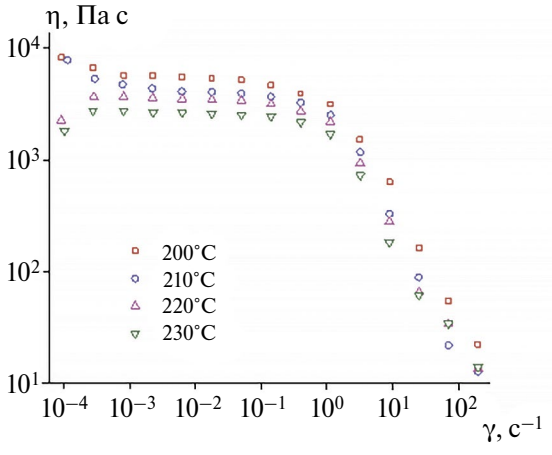
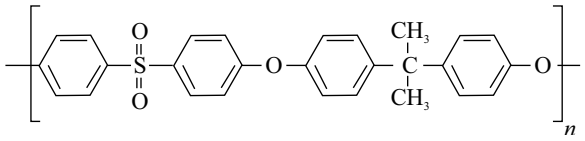


Рис. 1. Кривые течения образца ПП, использованного для получения композиций, при $T = 200$ (*1*), 210 (*2*), 220 (*3*) и 230°C (*4*). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Согласно данным ДТА (DSC 2920, TA Instruments, скорость сканирования 5°C/мин) температура плавления ПП составляла 170°C. Кривые течения расплава ПП показаны на рис. 1.

Аморфный полисульфон — коммерческий продукт, выпускаемый Научно-производственным объединением “Пластмассы” (Москва) под маркой “ПСф-150”. Химическую структуру этого полимера контролировали методом ИК-фурье-спектроскопии “Bruker” (Германия). Спектральные данные подтвердили приведенную ниже молекулярную структуру полисульфона:



Молекулярные характеристики использованного образца получали методом жидкостной хроматографии высокого давления на приборе “LabAlliance Series 1500 Constant Flow Pump” (“Scientific Systems”, США) с детектором “Refractive Index Detector 2142” (“LKB”, Швеция): $M_n = 32 \times 10^3$, $M_w = 56 \times 10^3$, $Đ = 1.73$. Температуру стеклования T_g аморфного полисульфона устанавливали методом ДСК на приборе “DMA/SDTA861e” (“Metler Toledo”, Швейцария) при скорости повышения температуры 3°C/мин; значение $T_g = 190–192$°C.

Реологические характеристики образца полисульфона в области температуры выше T_g определяли на капиллярном вискозиметре “Rosand” (“Malvern”, Великобритания) и ротационном реометре “Rheometer RheoStress-600” (“Thermo Haake”, Германия). Кривые течения аморфного полисульфона показаны на рис. 2.

Дисперсным наполнителем служил оксид кремния (кремнезем), который готовили в трех формах с различным размером элементарных частиц. Все эти три варианта представлены в табл. 1.

Образцы аэросила “А-200”, изготовленные компанией “Evonik Co” (Россия), представляли собой гидрофобный вспененный кремнезем с удельной поверхностью ~200 м^2/г, который использовали в качестве загустителя. На рис. 3 продемонстрировано электронно-микроскопическое изображение образца А-200, а на рис. 4 показано распределение по размерам частиц. Видно, что

Таблица 1. Материалы, используемые в качестве наполнителей

Наполнитель	Средний размер индивидуальных частиц, мкм	Объемная (насыпная) плотность ρ_{bulk}, г/см^3	Собственная плотность P_{real}, г/см^3	Предельная объемная доля при заполнении объема φ_m
Аэросил-200 (A-200)	12 нм	0.12	2.33	0.11
Кварцевая мука (Q-10)	20	0.90	2.65	0.53
Стеклошарики (MSP-50 G-50)	50	1.36	2.45	0.61

распределение имеет максимум при 250 нм, что примерно в 20 раз больше размера индивидуальных частиц. Это является естественным следствием агломерации первичных частиц. При этом само распределение довольно узкое.

Кварцевую муку марки “Q-10” получали на фирме “Batolit Co” (Россия). Муку готовили помолом химически чистого кварца до среднего размера частиц 20 мкм. Индивидуальные частиц имели округлую форму с неровными краями.

Стеклошарики “G-50” правильной сферы с гладкой поверхностью производили на фирме “Batolit Co” (Россия). Микроскопические изображения образцов представлены на рис. 5.

В табл. 1 приведены значения концентрации, отвечающие максимально плотной упаковке частиц различных размеров в объеме матрицы при статическом заполнении. Дело в том, что проблема максимально плотного статистического заполнения объема имеет общее значение (как физическое, так и технологическое) для самых различных приложений. Определение этой предельной концентрации φ_m было предметом многочисленных экспериментальных исследований, равно как и компьютерного моделирования. Так, прямые измерения при свободном заполнении объема относительно крупными частицами дали следующие результаты. Как оказалось, $\varphi_m = 0.488 \pm 0.004$ (частицы крахмала с размером диаметра 14 мкм) и 0.576 ± 0.004 (стеклянные микросферы с размером диаметра 88–125 мкм) [16]. Компьютерное моделирование дало значение $\varphi_m \sim 0.5$–0.6, причем для бидисперсных смесей эта величина зависит от соотношения между содержанием более крупных и более мелких частиц, так что значение φ_m варьируется в пределах от 0.64 до 0.78 [17].

Алгоритм для расчета максимальной концентрации наполнителя при использовании смесей частиц разных размеров, а также классификация различных типов дисперсных частиц была уже предложена в работах [18, 19]. Таким образом, максимально возможные значения концентраци при статистической плотной упаковке определяются размером частиц, как это представлено в табл. 2 [19].

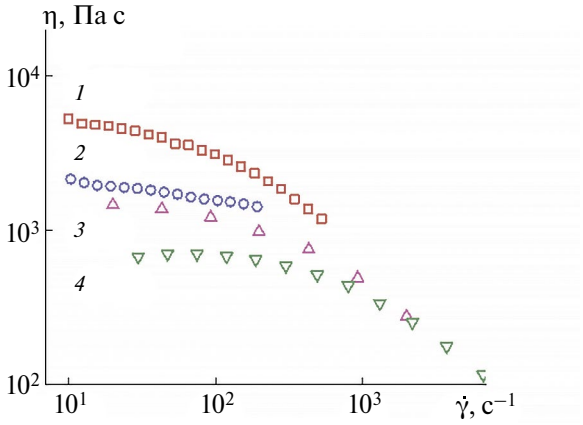


Рис. 2. Кривые течения образца аморфного полисульфона, использованного для получения композиций, при T = 280 (*1*), 310 (*2*), 315 (*3*) и 330°C (*4*).

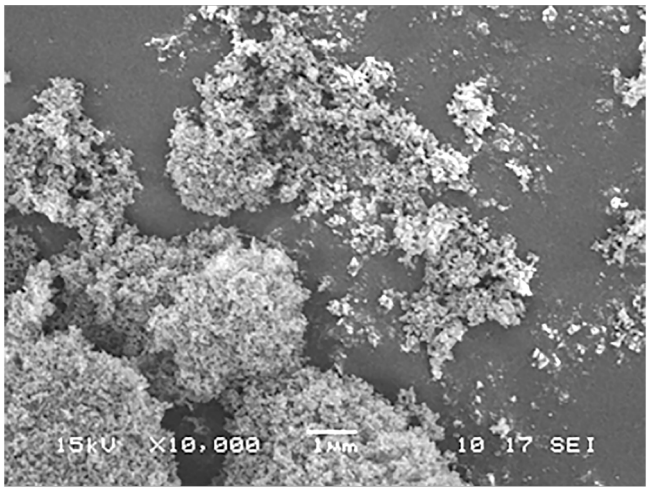


Рис. 3. Электронная микрофотография образца A-200.

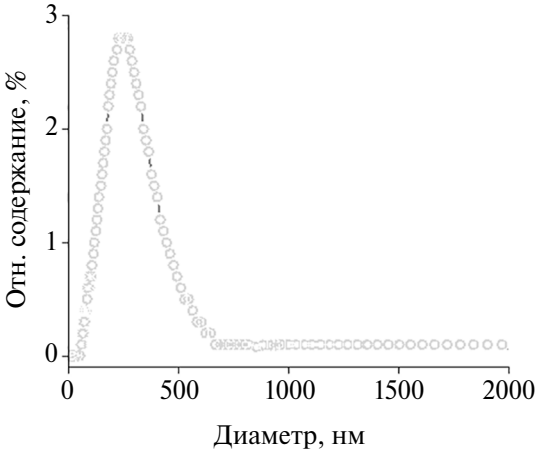


Рис. 4. Дифференциальная кривая распределения по размерам образца A-200.

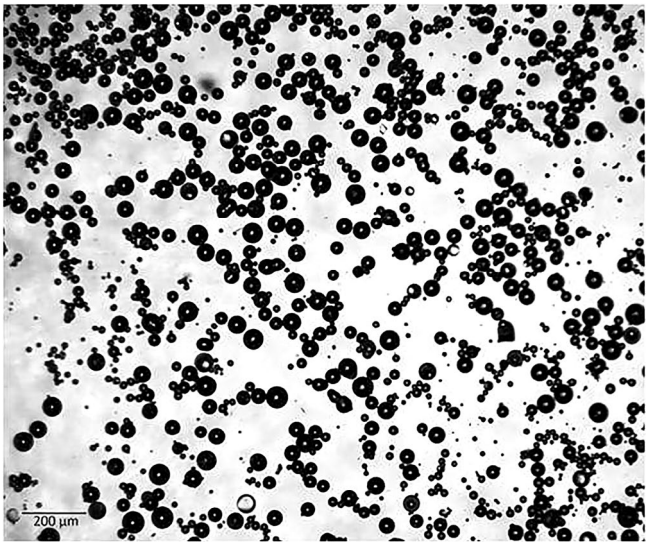


Рис. 5. Микрофотографии образцов стеклошариков G-50.

Эти предельные значения концентрации, зависящие от размера частиц, являются базисом для выбора значений концентрации, используемых в настоящей работе. Равно как и для выбора значений концентрации при составлении композиций при их практическом применении. Характеристические значения φ_m, приведенные в табл. 1, соответствуют классификации, рассмотренной в табл. 2.

Лабораторные смеси, применяемые в настоящей работе, готовили на двухроторном смесителе "PolyDrive" производства "ThermoHaake" (Германия), оборудованном электрически нагреваемой камерой объемом 100 $см^3$. Смешение стеклонаполнителя с расплавом полимера для получения наполненных композиций продолжали 15 мин при температуре 280°C для аморфного полисульфона и при 230°C для ПП. Частота вращения роторов составляла 120 об./мин, что обеспечивало высокую скорость деформации в объеме образцов. При реализованной скорости вращения роторов создавали режим упругой турбулентности, что необходимо для достижения требуемой однородности смешения. Этот режим смешения (длительность и температура) выбирали на основании предварительных испытаний при различных значениях скорости деформации, так что выбранный режим приготовления образцов обеспечивал наиболее равномерное смешение по объему образца.

Образцы готовили с различной концентрацией наполнителя, сопоставляя их с максимальными значениями, приведенными в табл. 1.

Образцы для дальнейших исследований получали в форме стандартных лопаток по ASTM на лабораторной литьевой машине "Xplore IM 12" (Нидерланды) при следующих условиях: температура расплава 280 °C для полисульфона и 230 °C для ПП, давление литья и давление при выдержке в форме составляло 8 Бар, время выдержки под давлением 30 с. Эти режимы литья близки к реально создаваемым технологическим условиям при переработке использованных полимеров. Образцы для измерений распределения концентрации представляли собой три сечения лопатки на разных расстояниях от центра (рис. 6).

Таблица 2. Максимально возможные значения концентрации при статистической упаковке частиц разных размеров

Классификация	Размер частиц, мкм	Максимально возможная концентрация φ_m
Наночастицы	1.0–100 нм	0.05–0.20
Ультрадисперсные частицы	0.1–1.0	0.20–0.255
Микрочастицы	1.0–10	0.255–0.45
Макрочастицы	10–40	0.45–0.62
Большие частицы	>50	0.62–0.64

Информацию относительно структуры композитов, т.е. распределение наполнителя по сечению образцов, получали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе “JSM-300” (“Jeol”, Япония) с использованием твердотельного рентгеновского микроскопа (“Eumex”, Германия). При этом задействовали две методики: во-первых, метод контрастирования поверхности с применением напыления углерода в вакуумной термической камере при остаточном давлении 10–5 мм Hg и толщине контрастирующего слоя ~20 нм; во-вторых, метод аналитического химического определения данных электронной микроскопии на Оже-электронах [20, 21] на атомах кремния, которые присутствуют во всех исследуемых образцах. Также полезную информацию дает прямое визуальное рассмотрение срезов образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДНИЕ

Аэросил как наполнитель

Типичные изображения срезов частиц аэросила для двух значений концентрации показаны на рис. 7, где яркие пятна соответствуют частицам аэросила, а темный фон — матрице.

Структура композитов в матрице полисульфона представлена для двух степеней наполнения: $\varphi = 0.09$ (близкой к φ_m) и 0.006.

Распределение частиц по размерам продемонстрировано на рис. 8.

Рис. 6. Образцы для структурных исследований.

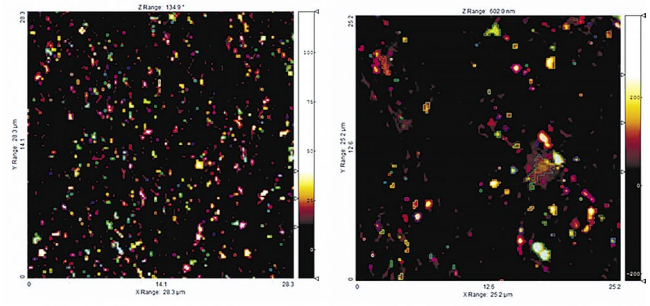


Рис. 7. Типичные изображения распределений наполнителя (аэросил) в матрице полисульфона для дисперсий концентрированной (а) и разбавленной (б). Размеры областей сканирования 28.8 × 28.8 мкм (а) и 25.2 × 25.2 мкм (б).

Видно, что для разбавленных дисперсий характер очень острый пик в нанометровой области, в то время как в концентрированных растворах отчетливо выражена агломерация частиц с образованием областей разных размеров. Такая картина типична как для центральной области потока, так и для промежуточной и краевой области. Это означает, что в разбавленных дисперсиях происходит четко выраженная сепарация частиц, тогда как в концентрированных дисперсиях сохраняется однородность структуры, созданная в исходном материале. Об отличиях между этими структурами свидетельствует разница в распределении частиц — наличие одного или нескольких пиков распределения частиц по размерам.

Однако количественный анализ показал, что по средней концентрации имеет место довольно однородное распределение частиц наполнителя по объему вне зависимости от общей концентрации наполнителя.

Данный результат не зависит от природы матрицы, поскольку он характерен и для кристаллизующегося ПП. Как оказалось, кристаллизация не приводит к изменению наблюдаемой картины распределения наночастиц в объеме материала.

Следующие оценочные результаты подтверждают экспериментально наблюдаемые значения распределения частиц по размерам и расстояния между отдельными агломератами.

Количество частиц N объеме V выражается как

$$\frac{N}{V} = \frac{\varphi}{\frac{4}{3}\pi d^3}$$

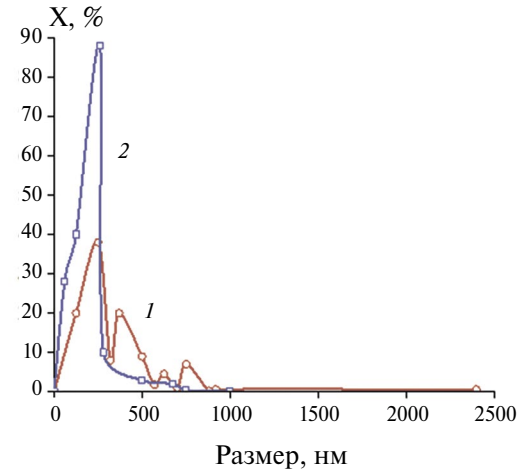


Рис. 8. Распределение частиц аэросила по размерам в матрице полисульфона для двух степеней наполнения: $\varphi = 0.09$ (*1*), 0.006 (*2*).

Тогда среднее расстояние между частицами Δ в этом объеме

$$\Delta = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

Получаем следующее выражение:

$$\Delta \sim \frac{d}{\varphi^{1/3}}$$

Значения Δ, полученные при такой достаточно грубой оценке, тем не менее согласуются с величинам, вычисленными по изображениям распределения частиц в объеме.

Кварцевая мука как наполнитель

На рис. 9 показана типичная картина, которая прослеживается с помощью методов сканирующей микроскопии и химического анализа для дисперсий кварцевой муки в полисульфоне.

Визуальное наблюдение микрофотографий, полученных с помощью электронного микроскопа (рис. 9а), не позволяет оценить ситуацию количественно, в то время как метод химического анализа по концентрации кремния (рис. 9б) дает несравненно более выраженную картину. Так, в отличие от наночастиц, в случае более крупных микрочастиц прослеживается достаточно равномерное распределение диспергированных частиц в объеме. По сути, это идентично тому, что можно видеть для более высоких значений концентрации наполнителя (рис. 10).

Очевидное отличие разбавленных дисперсий частиц кварцевой муки от частиц аэросила состоит в том, что предельная концентрация, необходимая для заполнения объема для более крупных частиц выше, препятствует образованию пустот, присутствующих в разбавленных дисперсиях аэросила.

При переходе к более крупным частицам также обнаруживается эффект постепенного изменения средней концентрации по сечению (можно проследить по изменению цвета, характеризующего различные значения концентрации, на скане рис. 10), означающий, что течение по капилляру способствует перераспределению частиц в сторону снижения концентрации по направлению от центра потока к краям образца, т.е. пристенная область состоит из дисперсии с меньшей концентрацией и соответственно с меньшей вязкостью композиции. Все это приводит к некоторому снижению эффективного гидродинамического сопротивления и тем самым к снижению эффективной вязкости дисперсии.

Однако при использовании в качестве матрицы кристаллизующегося ПП, такая неоднородность распределения по сечению отсутствует (рис. 11).

Более того, детальное исследование структуры композитов в различных точках по сечению образца демонстрирует, что вблизи края потока (у стенок) наблюдается склонность к образованию агломератов частиц кварцевой муки, что видно не только по топографическим изображениям, но еще более отчетливо по результатам химического анализа (рис. 12).

Стеклошарики как наполнитель

Результат поведения дисперсий с наиболее крупными частицами — стеклянными сферами — приводит к выводам, вытекающим из анализа изображений в электронном сканирующем микроскопе.

Для разбавленных дисперсий в матрице полисульфона наблюдается картина случайного распределения наполнителя по объему, в целом одинаковая по сечению образца (рис. 13).

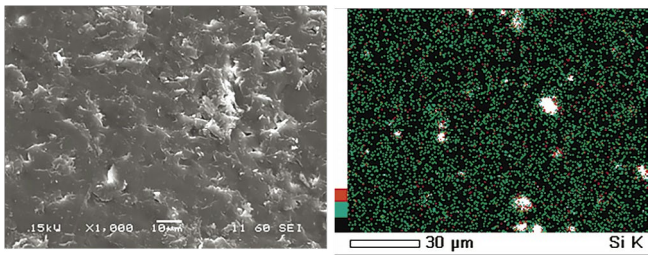


Рис. 9. Распределение частиц кварцевой муки в низкоконцентрированной дисперсии (φ = 0.027) в матрице полисульфона, наблюдаемое методами электронной микроскопии (а) и химического аналога по атому кремния (б).

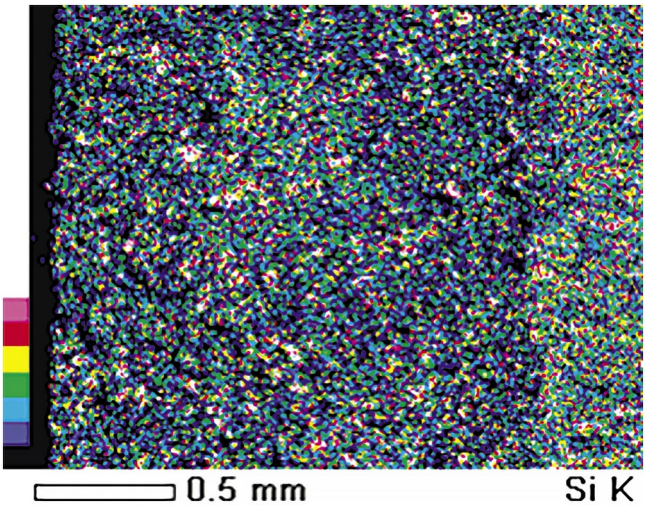


Рис. 10. Распределение концентрации частиц кварцевой муки в дисперсиях с высокой концентрацией (φ = 0.42), полученных методом химического анализа.

То же самое можно увидеть при замене аморфной матрицы на матрицу кристаллизующегося полимера — ПП (здесь не приводятся). Такие распределения в целом не представляют особого интереса. Хотя в случае концентрированных дисперсий это становится более интересным.

Экспериментальные данные, относящиеся к дисперсиям в аморфном полисульфоне и кристаллизующемся ПП, представлены на рис. 14 и 15 соответственно.

Во всех случаях видно весьма плотное заполнение объема, но какой-либо статистический анализ в обоих случаях не имеет физического смысла, поскольку размер диспергированных частиц сопоставим с размером образца. Однако основным эффектом является то, что пристенная область обеднена присутствием наполнителя, что приводит к снижению эффективной вязкости и слоистому характеру течения. Этот эффект гораздо сильнее выражен для дисперсий на основе кристаллизующегося ПП по сравнению с аморфным полисульфоном. В общем, возможны различные причины образования агломератов или неравномерного распределения частиц наполнителя по объему конечных изделий (в частности полярность макромолекул, их гидрофобность, специфическое взаимодействие с наполнителем и т.д.). Только в данном случае, который в настоящей работе рассматривается как модельный, роль именно кристалличности представляется довольно очевидной.

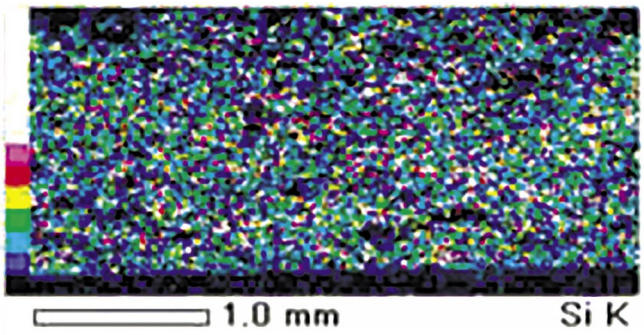


Рис. 11. Распределение концентрации частиц кварцевой муки в дисперсиях высокой концентрации (φ = 0.42) в матрице кристаллизующегося ПП по результатам химического анализа.

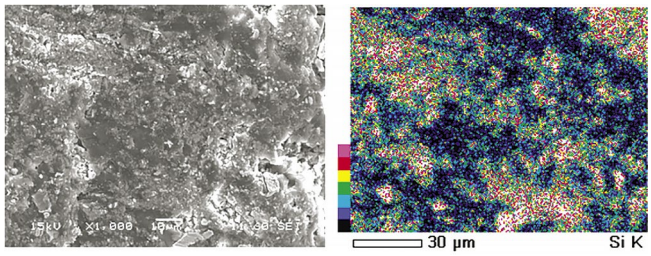


Рис. 12. Электронно-микроскопическое изображения края сечения образца высококонцентрированной дисперсии кварцевой муки (φ = 0.42) в матрице полисульфона: а – топография, б – химический анализ.

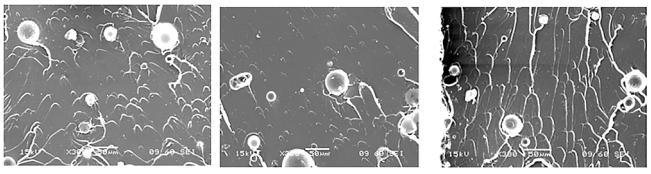


Рис. 13. Электронно-микроскопическая картина, иллюстрирующая положение стеклошариков в разбавленной дисперсии (φ = 0.031) в матрице полисульфона: а — центральная часть образца, б – середина между центром и краем образца, в – у края образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в процессе течения при формовании изделий из полимерных композитов, наполненных твердыми частицами оксида кремния, происходит перераспределение концентрации с образованием агломератов. Данный эффект более резко выражен в пристенной области течения, где имеет место обеднение полимера наполнителем, что приводит к кажущему снижению эффективной вязкости и аналогу скольжения, Такое явление практически отсутствует для наноразмерных частиц наполнителя, но более выражено

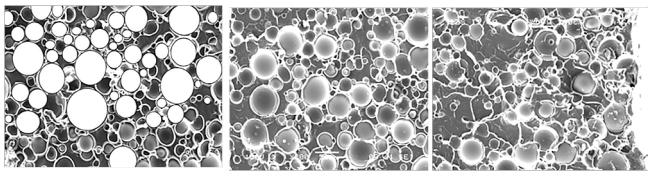


Рис. 14. Электронно-микроскопические изображения дисперсий стеклянных шариков с φ = 0.48 в матрице полисульфона: а — центральная часть потока, б – промежуточная область, в – пристенная часть потока.

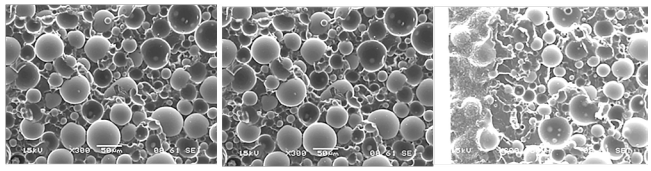


Рис. 15. Электронно-микроскопические изображения дисперсий стеклянных шариков с φ = 0.48 в матрице ПП: а — центральная часть потока, б – промежуточная область, в – пристенная часть потока.

для относительно крупных частиц. Кристаллизация матрицы (при замене аморфного полимера на кристаллизующийся полимер) способствует усилению агломерации и неоднородности распределения частиц наполнителя в конечном изделии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-69-10001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stapoimtzi O.A., Charalambides M., Williams J.G.* // Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures / Ed. by E.E. Gdoutos. Dordrecht: Springer, 2007.
2. *Fu Sh.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W.* // Composites. B. 2008. V. 39. P. 933.
3. Particular-Filled Polymer Compositions / Ed. by R.N. Rothon. Shawbury: Rapra Technol Ltd, 2003, ISBN 1-85957-382-7.
4. *Xavier S.F.* // Thermoplastic Polymer Composites: Processing, Properties, Performance, Applications and Recyclability. Wiley online Library, 2022.
5. *Setyanto D., Jayatun Y.A., Basoeki P.D., De Fretes A.* // Polymers. 2022. V. 14. № 12. P. 2464.
6. *Zaaba N.F., Ismail H., Saeed A.M.* // Polymer-Plastics Technology and Materials. 2021. V. 60. P. 1033.
7. *Li H., Cheng B., Gao W., Feng Ch., Huang Ch., Liu Y., Lu P., Zhao H.* // Nanotechnol. Rev. 2022. V. 11. P. 2928.
8. *Wilke L.A., Robertson Ch.G., Karsten D.A., Hardman N.J.* // Carbon. 2023. P. 520.
9. *Lewis T., Nielsen L.* // J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. P. 1449.
10. *Fu Sh.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W.* // Composites. B. 2008. V. 39. P. 933.
11. *Majidian M., Grimaldi C., Forró L., Magrez A.* // Scientific Reports. 2017. V. 7. Art. № 12553.
12. *Johitz M., Steeb H., Jänicke R., Diebe S.* // GAMM-Mitteilungen. 2008. V. 31. № 2. P. 210.
13. *Nakamura Y., Yamaguchi M., Okubo M., Matsumoto T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 44. P. 151.
14. *Malkin A.Ya.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 290. P. 102381.
15. *Kulichikhin V.G., Malkin A.Ya.* // Polymers. 2022. V. 14. P. 1262.
16. *Brown E., Jaeger H.M.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 086001.
17. *Kansal A.R., Torquato S., Stillinger F.H.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 8212.
18. *Simonov-Yemel'yanov I.D., Pykhtin A.A.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2021. V. 12. P. 151.
19. *Malkin A.Ya., Kulichikhin V.G., Khashirova S.Yu., Simonov-Emelyanov I.D., Mityukov A.V.* // Polymers. 2024. V. 16. P. 442.
20. *Malkin A.Ya., Gumennyi I.V., Aliev A.D., Chalykh A.E., Kulichikhin V.G.* // J. Molec. Liq. 2021. V. 344. P. 117919.
21. *Malkin A.Ya., Gumennyi I.V.* // Phys. Fluids. 2022. V. 34. P. 123105.