

МИРЭА - Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова

КАФЕДРА
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС
и ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
(ХТПП и ПК)



Бакалавриат (академический)

Направление подготовки:

18.03.01 «Химическая технология»

Профиль: «Технология и переработка полимеров»

Дисциплина:

Б1.В.ДВ.10.3 «Принципы создания полимерных композиционных материалов»

Лектор:

доктор технических наук, профессор

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич

Лекция 4
Структура, модель и основные
параметры
дисперсно-наполненных ПКМ

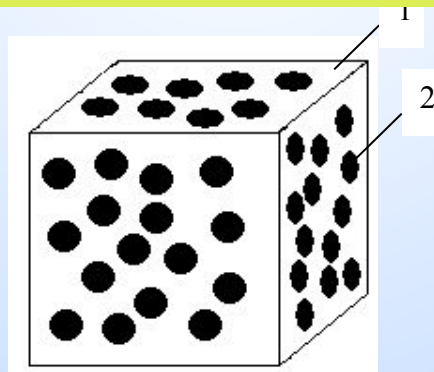
**доктор технических наук,
профессор
И. Д. Симонов-Емельянов**

Дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ)

Дисперсно–наполненные ПКМ (ДНПКМ) – представляют собой гетерогенные, гетерофазные материалы на основе полимерной фазы-матрицы, в которую включены две и более дискретные в объеме (по оси X-Y-Z) фазы исходных компонентов.

Дисперсно-наполненные ПКМ (ДНПКМ)

- ◆ **Дисперсно-наполненные ПКМ (ДНПКМ)** – представляют собой гетерогенные, гетерофазные системы, состоящие из двух и более дискретных в объеме фаз (компонентов), заключенных в непрерывную полимерную фазу-матрицу.
- ◆ **ДНПКМ** можно разделить по агрегатному состоянию дисперсной фазы на:
 - газосодержащие (пено- и поропласты);
 - жидкость содержащие (эмульсии);
 - дисперсии (содержащие твердые частицы, называются наполнителями или заполнителями).
- ◆ **ДНПКМ** - перерабатываются методами основанными на объемном деформировании (течении) – литье под давлением и без давления, экструзия, каландрование, центробежное формование, прессование и др. в изделия сложной конфигурации.
- ◆ **ДНПКМ** - свойства изотропны во всех направлениях и зависят от свойств исходных компонентов, состава, параметров структуры и границы раздела фаз.

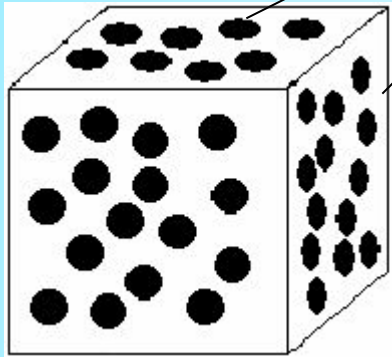


1 – полимерная матрица ПКМ – дисперсионная среда;
2 – дисперсный наполнитель ПКМ – дисперсная фаза, в качестве которой используют дискретные частицы с $l_x \approx l_y \approx l_z$



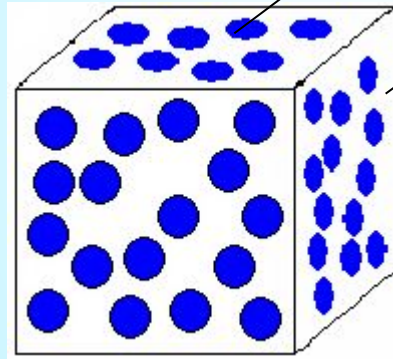
Дисперсно – наполненные ПКМ

Дисперсная фаза – твердый наполнитель



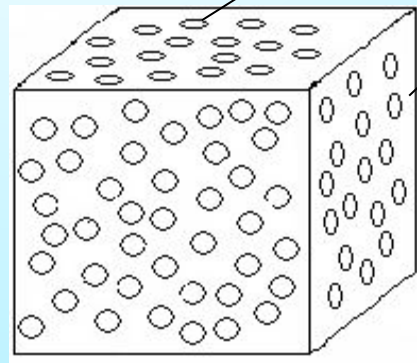
Дисперсионная среда – полимерная матрица

Дисперсная фаза – жидкий наполнитель



Дисперсионная среда – полимерная матрица

Дисперсная фаза - наполнитель газ



Дисперсионная среда –
полимерная матрица

Дисперсную фазу (наполнитель)

ВВОДЯТ В ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ:

- придания полимерным материалам нового полезного свойства или комплекса ценных эксплуатационных свойств;
- улучшения технологических свойств и перерабатываемости;
- удешевления материалов;
- утилизации отходов и решения экологических задач;
- расширения сырьевой базы и ассортимента наполнителей;
- получения декоративных эффектов и других специальных характеристик.

Дисперсные частицы (вторая фаза) в ДНПКМ

Наполнителями полимеров могут служить практически все существующие природные или созданные человеком материалы после придания им заданной формы, размеров и структуры:

1. Компоненты разного агрегатного состояния:

твердые, эластичные, жидкие, газообразные компоненты;

2. Компоненты основных классов материалов:

- металлы и их сплавы;
- керамики традиционные и новые, их смеси;
- полимеры, олигомеры и их смеси;

3. Компоненты различной природы и структуры:

- дисперсные частицы и наночастицы разной формы (шар, куб, треугольник, ромб, пластина, неправильной формы и др.);
- размера – наночастицы (до 100 нм), микрочастицы от 1 до 10 мкм, макрочастицы от 10 до 40 мкм и крупные частицы – более 50 мкм.

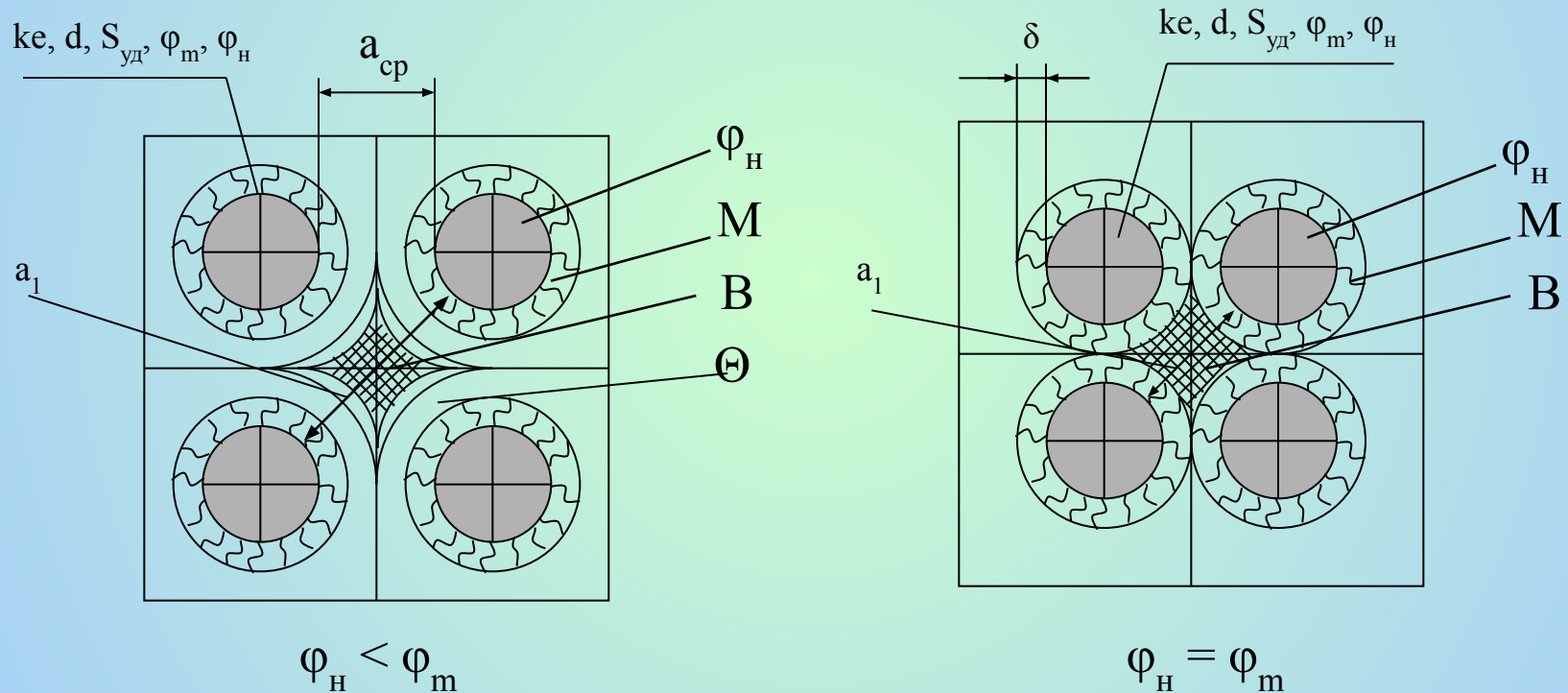
Модель структуры ДНПКМ

Модель структуры ДНПКМ включает рассмотрение:

- **геометрических параметров**, определяемых геометрией, размерами дисперсной фазы различных включений (наполнителей), их распределением и упаковкой в объеме полимерной матрицы;
- **физико-химических параметров**, которые зависят от взаимодействия на границе раздела, приводимых в молекулярный контакт исходных фаз и образования граничных (межфазных) слоев;
- **обобщенных параметров**, характеризующих структуру ДНПКМ и деление полимерного связующего (матрицы) на три функциональных элемента ($\varphi_{\text{п}} = \Theta + \text{В} + \text{М}$) при условии сохранения монолитности (сплошности) дисперсно-наполненного материала:
 - $\varphi_{\text{п}} + \varphi_{\text{н}} = 1$ или $\Theta + \text{В} + \text{М} + \varphi_{\text{н}} = 1$.

Модель и параметры дисперсной структуры ПКМ (ДНПКМ)

Параметры структуры: основные и обобщенные: обобщенные параметры структуры ДНПКМ - это параметры для расчета, которых используют несколько основных параметров



- Θ — доля полимерной части для формирования прослоек между частицами ;
- B — доля полимерной части для заполнения объема между частицами с прослойками;
- M — доля полимерной части в граничном слое толщиной δ ;
- a_{cp} — среднестатистическое расстояние между частицами.

Основные параметры наполнителей для построения структуры и создания ДНПКМ с заданными свойствами:

- форма частиц – коэффициент формы частиц – k_e ; $\eta_c = \eta_0(1 + k_e\varphi_n)$
- размер частиц – диаметр – d (или диаметр эквивалентной сферы – $d_{эс}$);
- короткие волокна – диаметр (d), длина (L) и критическая длина волокна ($L_{кр}$);
- распределение частиц по размерам (дифференциальная или интегральная кривые распределения частиц) – гранулометрический состав наполнителя;
- удельная поверхность наполнителя – $S_{уд}$ (общая - $S_{об}$, внутренняя - $S_{вн}$ и геометрическая – $S_{г}$);
- пористость частиц наполнителя (суммарный объем пор – $V_{п}$, размер пор - r);
- упаковка частиц, максимальная доля наполнителя в ДНПКМ – φ_m ;
- плотность: истинная – $\rho_{и}$, кажущаяся – $\rho_{каж}$ и насыпная – $\rho_{нас}$;
- специальные характеристики, необходимые для получения требуемых свойств ДНПКМ

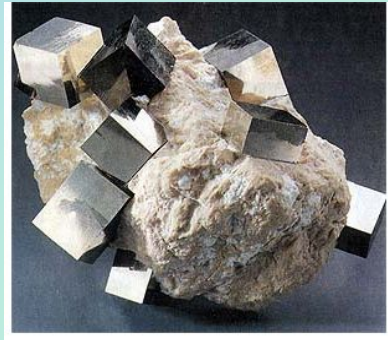
Форма частиц - коэффициент формы частиц (k_f)

Шарообразная форма



Стеклошарики

Кубическая форма



Пирит

Гексагональная форма



Алмаз

Слоистая форма



Графит

Волокнистая форма



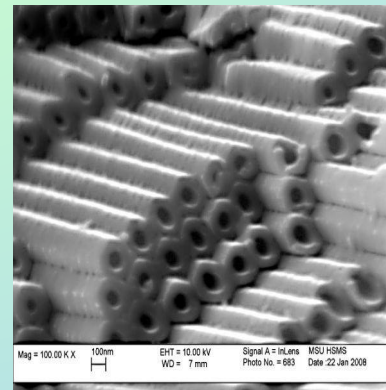
Асбест

Игольчатая форма

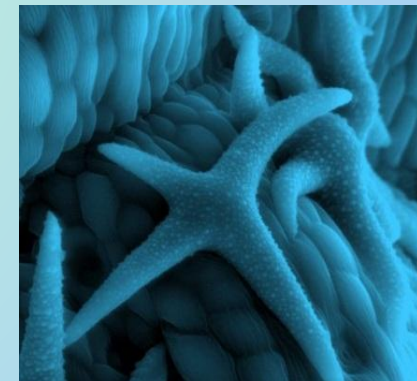


Брошантит

Другие формы частиц



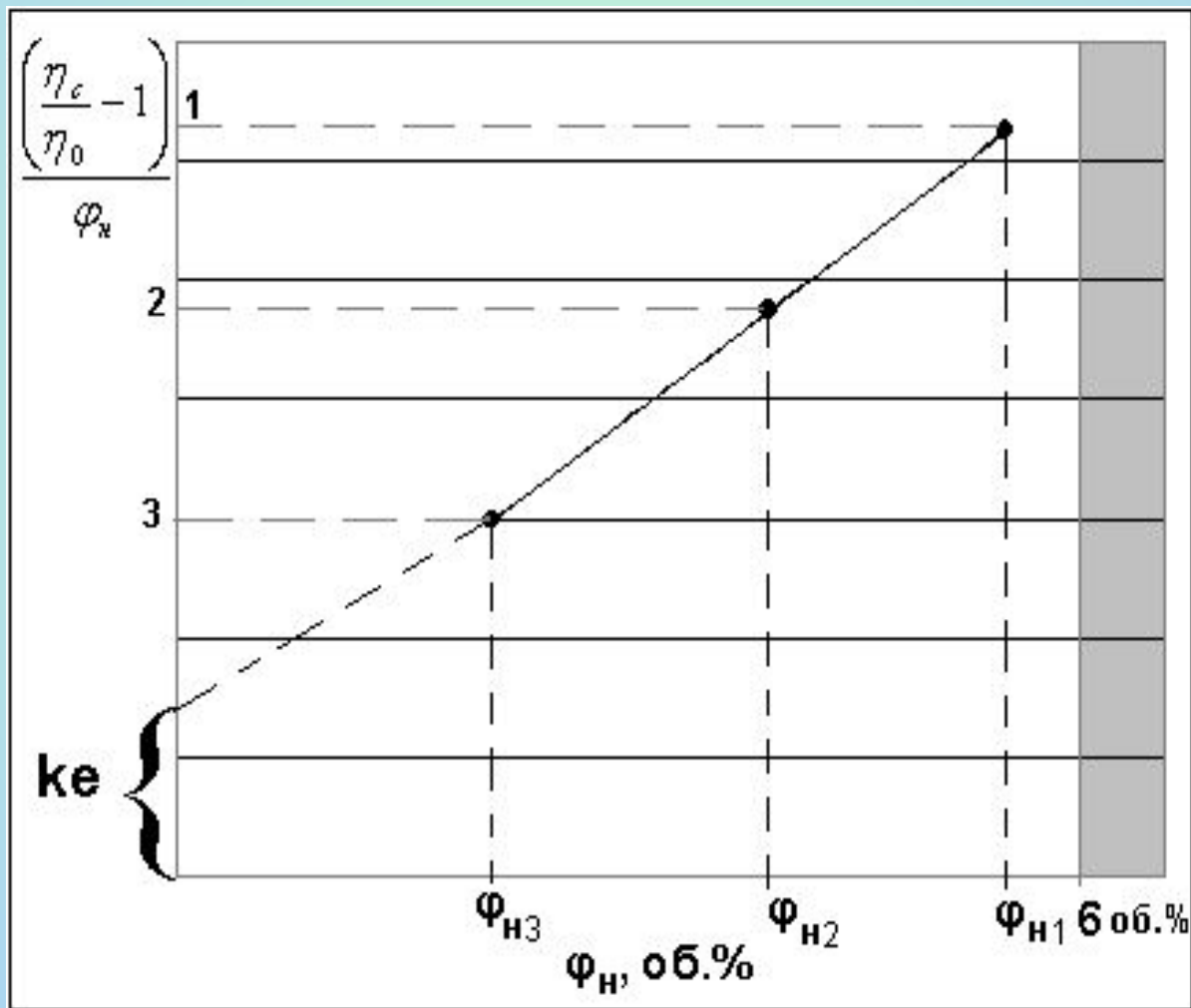
Диоксид титана



Частицы в форме звезды

Метод определения коэффициента формы частиц k_e - реологический

Разбавленные суспензии - уравнение Эйнштейна - $\eta_c = \eta_0 (1 + k_e \varphi_n)$



Коэффициент формы частиц - k_e

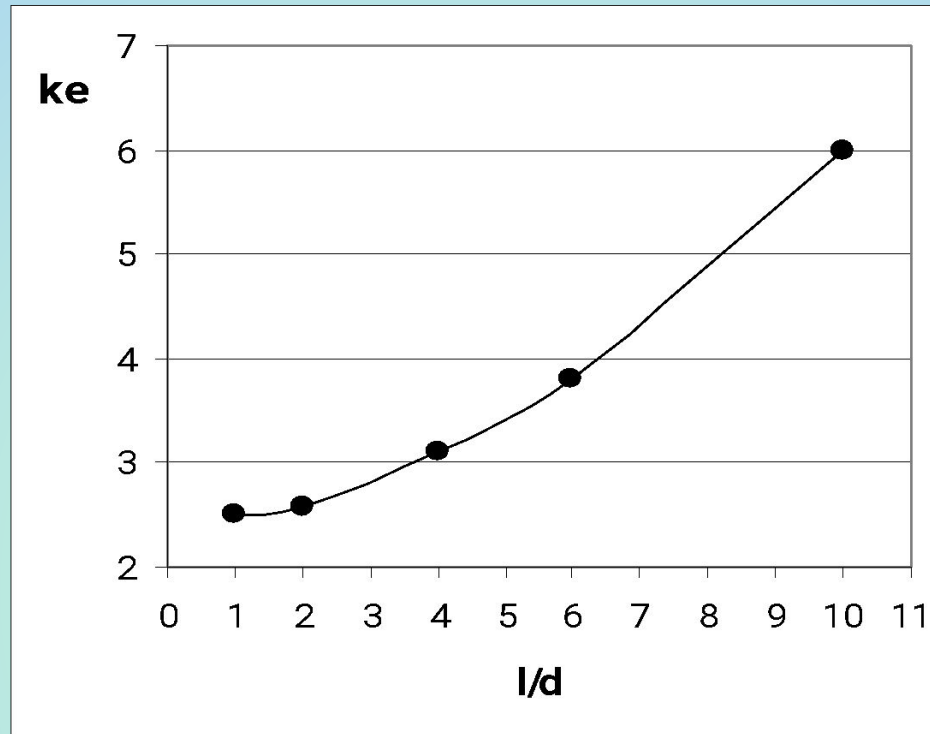


Рис. Зависимость значения k_e от соотношения размеров частицы l/d

Значения k_e для наполнителей разной формы:

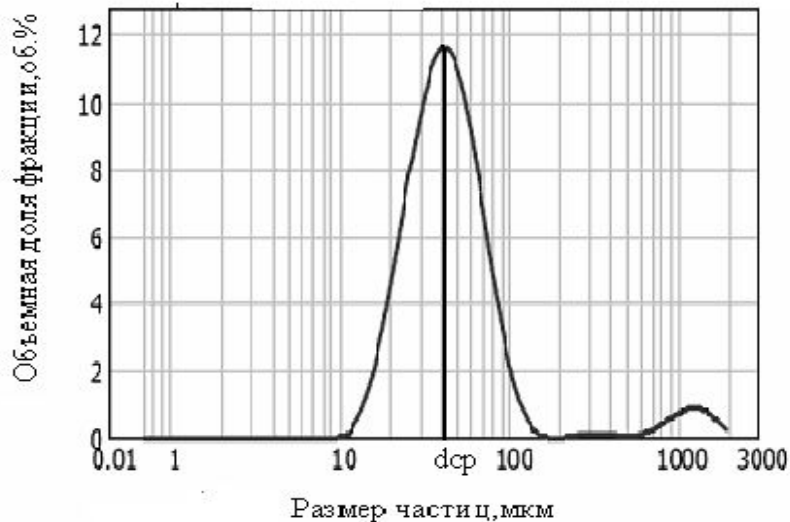
- для шарообразных частиц значение - 2,5;
- для чешуек и пластин - 5,0;
- для частиц нерегулярной формы - 4,0;
- для эллипсоидальных частиц с увеличением соотношения полуосей эллипса

l/d	1	2	4	6	10
k_e	2.5	2.58	3.1	3.8	6

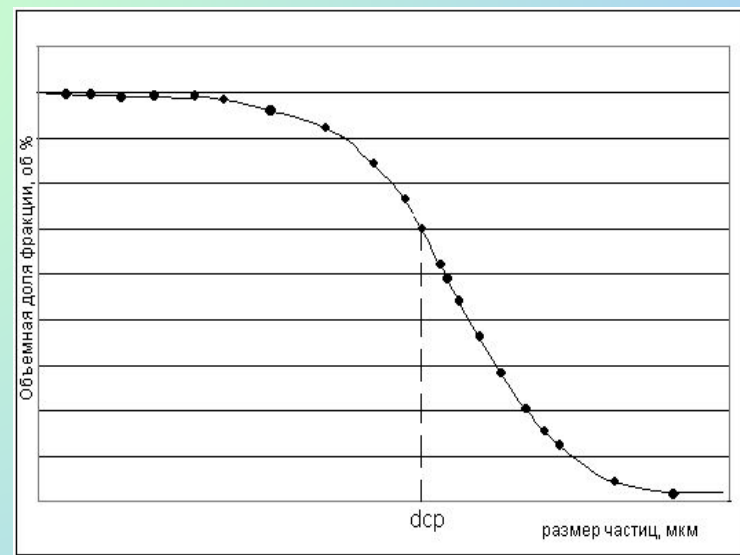
Чем больше форма частиц отличается от шарообразной, тем выше значение k_e

Методы определения размера частиц

- Размер частиц **более 50 мкм** – ситовой анализ;
- Размер частиц **от 5 до 50 мкм** – седиментационный анализ;
- Размер частиц **от 1,0 до 3 мкм** – оптическая микроскопия;
- Размер частиц **менее 1,0 мкм** – электронная микроскопия.



Дифференциальная кривая
распределения частиц по размерам

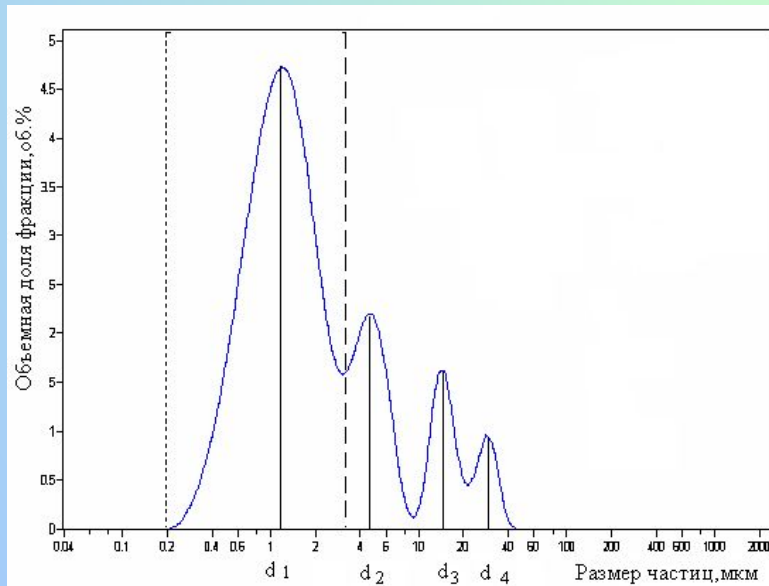


Интегральная кривая
распределения частиц по размерам

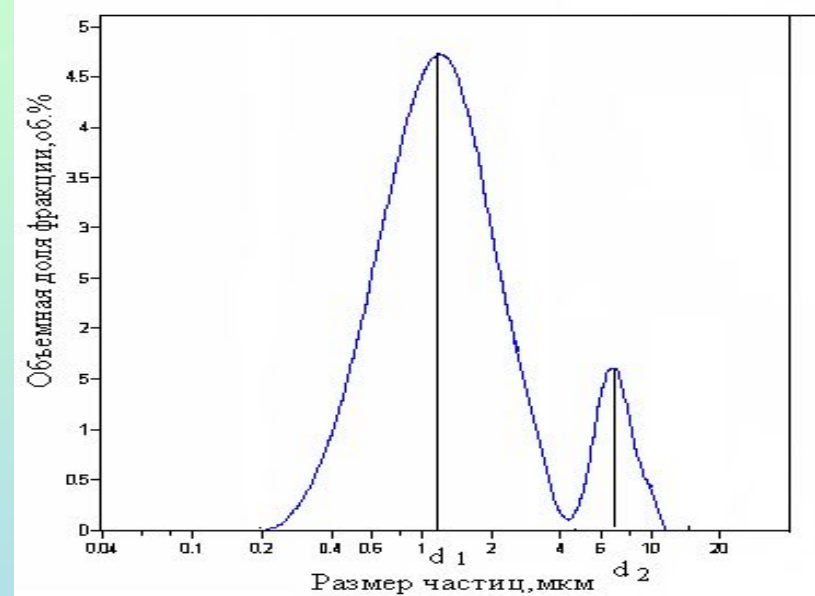
Вид кривых распределения дисперсных частиц по размерам



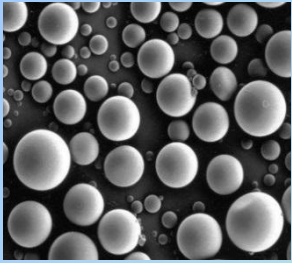
Полимодальное распределение частиц по размерам



Бимодальное распределение частиц по размерам



Удельная поверхность частиц наполнителя – $S_{уд}$, м²/г

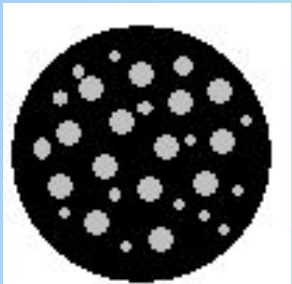


Общая поверхность наполнителя - $S_{об} = S_{г} + S_{вн}$

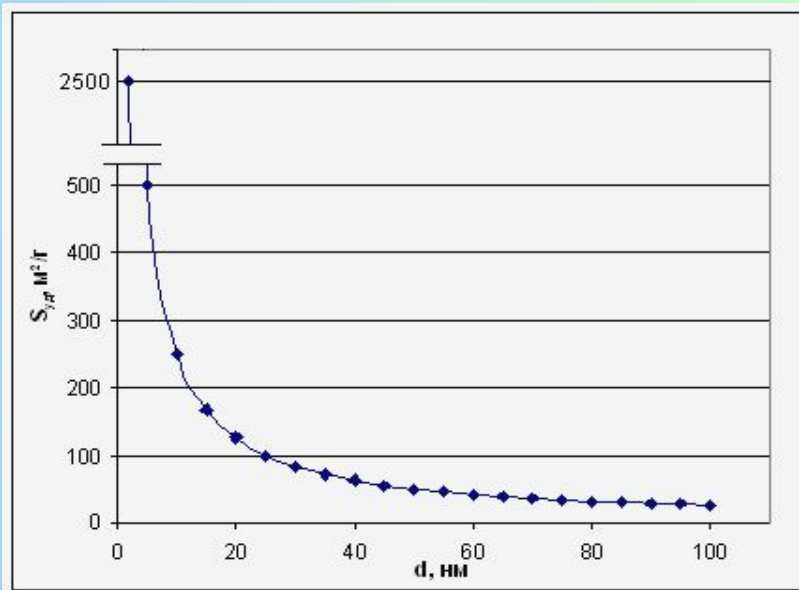
Непористый наполнитель - $S_{об} = S_{г}; S_{вн} = 0$

Геометрическая поверхность наполнителя - $S_{г}$

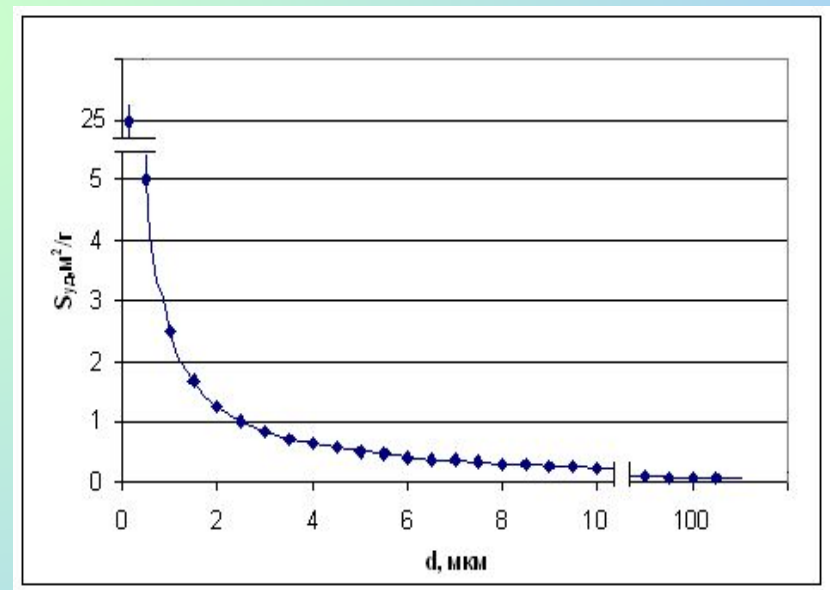
$$S_g = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r^2}{\rho V} = \frac{3 \cdot 4\pi r^2}{4\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho} = \frac{6}{d\rho}$$



Пористый наполнитель - $S_{вн} = S_{об} - S_{г}$, где $S_{об}$ по методу БЭТ

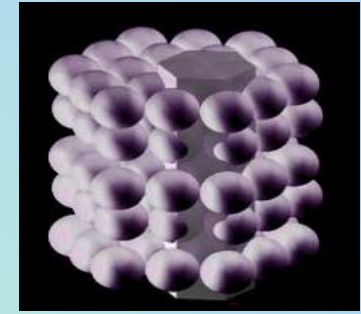
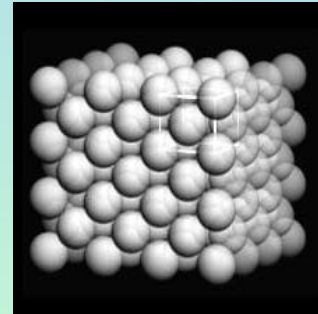
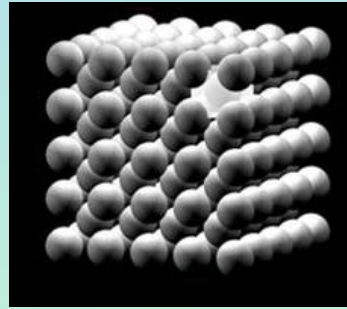
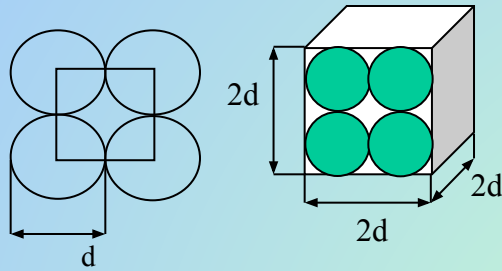


Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) наночастиц от диаметра (d) при плотности 2,4 г/см³



Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) частиц от диаметра (d) при плотности 2,4 г/см³

Упаковка дисперсных частиц в объеме



$$\varphi_m = \frac{8V_{ш}}{V_{общ}}$$

$$V_{ш} = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{\pi d^3}{6}; V_{общ} = (2d)^3 = 8d^3$$

$$\varphi_m = \frac{8 \frac{\pi d^3}{6}}{8d^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52$$

УПАКОВКА ШАРОВ

Кубическая

простая, хаотическая - $\varphi_m = \pi / 6 = \mathbf{0,52}$ об. д.

гранецентрированная - $\varphi_m = \pi / 2\sqrt{6} = \mathbf{0,64}$ об. д.

объемноцентрированная - $\varphi_m = (\pi / \sqrt{3}) / 8 = \mathbf{0,68}$ об. д.

Тетрагональная - $\varphi_m = 2\pi / 9 = \mathbf{0,698}$ об. д.

Гексагональная - $\varphi_m = (\pi / 2) / 6 = \mathbf{0,74}$ об. д.

Упаковка частиц газовой фазы в пенопластах



$\Phi_r = 0 - 0,34$ об. д.
облегченные пенопласты
(малонаполненные)
 $\rho_k \geq 500$ кг/м³

$\Phi_r = 0,34 - 0,64$
легкие пеноматериалы
(среднезаполненные)
 $\rho_k \leq 500 - 300$ кг/м³

$\Phi_r = 0,64 - 0,74$
легкие пеноматериалы
 $\rho_k \leq 300 - 150$ кг/м³

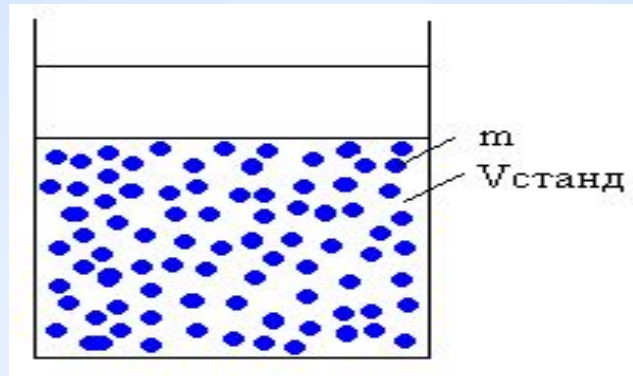
$\Phi_r = 0,74 - 0,87$
легкие пеноматериалы
 $\rho_k = 10 - 150$ кг/м³

$\Phi_r = 0,87 - 0,99$
сверхнаполненные
 $\rho_k < 10$ кг/м³

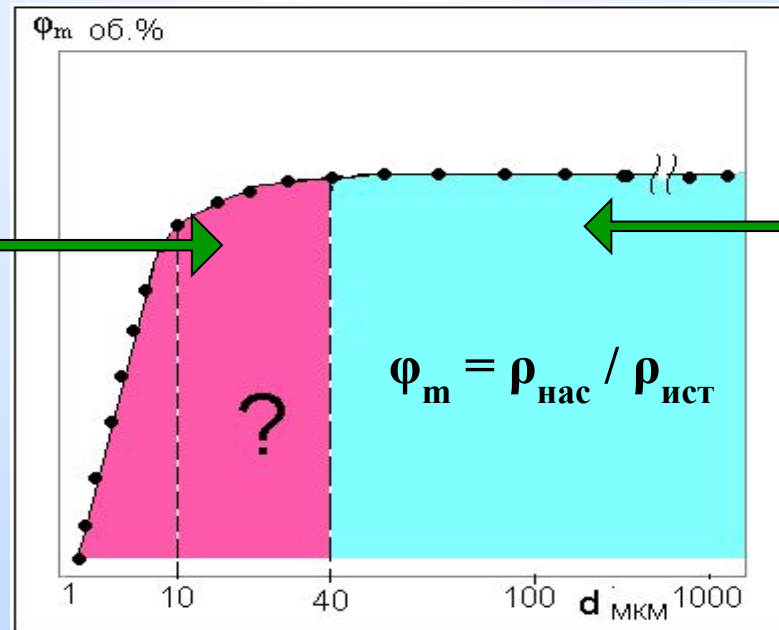
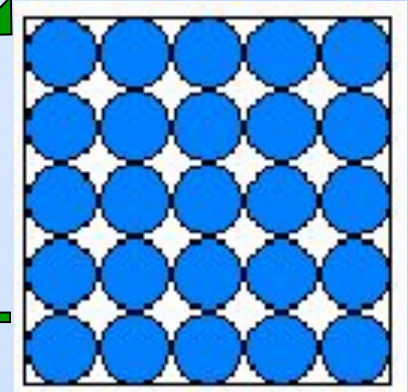
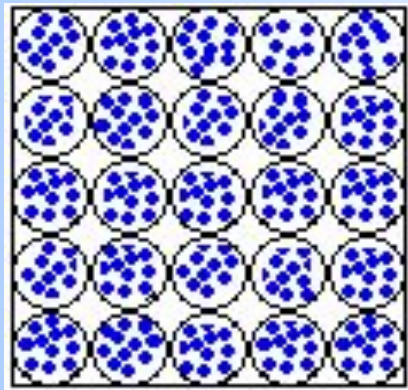
Упаковка частиц наполнителя – параметр ϕ_m

Методы определения параметра ϕ_m

Определение ϕ_m по насыпной плотности ($d \geq 40$ мкм)



$$\rho_{\text{нас}} = \frac{m}{V}$$



$\rho_{\text{ист}}$ - пикнометрия

Упаковка частиц наполнителя – параметр φ_m

Методы определения параметра φ_m

Определение φ_m по кривой уплотнения (для частиц всех размеров)

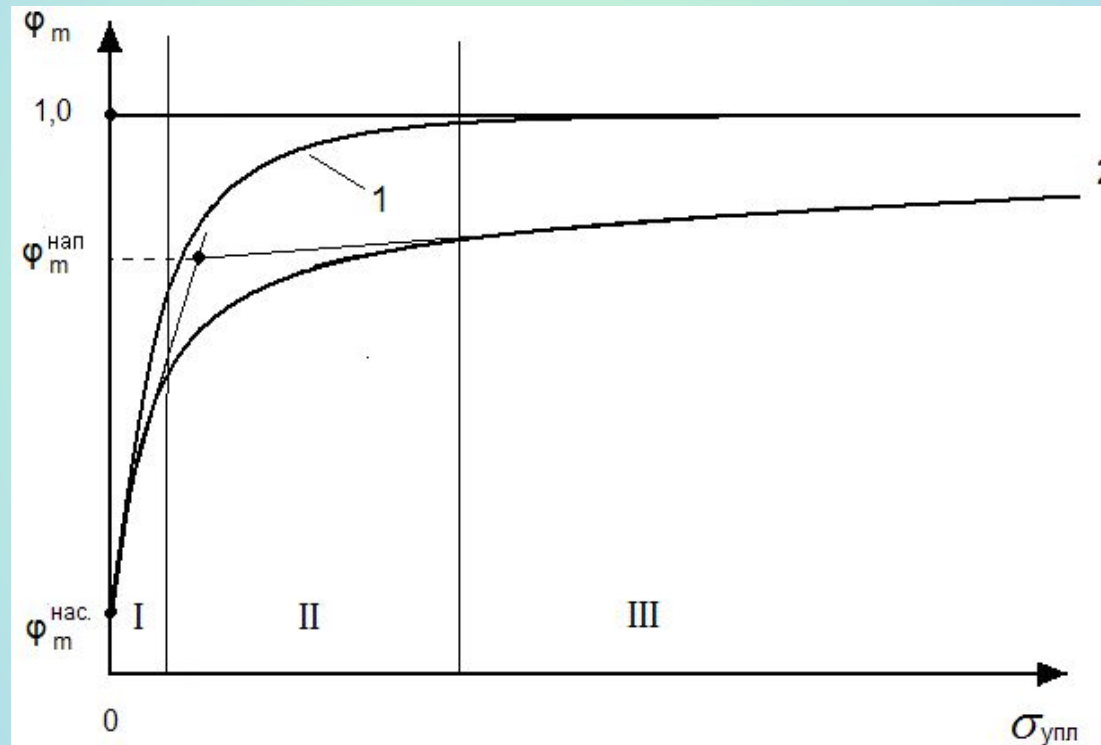


Рис. – Зависимость максимальной объемной доли φ_m порошкообразного наполнителя от давления уплотнения: 1-кривая уплотнения деформируемого наполнителя; 2- кривая уплотнения твердого наполнителя.

I – зона разрушения агломератов и «арочных» структур»;

II – переходная зона;

III – зона полного уплотнения частиц наполнителя.

Определение φ_m по методу трех концентраций (для частиц всех размеров)

Плотность ПКМ:

$$\rho_{км} = \rho_n \cdot \varphi_n + \rho_n \cdot (1 - \varphi_n)$$

Пористость ПКМ:

$$П = \left(1 - \frac{\rho_{экс}}{\rho_{км}}\right) \cdot 100\%$$

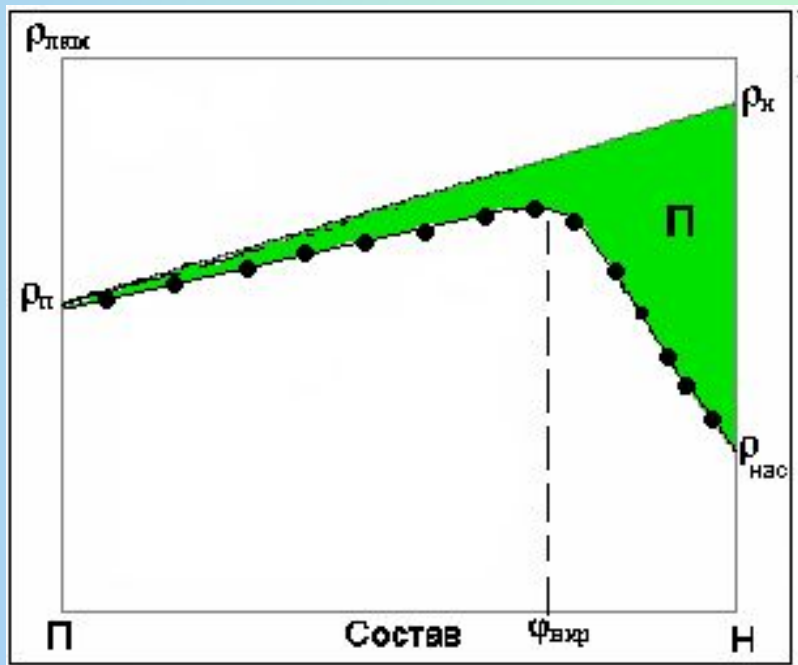


Рис. Зависимость плотности ПКМ от содержания дисперсного наполнителя

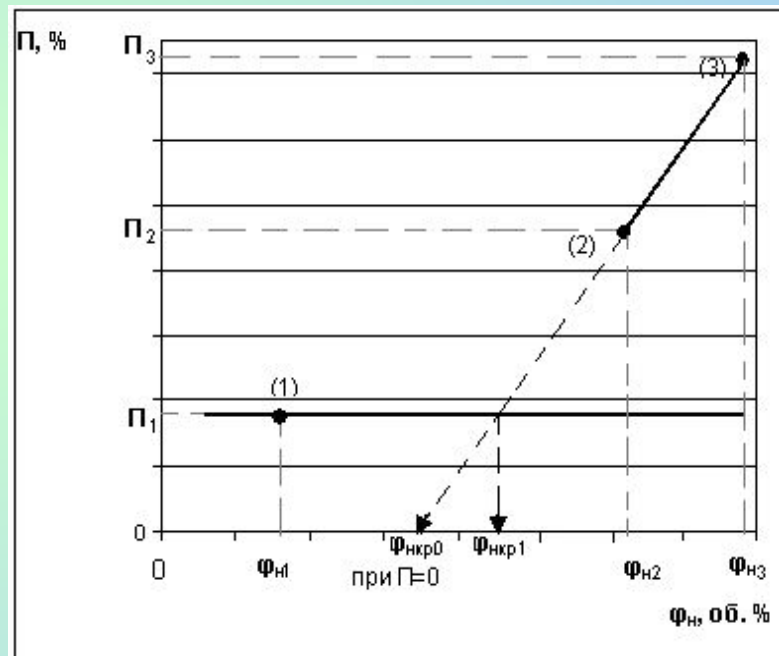
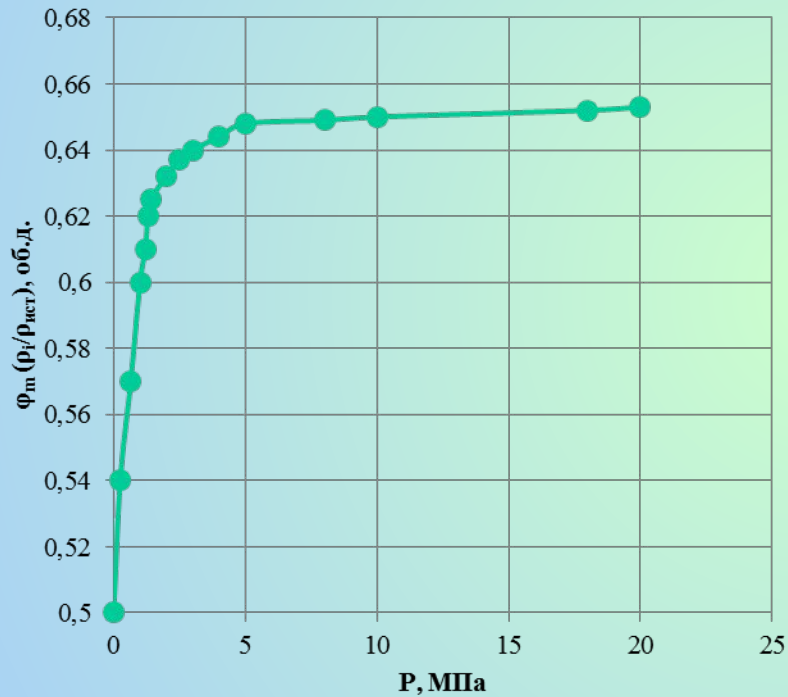


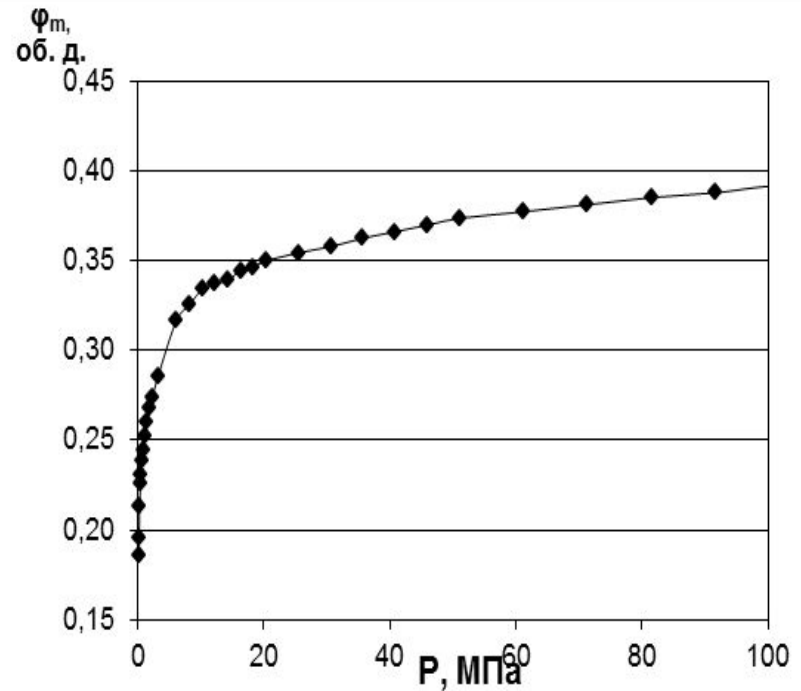
Рис. Зависимость пористости ПКМ от содержания наполнителя

Кривые уплотнения дисперсных наполнителей (порошков) разной природы и размеров

Кривые уплотнения наполнителей с диаметром частиц более 100нм под давлением



а)

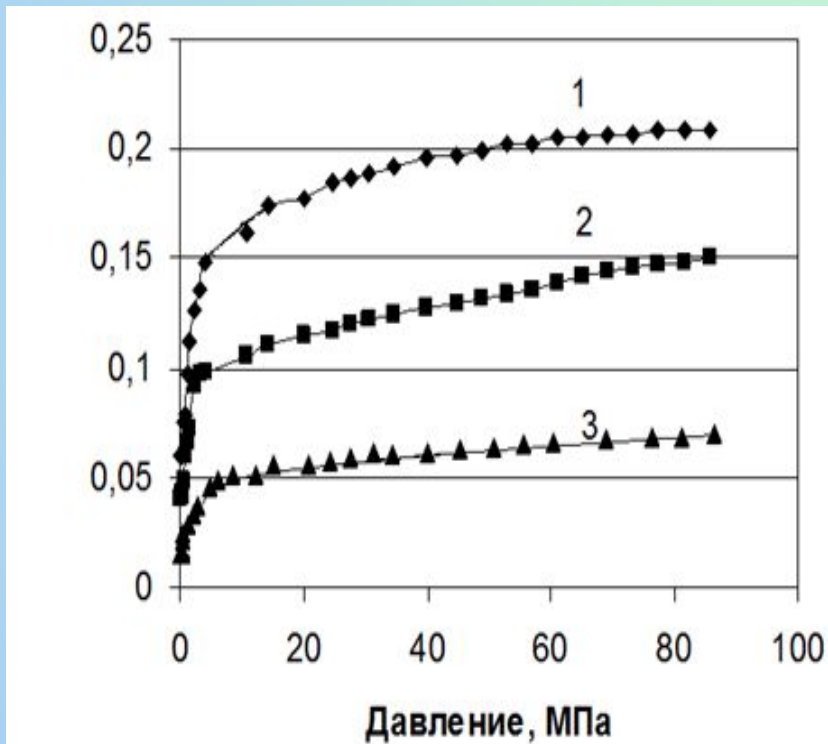


б)

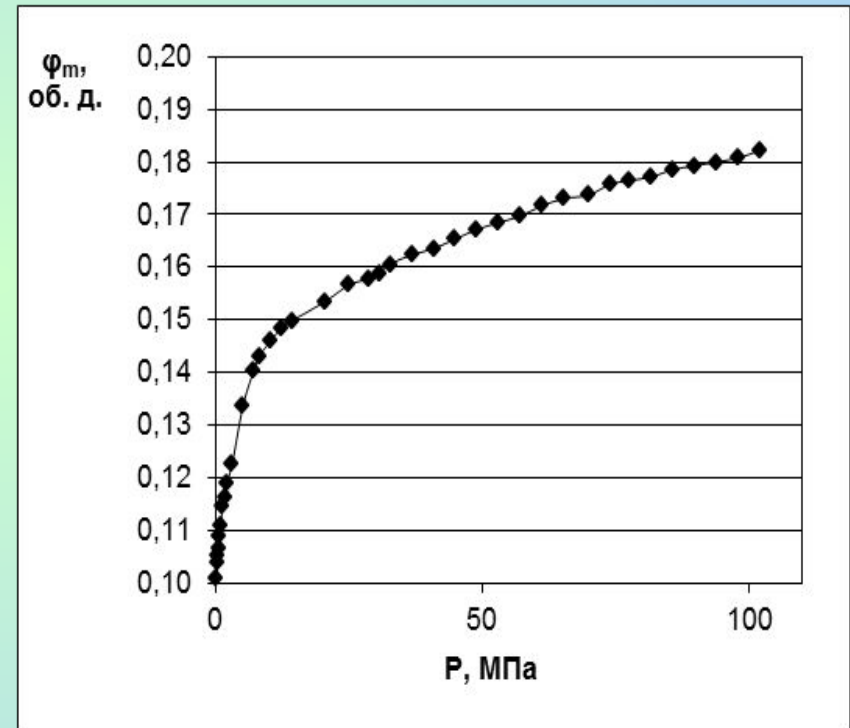
Рис. Зависимость φ_m от давления уплотнения для макродисперсных наполнителей: стеклошарики марки ШСО-50 с $d_{cp} = 50\text{мкм}$ (а) и диоксид титана с $d_{cp} = 1,5\text{мкм}$ (б)

Кривые уплотнения дисперсных наполнителей (порошков) разной природы и размеров

Кривые уплотнения нанонаполнителей с диаметром 1-100нм под давлением



а)



б)

Рис. Зависимость ϕ_m нанонаполнителей с $d_{cp} = 7-40$ нм (а): - Аэросил ОХ-50 (1), R7200 (2) и AluС (3); б) - белая сажа БС-100 с $d_{cp} = 20$ нм

Кривые уплотнения коротких волокон разной длины

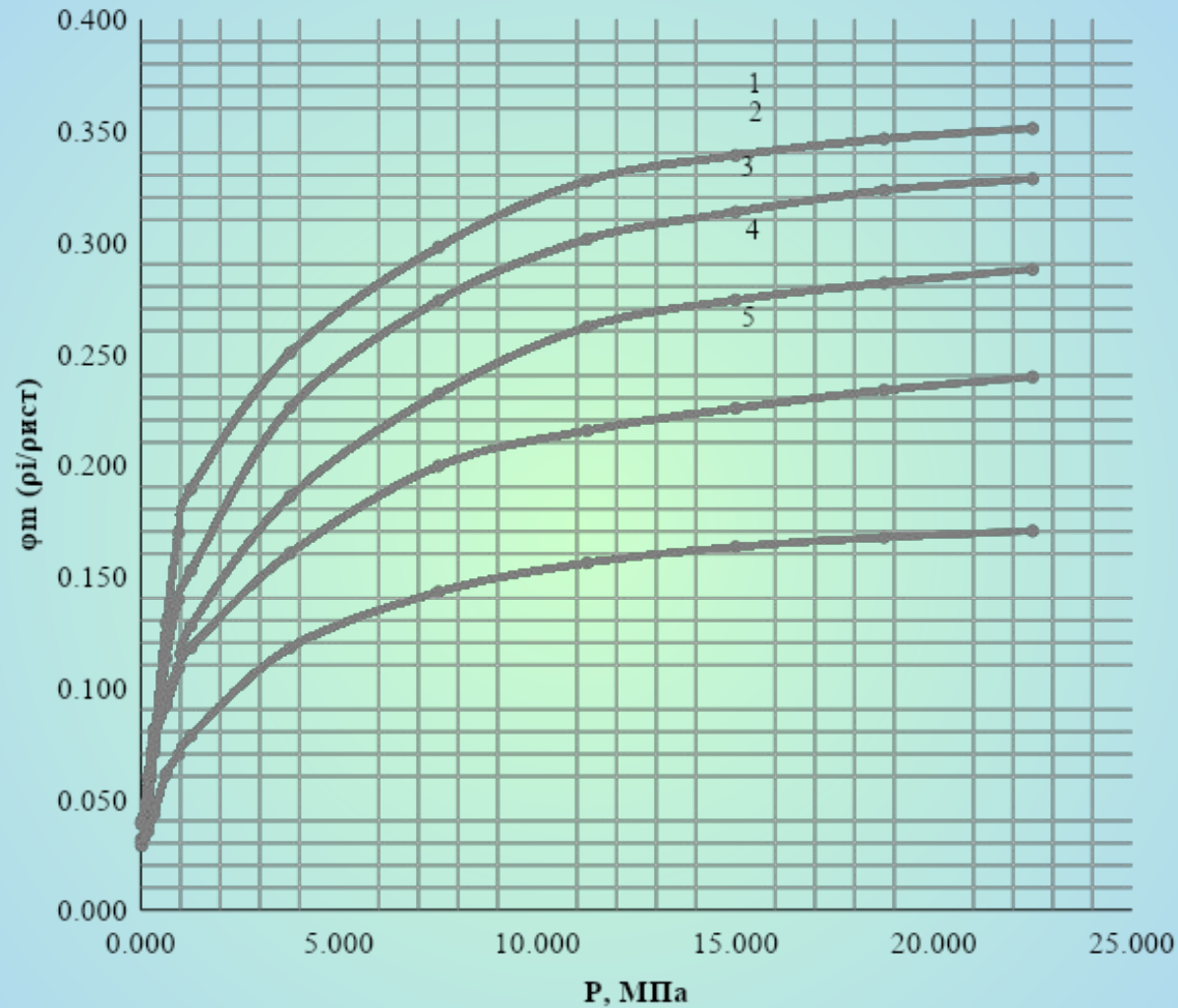
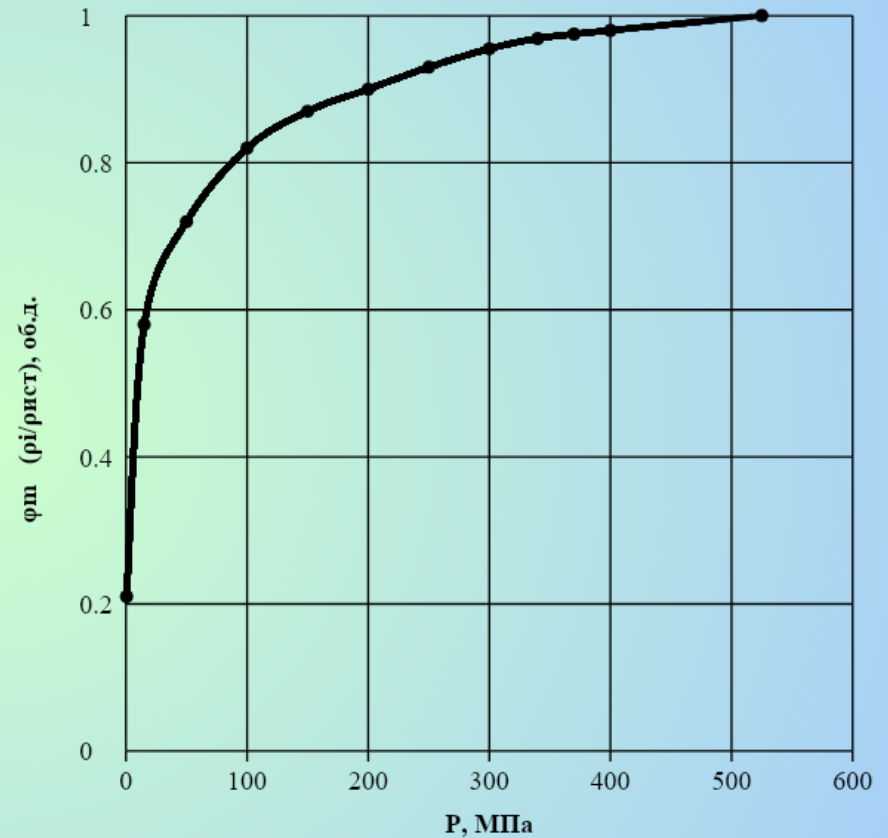
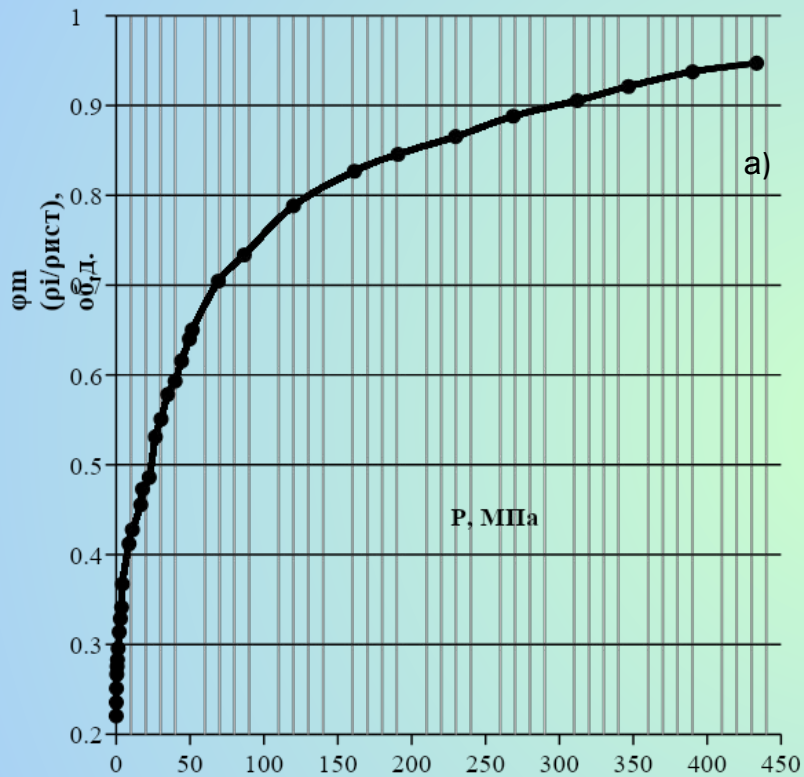


Рисунок – Кривые уплотнения волокон (ровинг марки ПКО-2-2-СГ) от давления при длине равной (мм)
:1 - 5 мм, 2 - 10 мм, 3 - 20 мм, 4 - 30 мм и 5 - 50 мм

Кривые уплотнения дисперсных наполнителей с деформирующимися частицами



б)

Рисунок. Кривые уплотнения порошка древесины (а) и полиимидного порошка марки ПИ-ПР-20 (б) при 20°C от давления

Кривые уплотнения дисперсных наполнителей (порошков) разной природы и размеров

Кривые уплотнения наполнителей с деформируемыми частицами под давлением

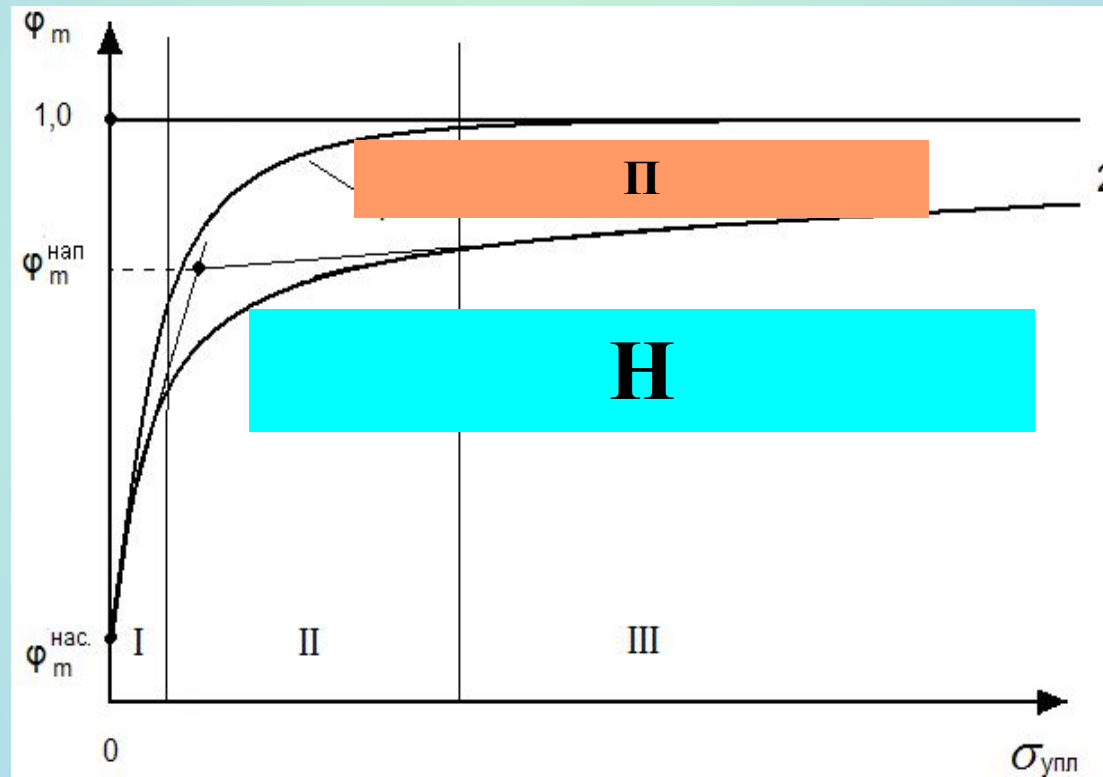


Рис. Зависимость φ_m от давления уплотнения для макродисперсных наполнителей: диоксид титана с $d_{cp} = 1,5 \mu\text{м}$ (а) и стеклошарики марки ШСО-50 с $d_{cp} = 50 \mu\text{м}$

Упаковка дисперсных частиц разного диаметра

Усредненные значения параметра φ_m (об. д.) для твердых наполнителей с разными размерами частиц, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведены ниже:

- | | |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| -наночастицы (НЧ), размер 1-100нм - | $\varphi_m \approx 0,05 - 0,255$ об. д. |
| -ультрадисперсные (УДЧ), размер 0,1 -1,0 мкм - | $\varphi_m \approx 0,20 - 0,30$ об. д. |
| -микрочастицы (МикЧ), размер 1,0 – 5 (10) мкм - | $\varphi_m \approx 0,255 - 0,40$ об. д. |
| -макрочастицы (МакЧ), размер 10-40мкм - | $\varphi_m \approx 0,40 - 0,55$ об. д. |
| - крупные частицы (КрЧ), размер более 50мкм - | $\varphi_m \approx 0,55 - 0,64$ об. д. |

Зависимость параметра φ_m от природы дисперсных частиц

Параметр φ_m зависит от природы, формы и деформируемости частиц под давлением:

-шарообразные твердые крупные частицы- $\varphi_m \approx 0,60-0,64$ об. д.

-короткие жесткие волокна (до 15мм) - $\varphi_m \approx 0,15-0,35$ об. д.

-газообразные частицы - $\varphi_m \approx 0,80-0,98$ об. д.

- пластичные частицы

(деформируются под давлением) - $\varphi_m \approx 0,80-0,94$ об. д.

Зависимость параметра φ_m от размера дисперсных частиц

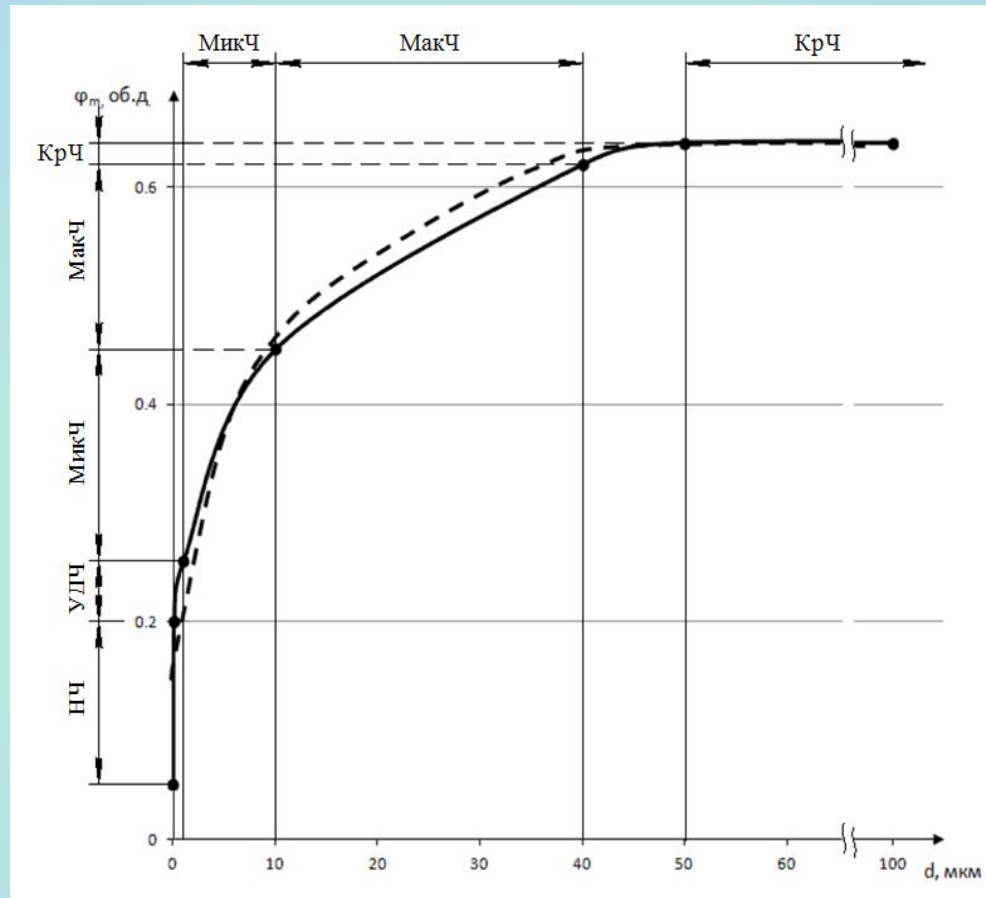


Рисунок 1 – Зависимость параметра φ_m для дисперсных наполнителей от диаметра твердых частиц. Пунктир – кривая, аппроксимированная выражением (1).

Экспериментальная зависимость $\varphi_m = f(d)$ хорошо аппроксимируется выражением:
 $\varphi_m = 0.64 - 0.5 \cdot \exp(-0.1 \cdot d)$

Зависимость параметра φ_m от размера дисперсных частиц

Экспериментальная зависимость

$$\varphi_m = f(d)$$

хорошо аппроксимируется выражением:

$$\varphi_m = 0.64 - 0.5 * \exp(-0.1 * d)$$

Влияние формы частиц наполнителя на параметр φ_m

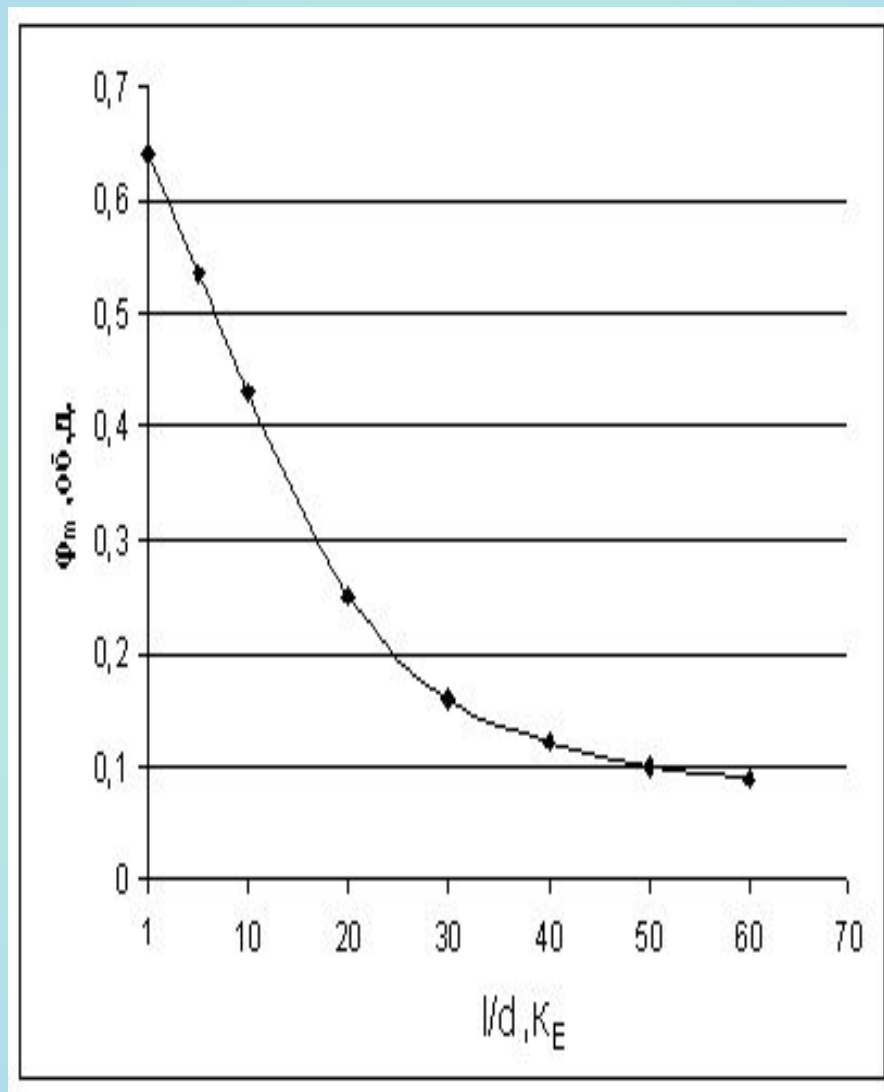
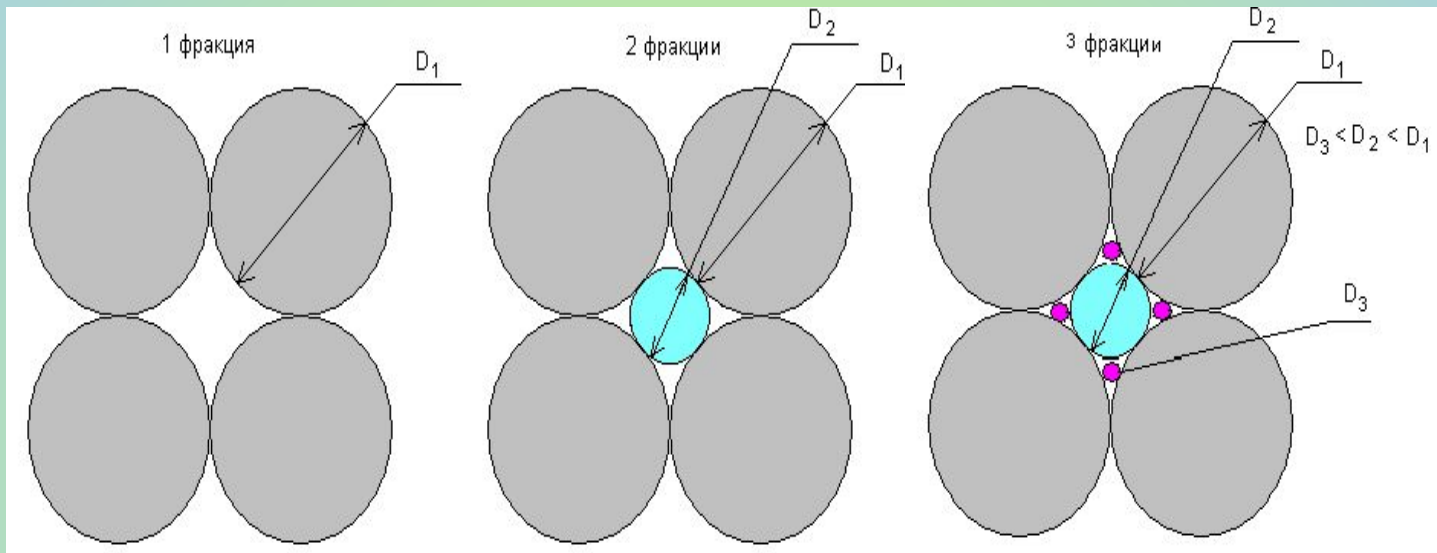


Рис. Зависимость φ_m для наполнителей различной формы частиц от отношения l/d , (кЕ)

Регулирование параметра φ_m для дисперсных наполнителей (порошков)



Состав - 1 фракция

$$\varphi_m = 0.637$$

Состав - 2 фракции

$$\varphi_m = 0.868$$

Состав - 3 фракции

$$\varphi_m = 0.928$$

Состав - 4 фракции

$$\varphi_m = 0.938$$

Расчет плотных составов наполнителей с прерывистой гранулометрией

1. Максимальная упаковка 1-ой фракции наполнителя с d_1 :
 $\varphi_{н1} = 0,637$ об. д. (кубическая упаковка);

2. Определение размера (диаметра) частиц 2-ой фракции наполнителя по отношению к диаметру 1 фракции:

$$d_2 = d_1 (1/ \text{Cos } 30^\circ - 1) = 0,157d_1 ;$$

соотношение диаметров частиц 1 и 2-ой фракции $d_2 / d_1 = 0,157$

3. Определение содержания 2-ой фракции наполнителя с размером частиц d_2 в плотном составе:

$$\varphi_{н2} = (1 - \varphi_{н1}) \varphi_{н1} = (1 - 0,637) 0,637 = 0,231 \text{ об. д.}$$

4. Определение максимальной упаковки плотного состава наполнителей с d_2 и d_1 :

$$\varphi_m = \varphi_{н1} + \varphi_{н2} = 0,637 + 0,231 = 0,868 \text{ об. д.}$$

Основные характеристики наполнителей для построения структуры и создания ДНПКМ с заданными свойствами:

- форма частиц – коэффициент формы частиц – k_e ; $\eta_c = \eta_0(1 + k_e\varphi_n)$
- размер частиц – диаметр – d (или диаметр эквивалентной сферы – $d_{эс}$);
- короткие волокна – диаметр (d), длина (L) и критическая длина волокна ($L_{кр}$);
- распределение частиц по размерам (дифференциальная или интегральная кривые распределения частиц) – гранулометрический состав наполнителя;
- удельная поверхность наполнителя – $S_{уд}$ (общая - $S_{об}$, внутренняя - $S_{вн}$ и геометрическая – $S_{г}$);
- пористость частиц наполнителя (суммарный объем пор – $V_{п}$, размер пор - r);
- упаковка частиц, максимальная доля наполнителя в ДНПКМ – φ_m ;
- плотность: истинная – $\rho_{и}$, кажущаяся – $\rho_{каж}$ и насыпная – $\rho_{нас}$;
- специальные характеристики, необходимые для получения требуемых свойств ДНПКМ

СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ

