

利用分形评定高聚物 / 无机粒子体系的分散效果^{*}

李鸿利 郑秀婷 吴大鸣 牟勇强

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所, 北京 100029)

摘要 利用分形可定量描述不规则、随机的、非线性物理化学现象的特点, 对原位气泡拉伸法制备的高聚物 / 无机粒子复合材料的分散效果进行定量分析。通过自建模型, 对气泡周围粒子的分散情况进行定量评定。

关键词 高聚物 无机粒子 模拟 分形 分散

原位气泡拉伸法^[1]利用气泡发泡过程中产生的高拉伸应变和气泡振动产生的高频振荡对气泡周围的纳米粒子进行分散, 其作用机理如图 1 所示。该方法具有良好的分散效果, 不但在理论上获得证明, 在试验过程中也得到了充分的验证。笔者通过实验试样的电镜照片, 对分散效果已作了一些感性的分析。为了进一步分析分散的效果, 尤其是对原位气泡拉伸法分散的作用范围(即在气泡周围大约多大距离上原位气泡拉伸法分散效果比较明显)、整体和局部的分散效果需要进行定量分析。纳米粒子在高聚物基体中分散很复杂, 用传统的数学工具很难做出定量的数学描述, 笔者利用分形这个数学工具来做一些定量的描述。

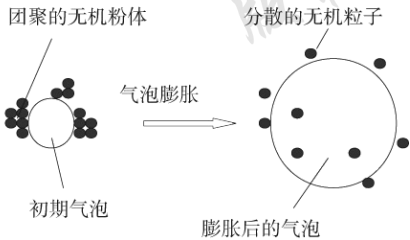


图 1 原位气泡拉伸分散法作用机理示意图

1 原位气泡拉伸法

在高聚物中添加纳米粒子可以大大改善材料的物理化学性能, 但是由于高聚物的加工工艺比较简单, 能够提供的分散力比较小, 例如常用的挤出机能提供的剪切速率只有 $10^3 \sim 10^4$ 数量级 (s^{-1}), 这对纳米粒子的分散来说是不够的。北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所吴大鸣教授提出利用气泡膨胀产生的高拉伸速率来对气泡周围的纳米粒子进行分散。原位气泡拉伸法可以用于高聚物熔体中固体颗粒团聚体的分散, 这是由于高聚物中微小颗粒及团聚体可以起到成核作用, 气泡优先在微小颗粒及团聚体处产生并膨胀, 产生原位拉伸分散。由于气泡膨胀的速度极快, 泡孔周围的高聚物会产生很大的

拉伸应力, 这种拉伸应力作用到微粒上就会迫使微粒分散。理论计算表明, 气泡膨胀时可以使其周围的高聚物熔体产生高达 10^6 数量级 (s^{-1}) 的拉伸速率^[2~4], 比一般机械分散法所能获得的剪切或拉伸速率高两个数量级, 因而可以获得优于常规分散混合设备的分散效果。

2 实验部分

2.1 原料

实验所用原料名称及用量见表 1。

表 1 原料名称及用量

体系	树脂		发泡剂		待分散料	
	名称	用量 / 份	名称	用量 / 份	名称	用量 / 份
1	HDPE	100	AC	0.5	纳米 $CaCO_3$	10
2	HDPE	100	AC	0.5	纳米 Mg - Al 水滑石	5

注: AC 为偶氮二甲酰胺。

2.2 仪器与设备

高速搅拌机: GRH - 10, 辽宁阜新市轻工机电设备厂;

场发射扫描显微镜: FEG - SEM (JSM - 6301F), 英国牛津公司;

透射电子显微镜 (TEM): H - 800 型, 日本日立公司;

精密挤出机: PSJ - 32 - 28A 型, 北京市塑料工业联合公司。

2.3 实验过程

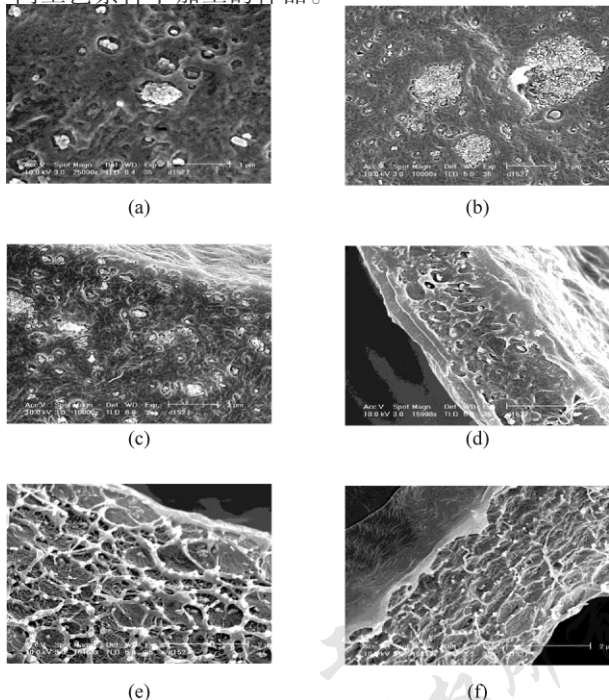
将一定量粉状 HDPE 和 E/VAC 及纳米 $CaCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、纳米 Mg - Al 水滑石进行烘干后添加 AC 发泡剂等原料在高速搅拌机中预混 3 ~ 5 min。将混合好的原料在精密挤出机上进行挤出发泡。实验中螺杆转速 68 r/min, 挤出温度(口模处) 185℃, 料条在 25℃ 的水中冷却。

^{*} 教育部重点科技项目 (104025)

收稿日期: 2004 - 09 - 20

2.4 样品的 TEM 照片

通过 TEM 对高聚物/无机粒子体系的分散状况进行了观察,它是最为直观的研究纳米粒子分散情况的方法之一。TEM 照片见图 2,图 2c ~图 2e 为不同工艺条件下加工的样品。



a—未发泡 HDPE/纳米 CaCO_3 ;

b—未发泡 HDPE/纳米 Mg-Al 水滑石;

c—发泡 HDPE/纳米 CaCO_3 ; d—发泡 HDPE/纳米 CaCO_3 ;

e—发泡 HDPE/纳米 CaCO_3 ;

f—发泡 HDPE/纳米 Mg-Al 水滑石

图2 HDPE/纳米填料体系的发泡(未发泡)样品的 TEM 照片

3 TEM 照片的分形分析

通过图 2c ~图 2f 可以看到,利用原位气泡拉伸法可以使无机粒子在高聚物中很好地分散。TEM 照片可以对分散效果做定性的分析,而且比较直观,但缺点是不能定量地分析分散效果。对于图 2c 和图 2d,通过 TEM 照片就可以判断哪张照片分散效果好,但是只通过 TEM 照片很难分析出图 2d、图 2e、图 2f 的分散效果哪一个最好。这就需要有一个指标,定量地描述出它们分散效果的优劣。笔者利用分形这个数学工具,用分形维数作判定依据,对分散效果给出定量的分析。

分形理论^[4~9]指出,分形模型或系统的自相似性是指某种结构或过程的特征从不同的空间尺度或时间尺度来看都是相似的,或者系统或结构的局域性质或局域结构与整体类似。一般情况下自相似性有比较复杂的表现形式,而不是局域放大一定倍数

以后简单地和整体完全重合。有的分形模型是按一定的数学法则生成的(如瑞典数学家科赫提出的 von Koch 曲线),因此具有严格的自相似性,这类分形通常称之为有规分形。而自然界里的分形,其自相似性并不是严格的,而是在统计意义下的自相似性,凡满足统计自相似性的分形称之为无规分形,例如海岸线、云的形状等都是无规分形。同样,气泡周围的纳米粒子也具有统计意义下的自相似性,属于无规分形。

由于气泡周围纳米粒子的结构和分布形态具有自相似性,气泡周围纳米粒子的分布可用分形模型进行定量描述^[9,10]。其机理是利用分形的构造过程即对初始元反复复制生成的原理,来随机模拟气泡周围粒子的空间构形及粒子的扩散和聚集,而得到的模型具有很好的自相似性,即构成自相似系统。

笔者初步建立了一个数学模型,假设以某点为中心、以 r 为半径的球体,设含于此球内部的粒子点的总数为 $M(r)$,如图 3 所示。



图3 分形模型建模示意图

如果点的分布是直线的,即有 $M(r) \propto r$; 如果点的分布是平面的,即成为 $M(r) \propto r^2$, 如果点的分布是在三维空间,那么就成为 $M(r) \propto r^3$ 。因此一般来说,如果能满足下式:

$$M(r) \propto r^D \quad (1)$$

$$\ln M(r) = D \ln r + k \quad (2)$$

就可以说点分布的分形维数是 D 。式(2)中 $M(r)$ 也不一定是点的个数,也可以是质量,或者其它的物理量。以气泡原点为圆心,从气泡壁开始计数,计算距离气泡壁为 r 范围内纳米粒子的数目,这里忽略粒子的大小,只计算粒子数目。对 TEM 照片进行分析计数,可以得到气泡周围纳米粒子分布的分形维数。利用提出的分形模型对图 2c ~图 2f 进行分形分析,对原位气泡拉伸法对分散相的分散结果进行定量分析,初步探讨分散结果和分形维数之间的关系及影响因素,结果见图 4 ~图 7。曲线 1 中 Mr 是

半径为 r 的圆内所有粒子数; 曲线 2 中 Mr 为 $r(n + 1) - r(n)$ 圆环内粒子数目, 其中 $n = 1, 2, \cdots$ 。

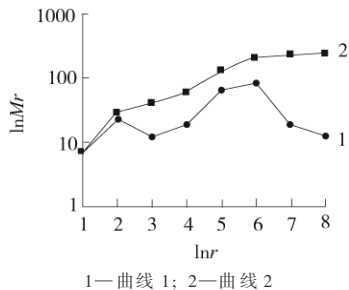


图 4 HDPE/纳米 CaCO_3 发泡样品(见图 2c)的分形曲线

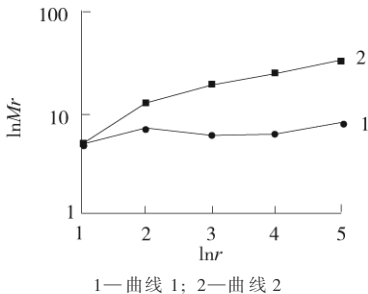


图 5 HDPE/纳米 CaCO_3 发泡样品(见图 2d)的分形曲线

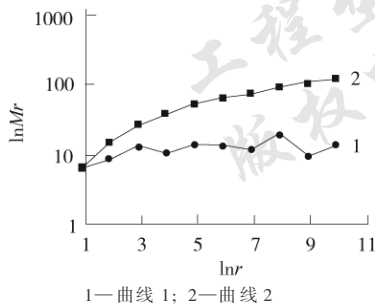


图 6 HDPE/纳米 CaCO_3 发泡样品(见图 2e)的分形曲线

对图 4 ~图 7 中的曲线 2 作线性回归, 分别得到式(3) ~式(6) 的方程:

$$y_1 = 1.7738x_1 - 2.1751 \tag{3}$$

$$y_2 = 1.2279x_2 - 1.0333 \tag{4}$$

$$y_3 = 0.6601x_3 - 0.1614 \tag{5}$$

$$y_4 = 0.7738x_4 - 0.2751 \tag{6}$$

对照式(3) ~式(6) 可以得出图 2c ~图 2f TEM

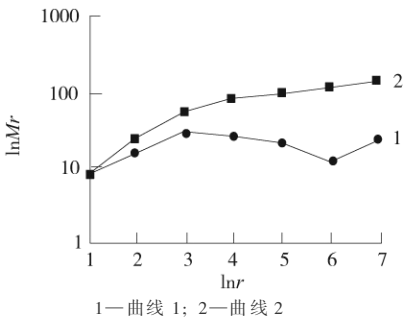


图 7 HDPE/纳米 Mg-Al 水滑石发泡样品(见图 2f)的分形曲线
照片的分形维数分别为 $D_1 = 1.7738$, $D_2 = 1.2279$, $D_3 = 0.6601$, $D_4 = 0.7738$ 。

4 结论

通过对照分析透射电子显微镜照片和分形维数可以得出: 一般说来分形维数为 0.6 ~1.3 时, 粒子的分散比较均匀, 在一定范围内, 分形维数越小, 分散效果越好。例如图 2e 的 $D_3 = 0.6601$, 分散效果很好。如果分形维数比较大, 大于 1.7, 分散效果就不令人满意, 粒子团聚现象严重。如图 2c 的 $D_1 = 1.7738$, 粒子团聚严重, 分散效果不好。

参考文献

- 1 Wu D M, Meng Q Y, Liu situ Y. In bubble-stretching dispersion mechanism for additives in polymers. Polym Phys, 2003, 4: 1051
- 2 Yoo H J, Han C D. Oscillations of a gas bubble growing (or collapsing) in viscoelastic liquids. AIChE, 1982, 28(6) : 1002
- 3 孟庆云. 原位气泡拉伸法制备高聚物纳米复合材料的机理: [博士论文]. 北京化工大学, 2002.
- 4 Han C D, Yoo H J. Studies on structural foam processing IV: bubble during mold filling. Poly Eng Sci Growth, 1981, 21(9) : 518
- 5 辛厚文. 分形理论及其应用. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.
- 6 陈项, 陈凌. 分形几何学. 北京: 地震出版社, 1998.
- 7 张志三. 漫谈分形. 长沙: 湖南教育出版社, 1993.
- 8 高安秀树, 沈步明, 常子明译. 分数维数. 北京: 地震出版社, 1989.
- 9 李厚强. 分形理论及其在分子科学中的应用. 北京: 科学出版社, 1993.
- 10 王文新, 董伯儒. 分形理论在聚合物共混界面研究中的应用. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(1) : 10

USING FRACTAL TO ASSESS THE DISPERSE EFFECT OF
POLYMER/INORGANIC PARTICLE SYSTEM

Li Hongli, Zheng Xiuting, Wu Daming, Mou Yongqiang

(Institute of Plastics Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The disperse effect of polymer/inorganic particle composite prepared by in situ bubble tension is quantitatively analyzed by fractal, which can quantitatively describe the interrupted, stochastic, non-linear physical and chemic phenomena. By making a fractal mathematical model, the dispersion of granules which are close to bubble is quantitatively assessed.

KEYWORDS inorganic particle, polymer, simulation, fractal, dispersion