Морфология и свойства полых стеклянных микросфер. Часть 1. О размерах промышленных полых стеклянных микросфер.

Morphology and properties of hollow glass microspheres. Part 1. On the dimensions of industrial hollow glass microspheres.

А.Н. ТРОФИМОВ, Л.В. ПЛЕШКОВ, А.В. БАЙКОВ, И.В. СТОГОВА

A.N. TROFIMOV, L.V. PLESHKOV, A.V. BAYKOV, I.V. STOGOVA

АО «НПО Стеклопластик»

NPO Stokloplastic

marinanv61@mail.ru

Проведены исследования размеров полых стеклянных микросфер с использованием трех различных методик. Показано, что результаты определения среднего диаметра микросфер с помощью лазерного анализатора частиц могут заметно отличаться от результатов замеров, проведенных с помощью ситового оборудования. Наиболее объективная оценка размеров полых стеклянных микросфер обеспечивается методом микроскопического анализа.

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, диаметр, плотность, прочность, кривая распределения, мода, медиана, анализатор, микрофотография, ситование, классификация, синтактик, композит

The sizes of hollow glass microspheres were studied using three different methods. It is shown that the results of determining the average diameter of microspheres using a laser particle analyzer may differ markedly from the results of measurements made using sieve equipment. The most objective estimation of the size of hollow glass microspheres is provided by microscopic analysis.

Keywords: hollow glass microspheres, diameter, density, strength, distribution curve, mode, median, analyzer, microphotography, sieving, classification, syntactic, composite

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-15-19

Введение

Полые микросферы, используемые в качестве мелкодисперсных наполнителей при изготовлении композитов низкой плотности конструкционного назначения, должны отвечать целому ряду требований, основными из которых являются следующие:

- микросферы должны иметь определенный уровень упруго-прочностных характеристик, соответствующий тому уровню напряжений, которые возникнут в проектируемой композитной конструкции при ее эксплуатации;
- полые микросферы не должны разрушаться в процессе их совмещения с другими исходными компонентами, а также во время формования композитного изделия;
- микросферы должны выдерживать не только воздействие температур, при которых происходит формообразование композитного изделия на их основе (для связующих на основе реактопластов – это температура полимеризации, для термопластичных связующих – температура плавления), но и заданную температуру эксплуатации изделия;
- материал микросфер должен быть устойчив к возможному химическому воздействию составляющих композит компонентов.

Естественно, что, кроме всего вышперечисленного, желательно также, чтобы стоимость микросфер не была слишком высокой. В наибольшей степени предъявляемому комплексу требований отвечают полые стеклянные микросферы. По этой причине в настоящее время полые стеклянные микросферы (ПСМ) стали наиболее массовым продуктом для изготовления синтактиковых композитов* конструкционного назначения [1–6].

Несмотря на то, что полые стеклянные микросферы используются в различных отраслях промышленности уже более полувека, их морфология и физические свойства изучены далеко не полностью.

Производители промышленных ПСМ характеризуют свою продукцию следующими обязательными показателями: средний диа-

метр, истинная плотность и прочность. Кроме этого, обычно указываются и некоторые другие характеристики микросфер: наличие и содержание аппрета, а также насыпная плотность или коэффициент заполнения объема. Очевидно, что все указываемые производителями характеристики микросфер – это некоторые обобщенные показатели всего огромного количества и многообразия ПСМ, образующих в совокупности ту или иную марку (группу).

Методы определения размеров полых стеклянных микросфер

Учитывая сложные физико-химические процессы, происходящие в момент формообразования полых стеклянных микросфер, практически невозможно получить полностью одинаковые по размерам, форме и свойствам микросферы даже в пределах одной единовременно наработанной партии. Также необходимо иметь в виду, что в получаемом продукте всегда имеется определенное количество частиц, представляющих собой микроагломераты из спекшихся (не разделившихся) микросфер относительно малого диаметра (рис. 1). Кроме этого, в массе анализируемых ПСМ часто можно обнаружить и некоторое количество фрагментов разрушенных микросфер, а также инородных включений микронных размеров.

Даже без подробного статистического анализа видно, что основную массу представленной выборки составляют микросферы размером 40–60 мкм, а некоторые мелкие микросферы объединены в агломераты (спекшиеся микросферы) размером более 50 мкм.

Для определения геометрических размеров полых стеклянных микросфер используют те же методы, которые традиционно используются при проведении гранулометрического исследования частиц микронных размеров [7, 8]. Это, во-первых, визуальный анализ изображений микросфер, полученных с помощью оптических и электронных микроскопов и, во-вторых, использование лазерных анализаторов, а также ситовых классификаторов частиц по размерам. Ситовой способ определения диаметра микросфер

* В России композиты на основе полых микросфер принято называть сферопластиками или сферопластиками. Буквальное значение этих терминов – сферический пластик. Очевидно, что это совсем не соответствует структуре и составу композитного материала, наполненного полыми микросферами.

В настоящей статье использован термин «синтактиковые композиты» (или «синтактики») на основе ПМ. Эти термины (syntactic composite или syntactic form) общеприняты в мировой научной и технической литературе для обозначения композитов, наполненных полыми мелкодисперсными наполнителями.

принципиально отличается от методов лазерного и микроскопического анализов. Если лазерные анализаторы, а также микроскопические исследования определяют количество ПСМ, находящихся в заданных размерных диапазонах (интервалах), то с помощью ситовых приборов определяется вес микрофсфер, диаметр которых вписывается в границы каждого размерного ряда.

Очевидно, что наиболее точные результаты измерений достигаются при визуальном анализе микрофотографий, полученных при помощи электронных и оптических микроскопов (рис. 2).

Агломераты

Рис. 1. Электронная микрофотография полых стеклянных микрофсфер марки MC ВП А9 2 гр.

Рис. 2. Микрофотографии микрофсфер марки MC ВП А9 2 гр.: а – микрофотография с оптического микроскопа; б – микрофотография с электронного микроскопа.

Анализ микрофотографий, полученных с помощью оптических приборов, позволяет более точно определять природу и количество содержащихся в микрофсферах различных агломератов, частиц вспененного стекла и других инородных включений (рис. 2а). Электронные изображения (рис. 2б) менее реалистичны и заметно «приукрашивают» действительность. По этой причине большинство компаний – производителей ПСМ в своих рекламных материалах обычно размещают фотографии микрофсфер, полученные с использованием не оптических, а электронных микроскопов. К сожалению, при использовании оптических и электронных микроскопов для получения статистически достоверных результатов требуется проведение большого количества трудоемких анализов из-за малого объема разовой выборки исследуемого материала. Ситовые и, особенно, лазерные анализаторы частиц позволяют существенно сократить время аналитических исследований, но при этом эти приборы «воспринимают» агломераты и другие инородные включения как одиночные микрофсферы. По этой причине результаты замеров, проведенных с помощью ситовых и лазерных

анализаторов, могут заметно отличаться от результатов исследований, полученных с помощью электронных, а тем более – оптических микроскопов.

На рис. 3 в виде дифференциальных кривых представлены полученные четырьмя различными способами функции распределения по размерам микрофсфер марки MC-ВП А9 2 гр. Исследования проводились на микрофсферах, отобранных из одной единовременно наработанной партии.

Рис. 3. Кривые распределения ПСМ марки MC-ВП-А9 гр. 2 по диаметру: 1 – кривая, построенная с помощью лазерного анализатора; 2 – кривая, построенная методом ситового анализа; 3 – кривая, построенная с помощью оптического микроскопа; 4 – кривая, построенная методом электронного микроскопического анализа.

Для кривых 1, 3 и 4, построенных с помощью лазерного анализатора, а также методами оптической и электронной микроскопии (рис. 3), ось ординат характеризует плотность количественного распределения микрофсфер в выбранных размерных диапазонах (отношение количества ПСМ, содержащихся в данном диапазоне, к общему количеству анализируемых микрофсфер, в процентах).

а

Для кривой распределения 2, построенной с использованием ситового анализатора, на оси ординат показано относительное весовое содержание ПСМ, находящихся в каждом размерном диапазоне, к общему весу анализируемой выборки, также в процентах.

Для более объективного анализа полученных результатов на оси абсцисс графика кривых распределения, было определено положение моды (D) и медианы (M). Мода позволяет определить наиболее часто встречающееся значение диаметра ПСМ, а медиана делит всю анализируемую выборку ПСМ на две равные части (весовые для кривой 2 и количественные для кривых 1, 3, 4). Точное определение значения моды – достаточно трудоемкая задача. Однако для большинства практических случаев можно использовать следующую формулу [9]:

б

$$D = U + b \frac{f_u - f_{u-1}}{2f_u - f_{u-1} + f_{u+1}},$$

где U – нижняя граница размерного диапазона, к которому относится наибольшее число замеренных значений; f_u – число замеренных значений в этом диапазоне; f_{u-1} и f_{u+1} – число замеренных значений в соседних (правом и левом) диапазонах; b – ширина диапазона, в котором находится мода.

В тех случаях, когда не требуется высокая точность, можно также использовать графический способ, определяя значение моды по верхней точке на кривой распределения (максимум на оси ординат графика).

Медиана дает более объективное представление о распределении диаметра микрофсфер, поскольку делит всю анализируемую выборку ПСМ на две равные части (весовые для кривой 2 и количественные для кривых 1, 3, 4). Нахождение медианы с достаточно высокой точностью можно определить методом вычисления площади под кривой распределения с помощью компьютерного сканирования. Кроме этого, медиану функции распределения можно также определить и расчетным путем, используя следующую зависимость [9]:

$$M = U + b \frac{n/2 - \sum f_{u-1}}{f_M},$$

где U – нижняя граница диапазона, в котором находится значение медианы; n – общее количество замеров; f_M – число замеренных

значений в диапазоне, в котором находится значение медианы; $(\sum f_{i-1})$ – сумма замеренных значений, находящихся в диапазонах левее того, в котором находится значение медианы; b – ширина диапазона, в котором находится медиана.

В таблице 1 приведены расчетные значения моды и медианы для всех четырех кривых распределения анализируемых микросфер по их диаметру. Расчеты производились в соответствии с рекомендациями, изложенными в работе [9].

Таблица 1. Расчетные значения моды и медианы для кривых распределения анализируемых микросфер по их диаметру.

Метод определения	Мода ($\text{м} \cdot 10^{-6}$)	Медиана ($\text{м} \cdot 10^{-6}$)
Лазерный анализатор (кривая 1)	3,6	3,8
Ситовой анализатор (кривая 2)	4,95	4,9
Оптический микроскоп (кривая 3)	3,8	4,2
Электронный микроскоп (кривая 4)	4,2	4,7

Анализируя данные, приведенные на рис. 3 и в таблице 1, можно отметить, что все кривые количественного распределения носят ярко выраженный асимметричный характер, т.е. значения моды и медианы для каждой из этих кривых не совпадают. Очевидно, что среднее значение измеряемой величины (среднее арифметическое) при асимметричном распределении также не будет совпадать ни с одной из структурных средних (модой и медианой). Из приведенных в таблице 1 данных видно, что кривые 1, 3 и 4, построенные по результатам лазерного и микроскопического анализов, имеют отрицательную асимметрию, т.е. значение моды заметно меньше значения медианы. В то же время, характер кривой распределения 2, построенной при помощи ситового прибора, близок к нормальному распределению, которое описывается уравнением:

$$y = a * e^{-bx^2}.$$

Этот вывод также подтверждается и тем, что значения моды, медианы и среднее арифметическое весового распределения практически совпадают (табл. 1).

Обращает на себя внимание и тот факт, что кривая 2, построенная по результатам ситового анализа, имеет отрицательную асимметрию (значение моды больше значения медианы), в то время, как у кривых количественного распределения асимметрия положительная (значение моды меньше значения медианы). Но главное отличие ситового метода в том, что положение моды и медианы на кривой весового распределения находятся заметно правее, чем моды и медианы на кривых, полученных методом количественного анализа. Следовательно, средний размер микросфер, определенный с помощью ситового оборудования, всегда оказывается больше, чем средний диаметр микросфер, замеренный лазерным анализатором или рассчитанный по результатам микроскопических исследований. Особенно велика эта разница при сравнении ситового и лазерного методов анализа. В нашем случае разница в результатах измерений, проведенных по этим двум методикам, составила более 40% (табл. 1). Как показали последующие исследования, этот вывод распространяется на все типы ПСМ от всех мировых производителей.

Причина столь серьезного влияния метода измерения диаметра ПСМ на конечный результат заключается в следующем. Известно, что средняя толщина полых стеклянных микросфер варьируется в значительно меньших (0,5–2 мкм) пределах, чем их диаметр (10–150 мкм). Если с помощью лазерного анализатора на кривой распределения разделить по медиане партию микросфер на две количественно равные группы, то окажется, что вес первой группы, содержащей ПСМ малого диаметра (левая ветвь кривой), окажется существенно меньше веса второй группы микросфер большого диаметра (правая ветвь кривой). Для того, чтобы уровнять веса этих двух групп, необходимо определенное количество микросфер из второй (правой) группы «добавить» к первой (левой). Таким образом, мы можем получить две группы ПСМ, равные по весу, но при этом количество микросфер в первой группе окажется значительно больше, чем во второй. Как следствие, медиана кривой весового распределения всегда оказывается смещенной в сторону ПСМ большого диаметра.

Как уже говорилось, в любой партии промышленных полых стеклянных микросфер всегда находится некоторое количество агломератов и фрагментов разрушенных микросфер. Очевидно, что при использовании лазерного и ситового аналитического оборудования, эти включения «учитываются» как отдельные микросферы, что определенным образом влияет на результаты измерений. Однако в условиях промышленного производства влиянием этого фактора можно пренебречь.

При промышленном использовании полых стеклянных микросфер для потребителя в большинстве случаев неважно, каким методом производились измерения, а также какое среднее значение диаметра (структурное или арифметическое) определялось производителем. Однако при проведении научных исследований, а также на стадии разработки синтактовых композитов со специальными свойствами, информация о том, каким способом определялся размер микросфер, становится необходимой.

Высокая производительность ситовых и, особенно, лазерных анализаторов предопределила их широкое использование при промышленном производстве ПСМ. Несмотря на то, что ситовой метод определения диаметра микросфер является более трудоемким, у него есть существенное преимущество, заключающееся в том, что ситовое оборудование позволяет калибровать (классифицировать) ПСМ по их размерам. На рис. 4 представлено оптическое изображение сеяных (калиброванных) полых стеклянных микросфер заданного размерного диапазона.

Рис. 4. Оптические микрофотографии сеяных (калиброванных) микросфер: а – микросферы диаметром 100–130 мкм марки Eccospheres SL-200 от компании Trelleborg (снимок сделан в отраженном свете); б – микросферы диаметром 120–170 мкм марки МС-ВП-А9 2 гр. от АО «НПО Стеклопластик» (снимок находящихся в воде ПСМ сделан в проходящем свете).

Очевидно, что для проведения научных исследований оптический и микроэлектронный методы представляются более эффективными. При анализе полученных микрофотографий лаборант-аналитик исключает из рассмотрения фрагменты разрушенных ПСМ, агломераты и другие инородные включения. Микроскопические исследования позволяют не только с высокой точностью определять реальные размеры и геометрию ПСМ, но и анализировать толщину их стенки, а также состояние внешней (рис. 5а) и внутренней (рис. 5б) поверхностей микросфер.

Рис. 5. Электронные микрофотографии полых стеклянных микросфер: а – фрагмент разрушенной микросферы с толщиной стенки 0,7 мкм; б – фрагмент разрушенной микросферы, находящейся в синтактовом композите.

О влиянии диаметра полых стеклянных микросфер на их свойства

Как уже отмечалось, основные потребительские свойства полых стеклянных микросфер определяются двумя главными показателями: истинной плотностью и прочностью. Очевидно, что эти характеристики взаимосвязаны: повышение прочности микросфер неизбежно влечет за собой повышение их плотности, поскольку прочность ПСМ определяется относительной толщиной их стенок [10–12]. Для получения ПСМ различной прочности приходится изменять соотношение исходных компонентов в химическом составе стекла, а также некоторые технологические параметры процесса формирования микросфер. Эти изменения приводят не только к изменению толщины стенки, но и к изменению их размеров.

На рис. 6 представлены кривые весового распределения полых стеклянных микросфер различной плотности по их диаметру**.

Как видно из представленных на рис. 6 данных, размеры легких и тяжелых ПСМ разнятся весьма существенно. Так, например, средний диаметр относительно легких микросфер первых трех групп составляет (по медиане) около 70 мкм, в то время как у тяжелых микросфер пятой группы – около 50 мкм. Подобная зависимость размеров ПСМ от их плотности характерна для всех промышленных полых стеклянных микросфер, представленных на мировом рынке. Все основные производители используют один и тот же технологический принцип получения полых стеклянных микросфер. Поэтому основные потребительские свойства (плотность и прочность), а также геометрические размеры ПСМ от разных компаний разнятся незначительно. Вариативность характеристик ПСМ также находится примерно на одном уровне.

Рис. 6. Кривые весового распределения полых стеклянных микросфер различной плотности от АО «НПО Стеклопластик»: 1 – МС-ВП-А-9 гр. 1 (0,22 г/см³); 2 – МС-ВП-А-9 гр. 2 (0,24 г/см³); 3 – МС-ВП-А-9 гр. 3 (0,29 г/см³); 4 – МС-ВП-А-9 гр. 4 (0,31 г/см³); 5 – МС-ВП-А-9 гр. 5 (0,38 г/см³).

На рис. 7 представлены кривые весового распределения некоторых марок полых стеклянных микросфер от компаний 3М (США) и Trelleborg (США) по их диаметру. Как видно из представленных данных, для ПСМ от этих производителей также отчетливо прослеживается взаимосвязь плотности микросфер с их диаметром: выше плотность – меньше средний диаметр [10, 11].

Рис. 7. Кривые весового распределения диаметра полых стеклянных микросфер различной плотности от компаний Trelleborg (США) и 3М (США): 1 – 3М K-15 (0,15 г/см³); 2 – 3М K-20 (0,192 г/см³); 3 – Trelleborg SL-200 (0,205 г/см³); 4 – Trelleborg IG-101 (0,32 г/см³); 5 – 3М K-37 (0,34 г/см³).

Очевидно, что между диаметром и прочностью ПСМ также должна существовать определенная взаимосвязь, поскольку прочность полых стеклянных микросфер непосредственно зависит от их плотности, которая, в свою очередь, определяет средний размер ПСМ.

Рассмотрению этого вопроса будет посвящена следующая статья, в которой также будут рассмотрены и другие факторы, определяющие прочность полых стеклянных микросфер.

Заключение

Наиболее точные результаты измерений диаметра полых стеклянных микросфер достигаются при визуальном анализе микрофотографий, полученных при помощи электронных и, особенно, оптических микроскопов. Анализ микрофотографий, полученных с помощью оптических приборов, позволяет более точно определять содержание в микросферах агломератов, частичек вспененного стекла и других инородных включений.

Ситовые и лазерные анализаторы микрочастиц позволяют существенно сократить время анализа, однако эти приборы учитывают агломераты, фрагменты разрушенных микросфер и другие

** Анализ проведен в АО «НПО Стеклопластик» с использованием ситового анализатора частиц HOSOKAWA ALPINE e200 LS.

инородные включения как одиночные микросферы. По этой причине распределение размеров ПСМ, определенное с помощью силового и лазерного оборудования, не совпадает с результатами исследований, проведенных с помощью оптических и электронных микроскопов.

Средний диаметр легких и тяжелых полых стеклянных микросфер существенным образом зависит от их плотности. Чем выше плотность ПСМ, тем меньше их диаметр.

Литература

1. Асланова М.С., Стеценко В.Я., Шустров А.Ф. Полые неорганические сферы. Химическая промышленность за рубежом, №9, 1981, НИИТЭХИМ.
2. Полимерные композиционные материалы. Свойства, структура, технологии. Под ред. Берлина А.А. С-Петербург: Профессия, 2009.
3. K.C. Yung, B.L. Zhu, T.M. You, C.S. Xie. Compos. Sci. Technol. 69, 260 (2009).
4. N. Gupta, S. Zeltmann, V. Shunmugasamy, D. Pinsetty. Applications of polymer Matrix Syntactic Foams. JOM, Vol.66, No2, 2014.
5. Trofimov A., Pleshkov L. Hollow glass microspheres for high strength composite cores. Reinforced Plastics, July-August 2006.
6. E. Barder, J. Nelson, W. Beck Improving properties in rigid urethane forms using glass bubbles. Cellular plastics, November-December, 1977.
7. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987.
8. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012.
9. Закс Л. Статистическое оценивание. М.: Статистика, 1976. С. 91–100.
10. E. Woldesenbet, N. Gupta H. Jerro Effect of microballoon radius ratio on syntactic foam sandwich composites. J Sandwich Struct Mater 2005\$ 7(2): p. 95–111.
11. M. Porfiri, N. Gupta Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites. Composites Part 2 September, 2008. p. 169.
12. Bardella, F. Genna. On the elastic behavior of syntactic foams. University of Bresci. May 2000.