纳米复合材料分散相分散均匀性的分形表征

聂 鹏 王新鑫 高 霁 张锴锋

(沈阳航空工业学院 机电工程学院, 沈阳 110136)

摘 要: 针对传统的纳米复合材料分散相分散均匀性评价方法的不足, 提出了一种以分形理论为数学模型基础, 以纳米复合材料的透射电镜(TEM, Transmission Electron Microscope)图像为评价对象的分散相分散均匀性的定量评价方法. 运用离散对象构成的自然分形体的分形维数建立了分散相分散均匀性的数学模型. 将纳米复合材料 TEM 图像进行图像处理, 以纳米复合材料 TEM 图像的中心为圆心以不同的半径做圆, 提取不同的圆内的粒子数与回转半径, 并在双对数坐标中直线拟合. 该直线的斜率的倒数即为分散均匀性参数, 并以此作为评价分散相分散均匀性的指标. 将该方法实际应用于聚合物基纳米填充复合材料分散相分散均匀性的描述, 验证了该评价方法的可行性.

关 键 词: 纳米复合材料; 分散相; 均匀性

中图分类号: TB 301

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2009)07-0852-04

Fractal characterization of uniformity of discrete phase in nanocomposites

Nie Peng Wang Xinxin Gao Ji Zhang Kaifeng

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110136, China)

Abstract: The traditional method to evaluate uniformity of discrete phase in polymer nanocomposite is deficient. A quantitative description method was proposed to evaluate uniformity of filling particles in polymer nanocomposite. The method is based on the mathematical model of fractals theory and takes the TEM (transmission electron microscope) image of polymer nanocomposite as the research object. An evenly distributed dispersed phase of the mathematical model was established by using a natural sub-fractal dimension formed by discrete objects. Then, the polymer nanocomposite TEM image was processed with image processing. Circles were drawn with different radius and with the TEM image's centroid as the circle center. The particle counts and gyration radius were extracted from the circles of the different radius and made coordinates of linear fitting in bi-logarithm. The reciprocal value of the linear slope just is uniformity parameter, which can be used as the evaluating indicator to evaluate the uniformity. The method was applied to describe the polymer-nano-particle composites, and the feasibility of the evaluating was verified.

Key words: nanocomposite; discrete phase; uniformity

纳米复合材料分散相的分散均匀性是指纳米颗粒在复合材料基质中的均一性. 分散相在基质中分散的不均匀会导致纳米复合材料局部应力集中, 不能保证纳米复合材料性能的一致性. 传统的表征方法如透射电镜表征法[1-3]、扫描电子显微镜表征法[4]、原子力显微镜表征法[5]均存在着局限性. 因此, 使用恰当的参数来定量描述纳米复合材料分散相分散均匀性的特性, 具有较大的意义. 有研究表明, 超微粉体具有分形特征[6-8], 依据超微粉体的这一特征, 本文建立了纳米复合材料分散相分散均匀性的数学模型并提出了相应的参数提取方法.

收稿日期: 2008-05-28

项目基金: 航空科学基金资助项目(05G54009); 辽宁省科学技术基金资助项目(20061003)

作者简介: 聂 鹏(1972-), 男, 吉林省吉林市人, 博士生, niehi@163.com.

1　理论基础

用半径为 ε的球去度量球内所包含的质点数目,如果质点分布在平面上,则球横截面内所含的质点数为 $M(\varepsilon) \propto \varepsilon^2$;如果质点分布在空间,则 $M(\varepsilon) \propto \varepsilon^3$. 类似地,如果质点分布有自相似性,则有[9]

$$M(\varepsilon) \propto \varepsilon^D \qquad (1)$$

式中,$M(\varepsilon)$为半径为 ε的盒子内质点数;D 为维数. 定义回转半径为[9]

$$R_g(S) = \left(\frac{1}{S}\sum_{i=1}^{S} r_i^2\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2)$$

式中,r_i 为第 i个质点离分形质量中心 O 的距离;S为以 O 为圆心,以 R_g 为半径的盒子内的质点数.

由式(2)可知,如果以 R_g 作为盒子的半径,则盒子内质点的数目应为

$$S \propto R_g^D \qquad (3)$$

式(3)可改写为

$$R_g \propto S^{\frac{1}{D}} \qquad (4)$$

由式(4)得,纳米复合材料分散相的分散均匀性函数为

$$R_g \propto N^{\frac{1}{P}} \qquad (5)$$

式中,N 为半径为 R_g 的圆内分散相粒子的数目;P 为分散均匀性参数.

2　分散相分散均匀性参数的提取

由于纳米复合材料透射电镜(TEM, Transmission Electron Microscope)图像通常存在背景亮度不均匀、分散相边界与图像背景灰度差小的特点,因此需要对 TEM 图像依次进行分区灰度平衡、逐点亮度调整、图像叠加和二值化等步骤的图像处理,形成高质量的二值图像,以便提取分散相颗粒的像素点数.

将 TEM 图像经过预处理后,用重心法求取 TEM 图像的中心点 O 和各分散相颗粒的中心点. 将分散相中心点用 1表示,其余像素点用 0表示,从而将待评价的纳米复合材料 TEM 图像简化为二值分散点阵图像.

由式(2)得

$$R_g(N) = \left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} r_i^2\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (6)$$

式中,r_i为 TEM 图上第 i个分散相粒子距 TEM 图中心 O 的距离;N 为以 O 为圆心,以 R_g为半径的圆内的分散相粒子数.

由式(5)得

$$R_g = KN^{\frac{1}{P}} \qquad (7)$$

对由 TEM 图转化而来的二值分散点阵图像进行处理. 以 O 为圆心,以半径 m_i (i= 1, 2, 3, …)做圆,测出该圆内的分散相颗粒的数目 N 和该圆内每个分散相颗粒至 O 的距离 r_i,由式(6)求出 $R_g(N)$,选取不同的半径 m_i,通过计算可以得出一组数据($\ln N$, $\ln R_g$).

由式(7)得

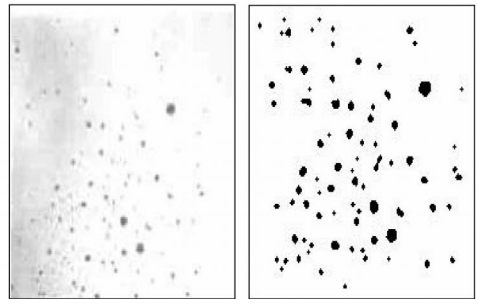
$$\ln R_g = \frac{1}{P}\ln N + \ln K \qquad (8)$$

显然,式(8)在双对数坐标中的图形为直线. 由于 $\ln K$ 为常数,对直线的斜率无影响,因此常数不影响维数 P 的大小. 在双对数坐标系中用直线拟合数据点($\ln N$, $\ln R_g$),该直线的斜率的倒数即为维数 P.

3　分散相分散均匀性参数提取实例

由于传统的纳米复合材料分散相分散均匀性评价中很少有量化的评价指标,本文选取在目视情况下分散均匀性差别明显的 3种纳米复合材料的 TEM 图像进行分散均匀性评价以证明本文方法的可行性.

图 1为采用膨胀气泡法在高黏度环氧树脂-丙酮溶液(动力黏度 $\mu = 27.1 \times 10^{-3}$ Pa·s)中添加纳米 SiO_2制备的环氧树脂-纳米 SiO_2复合材料的 TEM 图像及其二值图像[10].



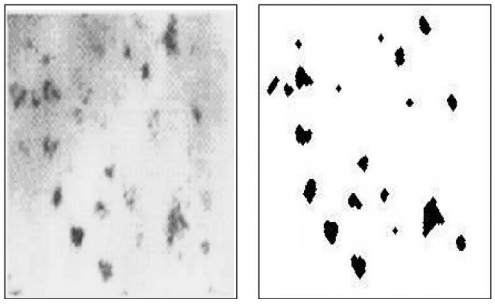
a　TEM 图像　　b　二值图像

图 1　膨胀气泡法制备的 SiO_2/环氧树脂纳米复合材料($\mu = 27.1 \times 10^{-3}$ Pa·s)

图 2为采用高速球磨法制备的丙烯酸酯-纳米 SiO_2复合材料的 TEM 图像及其二值图像[11].

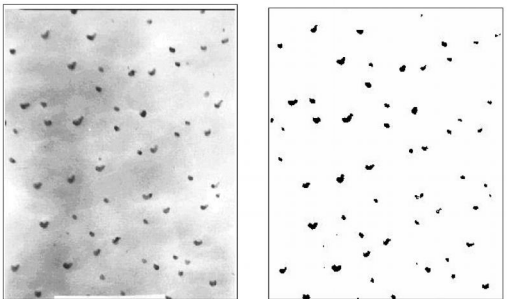
图 3为采用膨胀气泡法在中等黏度环氧脂-丙酮溶液(动力黏度 $\mu = 7.9 \times 10^{-3}$ Pa·s)中添加纳米 SiO_2制备的环氧树脂-纳米 SiO_2复合材料的 TEM 图像及其二值图像[12].

与数学上的分形不同,对于自然界大量存在



a TEM 图像 b 二值图像

图 2 高速球磨法制备的纳米 SiO_2/丙烯酸酯复合材料



a TEM 图像 b 二值图像

图 3 膨胀气泡法制备的 SiO_2/环氧树脂纳米复合材料

($\mu = 7.9 \times 10^{-3}$ Pa·s)

的分形,不仅相似性本身受限制(只有在统计意义下才有自相似性),而且这种自相似性存在的范围也受限制. 分形关系成立的尺度范围称为无标度区. 在选取回转半径过程中,半径选取的过小或过大都无法体现纳米复合材料的分形特征. 本文选取的回转半径在算法上设置了上限,即保证最大扫描圆的整体在被测图像内. 因此,本文选取拟合范围时尽量靠近回转半径大的一端.

图 4~图 6分别为图 1~图 3的拟合曲线. 将由图 1~图 3求得的维数 P 分别记为 P_1, P_2, P_3,由本文方法估计得到 $P_1 = 1.2211$, $P_2 = 1.5351$, $P_3 = 1.9910$ 可见, $P_1 < P_2 < P_3$, 通过目测不难看出图 1的分散均匀性最差,图 3的分散均匀性最好,图 2的分散均匀性在两者之间. 对于质点均匀分布在平面上的分形体,建立模型后用本文方法估计其维数理想值为 2 因此,维数 P 值越接近 2,分散相分散均匀性越好. 这就证明了维数 P 可以

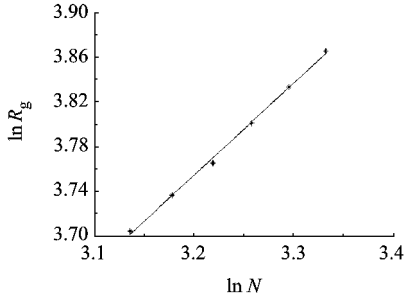


图 4 图 1维数 P 的拟合曲线

作为分散相分散均匀性的表征量,维数 P 值越接近 2,分散相分散均匀性越好.

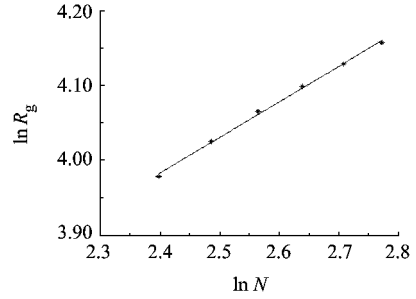


图 5 图 2维数 P 的拟合曲线

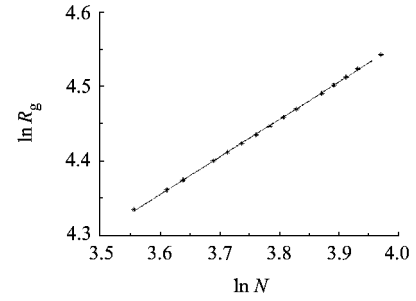


图 6 图 3维数 P 的拟合曲线

4 结束语

纳米复合材料分散相均匀性是纳米复合材料制备中的重要质量控制参数. 本文提出的基于分形理论的纳米复合材料分散相分散均匀性评价方法与传统的定性分析方法相比,能够更准确的定量描述分散相的均匀性. 同时,通过对聚合物基纳米填充复合材料分散相分散均匀性的分析,提出了以 2为评价标准的方法,弥补了原有方法中单纯比较维数大小的不足. 该方法可以为纳米复合材料的研制提供一定的理论依据,对实际生产具有一定的指导作用. 另外,纳米复合材料分散相粒度分布也是一个重要质量控制参数,分散相粒度的定量描述以及不同的粒度分布和分散相的均匀与材料性能的对应关系也是该领域今后研究解决的重要内容.

参考文献 (References)

[1] Enomoto H, Lerner M M. Synthesis of polymer/IT-TaS_2 layered nanocomposites[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(8): 1499-1507

[2] Carotenuto G, Nicolais L, Kuang X, et al. Preparation of PMMA-SiO_2 nanocomposites with high homogeneity[J]. Applied Composite Materials, 1995, 2(6): 385-393

[3] Akelah A, Salahuddin N, Hiltner A, et al. Morphological hierarchy of butadiene acrylonitrile/montmorillonite nanocomposite[J]. Nanostructured Materials, 1994, 4(8): 965-978

[4] Oriakhi C O, Farr I V, Lerner M M. Formation and thermal properties of layered nanocomposites with layered double hydroxides and polyanions[C]//Materials Research Society Symposium-Proceedings. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1997, 432: 297-307

[5] Du T, Ilegbusi O J. Synthesis and morphrologyical characterization on PVP/ZnO nano hybrid films[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 6105-6109

[6] 徐涛, 雷华, 于杰, 等. 滑石粉填充 PP材料中颗粒分布分形特征及其与冲击性能的关系[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 135-139
Xu Tao, Lei Hua, Yu Jie, et al. The particle fractal distribution in pp/talc materials and its relation with impact properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2002, 18(1): 135-139(in Chinese)

[7] 王永强, 王成端. 超微粉颗粒分形分布规律的研究[J]. 西南工学院学报, 2001, 16(4): 71-73
Wang Yongqiang, Wang Chengduan. Study on fractal distribution law of super-micro particles[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 2001, 16(4): 71-73(in Chinese)

[8] 郁可, 郑中山. 粉体粒度分布的分形特征[J]. 材料研究学报, 1995, 9(6): 539-542
Yu Ke, Zheng Zhongshan. Fractal characterisrics on granularity distribution of powder[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1995, 9(6): 539-542(in Chinese)

[9] 褚武扬. 材料科学中的分形[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 58-65
Chu Wuyang. Fractal on material science[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2007: 58-65(in Chinese)

[10] 陈芳, 赵学增, 聂鹏, 等. 基于分形的纳米复合材料分散相分散均匀性描述[J]. 塑料工业, 2004(1): 50-53
Chen Fang, Zhao Xuezeng, Nie Peng, et al. Fractal description of particle distribution in polymer nano-scale composites[J]. Plastics Industry, 2004(1): 50-53(in Chinese)

[11] 熊明娜, 武利民, 周树学, 等. 丙烯酸酯/纳米 SiO_2复合乳液的制备和表征[J]. 涂料工业, 2002(11): 1-2
Xiong Mingna, Wu Limin, Zhou Shuxue, et al. Preparation and characterization of acrylate/nano-SiO_2 compound emulsion[J]. Coating Industry, 2002(11): 1-2(in Chinese)

[12] 聂鹏, 赵学增, 陈芳, 等. 基于欠膨胀射流的 SiO_2/环氧树脂纳米复合材料制备方法的研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(6): 834-438
Nie Peng, Zhao Xuezeng, Chen Fang, et al. Study on SiO_2/epoxy nano-composites preparation method based on under-expanding jet[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2005, 19(6): 834-438(in Chinese)

(责任编辑: 文丽芳)

(上接第 **806**页)

图 2中转移轨道根数反映了整个编队卫星群的队形保持的难易. 以转移轨道偏心率为例, 偏心率越大, 卫星群越容易偏离设计队形, 队形保持越困难. 而施加队形保持控制的持续时间, 即转移时间, 又决定了转移轨道根数. 这造成转移轨道根数的优化与环绕星的队形保持燃料优化的耦合. 图 2中, 由于耦合的影响, 队形保持燃料是转移轨道根数、转移时间及编队构型的综合结果.

5 结　论

本文采用了遗传算法对编队卫星群机动轨道进行优化. 通过不同工况下的仿真计算, 确定了最优的机动时机、机动时间和队形保持控制, 分析了群机动变轨燃料消耗及转移轨道上的编队队形保持燃料消耗的影响因素, 仿真结果表明: ①遗传算法可以很好地应用在卫星群机动优化问题中; ②卫星群编队规模是转移轨道上的编队队形保持燃料消耗的主要影响因素之一; ③与单颗卫星的机动不同, 环绕星的队形保持燃料优化受机动轨道根数影响, 造成两种优化性能指标的耦合.

参考文献 (**References**)

[1] Leither J. Distributed spacecraft system s technology development program[R]. NASA, Goddard Space Flight Center, 2001

[2] Hoskins B A, Atkins E M. Spacecraft formation optimization with a multi-impulse design[R]. AIAA-2005-5835, 2005

[3] 李炎恒, 李俊峰, 高云峰, 等. 遗传算法在近圆轨道编队设计中的应用[J]. 清华大学学报 (自然科学版), 2006, 46(11): 1918-1921
Li Yanheng, Li Junfeng, Gao Yunfeng, et al. Genetic algorithm for the design of satellite formations with near-circular reference orbits[J]. Journal of Tsinghua University, 2006, 46(11): 1918-1921(in Chinese)

[4] Battin R H. An introduction to the mathematics and methods of astrodynamics[M]. New York: AIAA, 1987

[5] Gim Dong Woo. A precise analytic solution to the relative motion of formation flying satellites[D]. Texas: Dept of Aerospace Engineering, Texas A&M University, 2002

[6] Alfriend K T, Yan H. Evaluation and comparison of relative motion theories[J]. Journal of Guidance, Control, and Dynamics, 2005, 28(2): 254-261

[7] 陈统, 徐世杰. 基于遗传算法的最优 Lambert双脉冲转移[J]. 北京航空航天大学学报, 2007, 33(3): 273-277
Chen Tong, Xu Shijie. Optimal Lambert two-impulse transfer using genetic algorithm[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2007, 33(3): 273-277(in Chinese)

(责任编辑: 张　嵘)