

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, МОДЕЛИ И РАСЧЕТЫ СОСТАВОВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР И СВОЙСТВАМИ

И.Д. Симонов-Емельянов, К.И. Харламова

Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), ул. Малая Пироговская, д. 5 стр. 1, Москва, Российская Федерация, 119435

E-mail: Igor.simonov1412@gmail.com, kharlamki@gmail.com

Впервые представлены теоретические основы построения структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с позиций совместного рассмотрения модельных представлений Шкловского-Де Жена о формировании в пространстве структуры дисперсных наполнителей и, предложенной нами, обобщенной модели, включающей создание свободного пространства, его заполнение полимерной матрицей (связующее) и ее функционального деления на три составляющие – $\varphi_n = \Theta + B + M$ (Θ – доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами наполнителя; B – доля полимерной фазы-матрицы при максимальной упаковке дисперсной фазы; M – доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях). Установлены корреляционные зависимости между параметрами гетерогенности в пространстве (параметры решеток - Z и k_{yn}) и обобщенным параметром Θ , проведена классификация всех ДНПКМ по структурному принципу [тип структуры: РС – разбавленные, ННС – низко-наполненные, СНС – средне-наполненные (СНС-1 и СНС-2) и ВНС – высоконаполненные дисперсные системы]. Для описания структуры ДНПКМ предложены обобщенные (Θ, B, M) и приведенные параметры (Θ/B и Θ/S_n). Разработаны экспериментальные методики определения основного параметра дисперсного наполнителя для построения структур ДНПКМ - максимальная упаковка (k_{yn}) и максимальное содержание дисперсных наполнителей (параметр φ_m) разных размеров.

Показано, что построение всех возможных типов структур и составов ДНПКМ следует начинать с ВНС при содержании дисперсного наполнителя равного φ_m (фиксированная начальная точка), подобно построению ступенчатой ПИРАМИДЫ ЧИЧЕН ИЦА с вершиной - ВНС, основанием – полимерная матрица (ПМ) и со ступеньками – разные типы структур (СНС-2, СНС-1, ННС и РС).

Установлены зависимости физико-химических, реологических, физико-механических, электрофизических, теплофизических характеристик ДНПКМ от обобщенных и приведенных параметров, а также от параметров решеток Z и k_{yn} дисперсного наполнителя и показано, что тип структуры и ее параметры определяют свойства ДНПКМ. Полученные зависимости впервые позволили провести сравнение между собой характеристик ДНПКМ с одинаковыми типами структур, а не при постоянном значении содержания дисперсной фазы ($\varphi_n = Const$), что не корректно.

Эта концепция положена в основу создания высокотехнологичных, высокопрочных, теплопроводных и теплоизоляционных, а также электропроводящих и т.д. ДНПКМ. Новые теоретические положения можно распространить на построение структур композиционных материалов на основе металлической и керамической матриц.

Ключевые слова: дисперсная структура, полимерные композиционные материалы, параметры структуры

Для цитирования:

Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Теоретические основы, модели и расчеты составов дисперсно-наполненных полимеров с разными типами структур и свойствами. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 58–68. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.11.

For citation:

Simonov-Emelyanov I.D., Kharlamova K.I. Theoretical foundations, models and calculations of the compositions of particulate-filled polymers with different types of structures and properties. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 1. P. 58–68. DOI: 10.6060/R CJ.2024681.11.

**THEORETICAL FOUNDATIONS, MODELS AND CALCULATIONS OF THE COMPOSITIONS
OF PARTICULATE-FILLED POLYMERS WITH DIFFERENT TYPES
OF STRUCTURES AND PROPERTIES**

I.D. Simonov-Emelyanov, K.I. Kharlamova

Department of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites Processing, MIREA - Russian Technological University (M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), st. Malaya Pirogovskaya, 5/1, Moscow, Russian Federation, 119435

E-mail: Igor.simonov1412@gmail.com, kharlamki@gmail.com

For the first time, the theoretical foundations for constructing the structure of particulate-filled polymer composite materials (DFPCMS) are presented from the standpoint of joint consideration of Shklovsky-De Gennes model ideas about the formation of a structure of dispersed fillers in space and, proposed by us, a generalized model, including the creation of free space, its filling with a polymer matrix (binder) and its functional division into three components - $\varphi_p = \Theta + B + M$ (Θ is the proportion of the polymer phase-matrix for the formation of an interlayer between the filler particles; B is the proportion of the polymer phase-matrix at the maximum packing of the dispersed phase; M is the proportion of the polymer phase -matrices in boundary layers). Correlation dependences between the parameters of heterogeneity in space (lattice parameters - Z and k_{pac}) and the generalized parameter Θ were established; 1 and MFS-2) and HFS are highly filled disperse systems]. Generalized (Θ, V, M) and reduced parameters (Θ/V and Θ/Sn) are proposed to describe the structure of the DFPCMs.

Experimental methods have been developed for determining the main parameter of a dispersed filler for constructing DFPCMs structures - the maximum packing (k_{pac}) and the maximum content of dispersed fillers (parameter φ_m) of different sizes. It is shown that the construction of all possible types of structures and compositions of DFPCMS should begin with VMS with a content of dispersed filler equal to φ_m (fixed starting point), similar to the construction of the stepped CHICHEN ICA PYRAMID with the apex - HFS, the base - a polymer matrix (PM) and with steps - different types of structures (MFS-2, MFS-1, LFS and DS).

The dependences of the physicochemical, rheological, physicomechanical, electrophysical, thermophysical characteristics of DFPCMs on the generalized and reduced parameters, as well as on the lattice parameters Z and k_{pac} of the dispersed filler are established, and it is shown that the type of structure and its parameters determine the properties of DFPCMS. The obtained dependencies for the first time made it possible to compare the characteristics of DFPCMS with the same types of structures, and not at a constant value of the content of the dispersed phase ($\varphi_f = \text{Const}$), which is not correct.

This concept is the basis for the creation of high-tech, high-strength, heat-conductive and heat-insulating, as well as electrically conductive, etc. DFPCMs. New theoretical provisions can be extended to the construction of structures of composite materials based on metal and ceramic matrices.

Key words: disperse structure, polymer composite materials, structure parameters

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение направлено на решение основной задачи – создание материалов с комплексом новых свойств или их сочетанием, или повышением уровня одной из требуемых характеристик.

В основу получения композиционных материалов с ценными свойствами положены фундаментальные постулаты:

- обоснование и выбор исходных компонентов с необходимыми свойствами для достижения поставленной цели;

- обоснование выбора непрерывной фазы для формирования композиционного материала – матрицы (металл, керамика, полимер);

- варьирование составом материала из выбранных исходных компонентов с заданной матрицей;

- создание структуры материала с требуемым типом и параметрами, которые обеспечивают заданный уровень технологических и эксплуатационных свойств.

Свойства компонентов, состав, выбор матрицы, структура и ее параметры определяют комплекс как технологических, так и эксплуатационных свойств всех материалов, включая и дисперсно-наполненные полимерные композиционные материалы (ДНПКМ).

Теоретические основы построения монолитной структуры дисперсных систем, базирующиеся на рассмотрении гетерогенного гетерофазного материала, как единого целого, который состоит из трех принципиально разных взаимосвязанных структур:

Структура 1 – структура дисперсной фазы (наполнитель), которая построена в пространстве (гетерогенность);

Структура 2 – структура свободного пространства, образованного дисперсным наполнителем (гетерогенность);

Структура 3 – структура полимерной матрицы в свободном пространстве, представленная в виде трех функциональных составляющих.

ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НАПОЛНИТЕЛЯ И ФОРМИРОВАНИЕ СВОБОДНОГО ПРОСТРАНСТВА

Описание построения гетерогенности в пространстве представлено в работах Шкловского и Де Жена [1, 2]. Предложены модели построения различных гетерогенных структур и типов решеток в пространстве (теория решеток, упаковок) при различных содержаниях дисперсной фазы: гипотетическая решетка (ГР - отсутствие решетки), бесконечный кластер (БК), тетраэдрическая (ТР) и кубическая (КР) решетки с различными параметрами Z и k_{yn} (Z – координационное число или число касаний частиц наполнителя в единице объема, k_{yn} – коэффициент плотности упаковки наполнителя в объеме).

В теориях протекания (перколяция) и фракталов [1] также рассматриваются вопросы построения гетерогенных структур в пространстве.

Теория протекания направлена на решение и описание критических явлений в системах, струк-

тура которых состоит из топологически неупорядоченных элементов, к которым относятся ДНПКМ.

Задачи теории перколяции носят вероятностный характер, т. е. вероятность формирования структуры протекания определяется вероятностью занятости узла решетки сферой — частицей дисперсной фазы.

Анализ построения структуры наполнителя в пространстве показал, что при содержании дисперсной фазы менее 0,076 об. д. ($Z < 1$ и $k_{yn} < 0,076$) отсутствует топологическая связанность дисперсных частиц в объеме ДНПКМ и решетка не образуется, а носит гипотетический характер – гипотетическая решетка (ГР). С увеличением содержания дисперсной фазы в объеме ДНПКМ создаются условия для формирования структуры бесконечного кластера (БК) из взаимодействующих дисперсных частиц при $Z = 1$ и 2. Топология бесконечного кластера, согласно модели Шкловского - Де Жена, подобна редкой пространственной сетки из цепочек частиц дисперсной фазы (решетка отсутствует), связанных между собой прослойками полимерной фазы матрицы [1, 2].

Доказано, что условие начала протекания (образования бесконечного кластера) по касающимся сферам можно записать как:

$$\varphi_{n1} = N_{n1} \pi d^3/6 \approx 0,16 \pm 0,01 \text{ об. д.}$$

где φ_{n1} – критическое содержание сфер для условия протекания; N_{n1} – критическое содержание сфер в единице объема, обеспечивающих протекание; d – диаметр сферы.

Протекание по перекрывающимся сферам происходит при выполнении условия:

$$\varphi_{n1=2} = N_{n2} \pi d^3/6 \approx 0,34 \pm 0,01 \text{ об. д.}$$

φ_{n2} – критическое содержание сфер для условия протекания по перекрывающимся сферам; N_{n2} – критическое содержание сфер в единице объема, обеспечивающих протекание по перекрывающимся сферам.

Критическое содержание перекрывающихся сфер в ~2 раза больше, чем касающихся. Это связано с тем, что перекрытие сфер не входит в формирование протяженности бесконечного кластера (БК).

С увеличением содержания дисперсных частиц более $\varphi_{n1} > 0,15 - 0,17$ об. д. структура бесконечного кластера (БК) с $Z = 2$ переходит в решетчатые структуры различных типов с $Z \geq 3$. Структурный переход дисперсной системы от БК к первой тетраэдрической решетке (ТР) происходит в переходной области (ПО) изменения параметра Z от 2 до 3 и k_{yn} от 0,16 до 0,255.

Первая пространственная решетка – тетраэдрическая, формируется в ДНПКМ при $Z = 3$ и $k_{уп} = 0,255$ и реализуется при разном содержании дисперсной фазы (ϕ_n) в зависимости от значения максимальной упаковки ($k_{уп}$) и содержания наполнителя в ДНПКМ (параметр ϕ_m). Дальнейшее увеличение концентрации дисперсных частиц приводит к возрастанию параметра Z до 4 и 5 и $k_{уп} = 0,34$ и 0,43 и совершенствованию (увеличению контактов между частицами) тетраэдрической решетки структуры ДНПКМ.

Тетраэдрическая структура дисперсной системы характеризуется координационным числом Z равным 3, 4 и 5, а плотностью упаковки $k_{уп} = 0,255; 0,34$ и 0,43.

Структурный переход дисперсной системы от ТР к кубической решетке (КР) происходит в переходной области (ПО) изменения параметра Z от 5 до 6 и $k_{уп}$ от 0,43 до 0,52.

Кубическая решетка дисперсной системы (простая, гранецентрированная и объемно-центрированная) характеризуется $Z = 6, 7$ и 8, а также упаковкой частиц $k_{уп} = 0,52, 0,637$ и 0,68. Следует отметить, что при получении ДНПКМ, как показано в работе [3], максимально можно достичь $Z = 8$ и $k_{уп} = 0,68$.

На рис. 1 показана зависимость плотности упаковки ($k_{уп}$) от координационного числа (Z) для различных типов решеток (ГР, БК, ТР и КР), которая линейна и описывается как:

$$k_{уп.i} = 0,085 Z_{i-8} \quad (1)$$

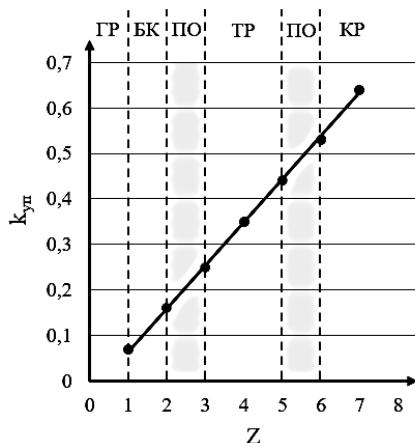


Рис. 1. Зависимость параметра плотности упаковки $k_{уп}$ для гетерогенных дисперсных систем от координационного числа Z для различных типов решеток

Однако при построении гетерогенности в пространстве авторы предложенных теорий практически не рассматривают того факта, что образу-

ющаяся гетерогенная структура наполнителя формирует свое свободное пространство, которое при создании монолитных композиционных материалов заполняется полимерной матрицей (или металлической, керамической и т.д.).

В связи с этим, структура ДНПКМ не рассматривается как система взаимосвязанных структур и перенести основные закономерности, полученные Шкловским и Де Женом на структурообразование реальных ДНПКМ, на практике в полной мере не удастся.

Таким образом, формирование структуры наполнителя в пространстве (гетерогенность) является только первой стадией организации структуры ДНПКМ, которая формирует свободное пространство, заполняемое в монолитном материале полимерной (металлической, керамической) матрицей.

Свободное пространство (пустотность) описывается параметрами, которые включают основные параметры, упаковку и содержание дисперсной фазы наполнителя (ϕ_n) – расстояние между частиц (a_{cp}) и объем пространства ($V_{сн}$), который равен $V_{сн} = 1 - \phi_n$.

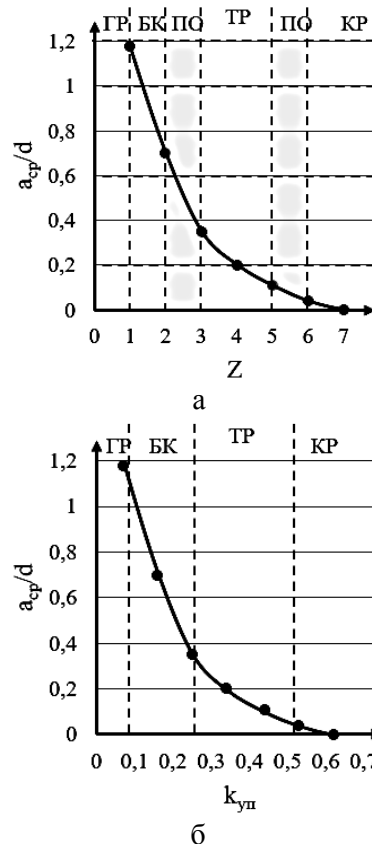


Рис. 2. Зависимость обобщенного параметра a_{cp}/d для ДНПКМ от координационного числа Z (а) и плотности упаковки $k_{уп}$ (б) при $\phi_m = 0,64$ об. д.

Среднестатистическое расстояние между частиц (a_{cp}) для наполнителя заданных размеров, формы, упаковки и содержания в пространстве можно рассчитать по формуле:

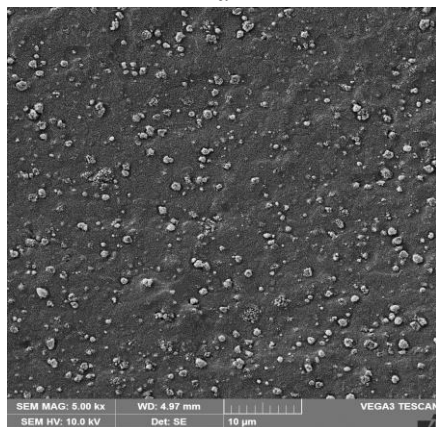
$$a_{cp} = d [(\varphi_m/\varphi_n)^{1/3} - 1] \text{ или } a_{cp}/d = [(\varphi_m/\varphi_n)^{1/3} - 1] \quad (2)$$

Геометрический параметр a_{cp} или приведенное значение к диаметру a_{cp}/d можно связать с основными параметрами Z и $k_{уп}$ для разных типов решеток (ГР, БК, ТР и КР (рис. 2).

Это указывает на то, что параметры свободного пространства и его построение в объеме зависят от параметров дисперсной фазы наполнителя и отправной точкой для его формирования является максимально упакованная система с $a_{cp} = 0$ с кубической решеткой (КР), когда значение параметров Z и $k_{уп}$ достигают максимального значения для данного наполнителя, а далее происходит расширение плотноупакованной дисперсной системы подобно расширению нашей Вселенной после большого взрыва.



а



б

Рис. 3. Звездное небо (а) и дисперсная структура ДНПКМ (б)

Фундаментальность этого процесса заключена в аналогии с образованием нашей Вселенной, которая в результате большого взрыва сверхплотной материи расширяется во времени (более

14 млрд. лет), создавая гетерогенность в пространстве (галактики, звезды, планеты и т.д.).

Вот почему так похожи снимки Вселенной и дисперсной структуры ДНПКМ (рис. 3).

ПОСТРОЕНИЕ ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ И ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Создание монолитной структуры ДНПКМ подразумевает заполнение свободного пространства, сформированное дисперсной фазой наполнителя в пространстве, полимерной матрицей.

Нами предложен системный подход к структурообразованию и обобщенная модель ДНПКМ и ее описание в обобщенных и приведенных параметрах [4–9]. Структура ДНПКМ рассматривается, как единое целое взаимосвязанных между собой структур: структура гетерогенности в пространстве (дисперсный наполнитель с объемной долей φ_n), структура свободного пространства и полимерной матрицы (связующее) с объемной долей φ_n , построенной в свободном пространстве ($V_{св} = \varphi_n$).

Полимерная матрица в свободном пространстве нами рассматривается с позиции ее функциональной деятельности в ДНПКМ и делится на три основные составляющие:

$$\varphi_n = \Theta + B + M \quad (3)$$

где Θ – доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами наполнителя; B – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между плотноупакованными частицами; M – доля полимерной фазы - матрицы в граничных слоях с толщиной (δ).

Доля полимерной фазы-матрицы Θ формирует полимерную прослойку между частицами в объеме дисперсной системы и рассчитывается по формуле:

$$\Theta = (\varphi_m - f^3 \varphi_n) / \varphi_m \quad (4)$$

где $f^3 = (1 + 2\delta/d)$, коэффициент учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ , мкм) к диаметру дисперсной частицы.

При толщинах граничного слоя от 50 до 500 нм в ДНПКМ и для дисперсных частиц с диаметром более ~ 10 мкм можно использовать для расчета упрощенную формулу:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_m \quad (5)$$

Объем между плотноупакованными дисперсными частицами в ДНПКМ заполняет доля полимерной фазы-матрицы (связующее) B , доля которой составляет:

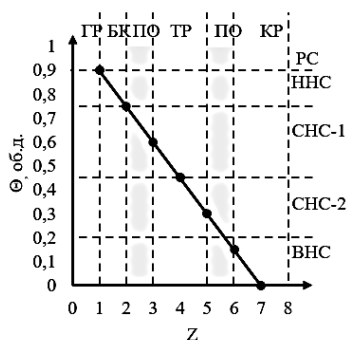
$$B = [(1 - \varphi_n) / \varphi_m] f^3 \varphi_n \quad (6)$$

Граничный слой в структуре ДНПКМ, описывается обобщенным параметром M , долю которого можно рассчитать по формуле:

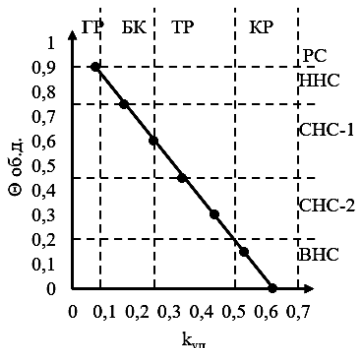
$$M = (f^3 - 1) \varphi_n \quad (7)$$

Как видно для расчета обобщенных параметров Θ , V и M используются основные параметры дисперсной фазы наполнителя, создающие гетерогенность и свободное пространство системы, что позволяет связать обобщенные параметры с основными параметрами решеток.

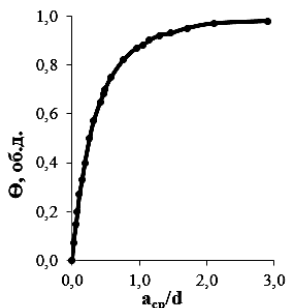
Впервые установлена корреляция между обобщенным параметром Θ структуры ДНПКМ и фундаментальными параметрами Z и $k_{уп}$ для различных типов решеток (ГР, БК, ТР и КР) и геометрическим параметром структуры $a_{ср}/d$ (рис. 4).



а



б



в

Рис. 4. Зависимость обобщенного параметра Θ от координационного числа Z (а), и плотности упаковки $k_{уп}$ (б) и приведенного расстояния $a_{ср}/d$ (в) для ДНПКМ

Рассмотрение построения структур ДНПКМ с позиций обобщенной модели для описания дисперсной структуры в терминах обобщенных параметров с учетом различных типов решеток, плотности упаковки дисперсных частиц позволило впервые представить корреляционные зависимости между параметрами решеток (Z и $k_{уп}$) и обобщенным параметром Θ структуры ДНПКМ и провести на количественном уровне классификацию всех дисперсных систем по структурному принципу [4].

Зависимость обобщенного параметра $\Theta = f(Z, k_{уп})$ представляет корреляционную зависимость, которая была использована для классификации ДНПКМ по структурному принципу с учетом теоретических положений теории решеток и упаковок.

По параметрам решеток Z , $k_{уп}$ и установленным характерным значениям обобщенного параметра Θ (рис. 4) была проведена классификация всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу [4].

Ниже приведены параметры структур ДНПКМ для различных дисперсных систем, согласно их классификации по структурному принципу:

- РС – разбавленные системы – $Z \leq 1$; $k_{уп} \leq 0,076$ и $1,0 \geq \Theta \geq 0,90$ об. д. (гипотетическая решетка - ГР);
- ННС – низко-наполненные системы – $1 \leq Z \leq 2$; $0,076 \leq k_{уп} \leq 0,16$ и $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д. (бесконечный кластер - БК);
- СНС – средне-наполненные системы – $3 \leq Z \leq 5$; $0,255 \leq k_{уп} \leq 0,43$ и $0,60 \geq \Theta \geq 0,30$ об. д. (тетраэдрическая решетка - ТР);
- СНС-1 (до предела текучести) – $3 < Z < 4$; $0,255 < k_{уп} < 0,34$ и $0,60 > \Theta > 0,45$ об. д. ;
- СНС-2 (с пределом текучести) – $4 \leq Z \leq 5$; $0,34 \leq k_{уп} \leq 0,43$ и $0,45 \geq \Theta \geq 0,30$ об. д. ;
- ВНС – высоконаполненные системы – $6 \leq Z \leq 7-8$; $0,52 \leq k_{уп} \leq 0,64-0,68$ и $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об. д. (кубическая решетка - КР);
- СВНС – сверх высоконаполненные системы – $\Theta < 0,0$ об. д. и $\varphi_n > \varphi_m$ (кубическая решетка - КР).

Таким образом, удается связать параметры решеток с обобщенными параметрами ДНПКМ и представить классификацию по структурному прин-

ципу, в которой типы решеток связаны с построением дисперсных систем с различными типами структур (таблица 1):

ГР → РС; БК → ННС, ТР → СНС и КР → ВНС

При создании дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с разными типами структур необходимо учесть все переменные, связанные с формой (k_c), размером (d), удельной поверхностью ($S_{уд}$), упаковкой ($k_{уп}$, φ_m), распределением частиц по размерам и их содержанием (φ_n), а также их влиянием на гетерогенность и построение структуры.

Таблица 1

Тип и параметры решеток, обобщенные параметры структуры ДНПКМ и их классификация по структурному принципу (параметр $\varphi_m = 0,64$)

п/п	Z	$k_{уп}$	Θ , об. д.	Классификация ДНПКМ
Гипотетическая решетка				
1	< 1	< 0,076	< 0,90	РС
Бесконечный кластер				
2	1	0,076	0,90	ННС
	2	0,16	0,75	ННС
Тетраэдрическая решетка				
3	3	0,255	0,60	СНС-1
	4	0,34	0,45	СНС-2
	5	0,43	0,30	СНС-2
4	Кубическая решетка			
4.1	простая (хаотическая)			
	6	0,52	0,20	ВНС
	7	0,6	0,015	ВНС
4.2	гранцентрированная			
	7	0,637	0,0	ВНС
4.3	объемно-центрированная			
	8	0,68	0,0	ВНС
5	Кубическая плотная			
	–	–	< 0,0	СВНС

Как правило в научных статьях авторы приводят данные по различным характеристикам ДНПКМ в зависимости от содержания дисперсного наполнителя, выраженные как правило в массовых (масс. д., и масс. %) и реже в объемных единицах (об. д. и об. %). Как показано в работах [5, 6] массовые единицы содержания наполнителя не

имеют никакого отношения к построению структуры ДНПКМ с другими наполнителями, а приводимые зависимости не связаны с типом и параметрами структуры. Приведенные данные от содержания дисперсного наполнителя в этом случае носят частный характер (верны для конкретной наполненной системы), которые нельзя сравнивать с другими ДНПКМ и не отражают основных параметров дисперсной структуры.

Обобщенная модель дисперсной структуры, включающая построение гетерогенности в пространстве, свободное пространство и полимерную матрицу их трех составляющих, описывается в обобщенных параметрах, выраженных только в объемных единицах (об. д. или об. %) и учитывает через параметр φ_m форму (k_c), размер (d), удельную поверхность ($S_{уд}$), упаковку ($k_{уп}$, φ_m), распределение частиц по размерам и их содержание (φ_n).

Основная задача разработчика ДНПКМ сводится к определению содержания (φ_n) реального дисперсного наполнителя в ДНПКМ с выбранной полимерной матрицей.

Попытки установить минимальную концентрацию ($\varphi_{мин}$) дисперсного наполнителя в ДНПКМ, и использовать ее как исходную точку для проектирования всех составов, не увенчалась успехом, т.к. она изменяется и зависит от исследуемой характеристики и не является постоянной величиной для данного наполнителя.

Таким образом, построение структуры ДНПКМ следует начинать с критической точки, которая характеризуется максимально плотной упаковкой частиц ($k_{уп}$, φ_m), создающих гетерогенность в пространстве, и параметры которой можно рассчитать или определить экспериментально (параметр φ_m).

Основной характеристикой для расчета параметров и определения типа дисперсной структуры ДНПКМ является максимальная упаковка дисперсного наполнителя в объеме – параметр φ_m , который позволяет установить предельное содержание наполнителя в монолитном материале, а также параметры исходной (критической) точки для построения всех типов структур.

При расширении плотноупакованной дисперсной системы с $\varphi_n = \varphi_m$ как и нашей Вселенной, увеличивается расстояние между частиц ($a_{ср}$), обобщенный параметр Θ и снижается концентрация дисперсного наполнителя ($\varphi_n \leq \varphi_m$), а система переходит от ВНС → к РС.

Для частиц шарообразной формы одного диаметра максимальная упаковка шарообразных

частиц составляет: кубической – 0,52-0,68 и гексагональной – 0,74. При изменении формы, размера и распределения частиц по размерам, т.е. для реального наполнителя параметр φ_m может, как уменьшаться (до 0,05), так и увеличиваться до 0,90 (гранулометрия плотных составов).

В связи с этим для реальных наполнителей теоретически рассчитать параметр φ_m практически не удается.

Для экспериментального определения параметра φ_m для любого дисперсного наполнителя нами предложены несколько основных методик:

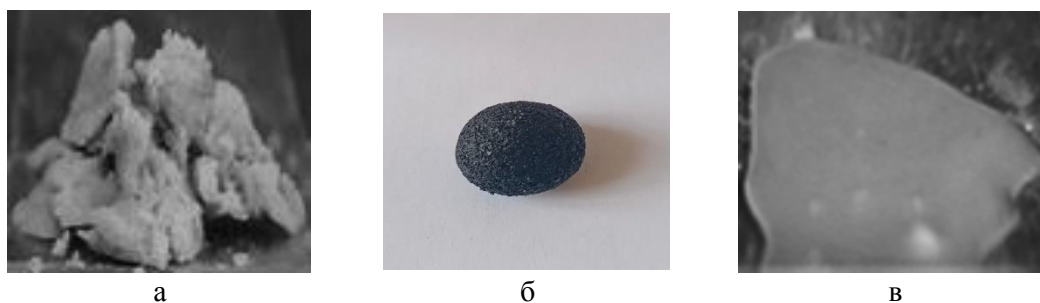


Рис. 5. Вид структуры дисперсного наполнителя при введении олигомера: а – рыхлая, б – монолитный шар и в – пластина

Специально для олигомерных систем была разработана методика определения параметра φ_m для дисперсных наполнителей по олигомероемкости (Y , г/100 г).

По данным олигомероемкости (Y) и маслоемкости (X) можно рассчитать значение параметра φ_m для промышленных марок дисперсных наполнителей (об. д.) по формуле:

$$\varphi_m = \frac{100 \cdot \rho_{ол}}{Y(X) \cdot \rho_n + 100 \cdot \rho_{ол}} [\text{об. д.}] \quad (8)$$

или по известной массе (m_n), плотности (ρ_n) дисперсного наполнителя и олигомера ($m_{ол}$ и $\rho_{ол}$):

$$\varphi_m = \frac{m_n / \rho_n}{m_n / \rho_n + m_{ол} / \rho_{ол}} [\text{об. д.}] \quad (9)$$

Для дисперсных наполнителей различной природы, формы, размера, удельной поверхности, упаковки и распределения по размерам дисперсных частиц было установлено [7, 8], что данный метод позволяет экспериментально корректно определить значение параметра φ_m , который можно использовать для построения и расчета параметров ДНПКМ с разными типами структур (ВНС, СНС, ННС и РС).

Следует отметить, что значения параметра φ_m , определенные по маслоемкости и олигомероемкости, практически для всех дисперсных наполнителей совпадают с другими методами определения, что позволяет рекомендовать методику к практическому применению.

по насыпной плотности (для частиц с $d > 50$ мкм), по кривой уплотнения под давлением, по пористости ДНПКМ (метод трех концентраций) и маслоемкости (олигомероемкость, пластификатороемкость) [7–10].

Наиболее эффективной и доступной оказалась методика по маслоемкости ГОСТ 21119.8 – 75. В отличие от маслоемкости ГОСТ 21119.8 – 75 в качестве критерия нами было предложено использовать минимальный объем льняного масла достаточный для формирования *монолитного шара* из дисперсных частиц наполнителя (рис. 5).

Установлено [7], что с уменьшением размера частиц наполнителей с 50 мкм до наноразмеров (менее ~0,1 мкм) увеличивается масл- и олигомероемкость, а параметр φ_m уменьшается с 0,64-0,62 до 0,05 - 0,1 об. д. В работе [11] предложена технологическая классификация частиц по размерам.

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

- наночастицы размером 1-100 нм
- $\varphi_m \approx 0,05 - 0,20$ об. д.
- ультрадисперсные размером 0,1-1,0 мкм
- $\varphi_m \approx 0,20 - 0,255$ об. д.
- субмикрочастицы размером 1,0-3,0 мкм
- $\varphi_m \approx 0,255 - 0,35$ об. д.
- микрочастицы размером 3,0-10 мкм
- $\varphi_m \approx 0,35 - 0,45$ об. д.
- макрочастицы размером 10-40 мкм
- $\varphi_m \approx 0,45 - 0,62$ об. д.
- крупные частицы размером более 50 мкм
- $\varphi_m \approx 0,62 - 0,64$ об. д.

Изменение параметра φ_m с уменьшением их размера происходит в результате агломерации дисперсных частиц, начиная с 10 мкм, с образованием достаточно прочных агломератов. Это приводит к построению гетерогенных структур из агломератов частиц наполнителя и неравномерному распределению начальных частиц наполнителя в объеме,

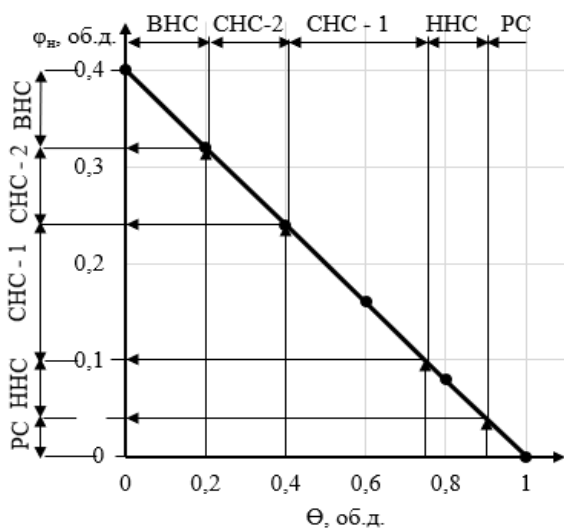
даже при воздействии сдвиговых напряжений при смещении. Уменьшение максимальной концентрации частиц в объеме (параметр ϕ_m) сопровождается уменьшением содержания наполнителя в ДНПКМ с разными типами структур и упаковок (решеток).

При проектировании разных типов структур и составов ДНПКМ с наполнителем с заданным параметром ϕ_m расширение системы начинается с ВНС при $\Theta=0$ и происходит, согласно установленным корреляционным зависимостям $\Theta=f(Z, k_{yn})$, с увеличением обобщенного параметра Θ , соответственно заданному типу структуры до $\Theta=1$ (полимерная матрица).

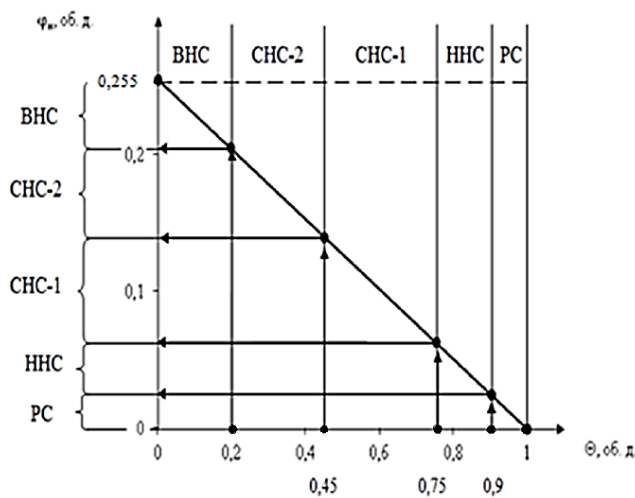
Таким образом, по полученным значениям параметра ϕ_m (об. д.) для любого дисперсного наполнителя можно рассчитать по предлагаемым формулам обобщенные (Θ , B , M) параметры, составы и определить тип структуры ДНПКМ [12].

Содержание дисперсного наполнителя для создания заданного типа структуры ДНПКМ (ВНС, СНС, ННС и РС) с известным значением параметра ϕ_m и обобщенного параметра Θ для каждого типа структуры, рассчитывают, как:

$$\phi_n = (1 - \Theta) \phi_m \text{ об. д.} \quad (10)$$



а)



б)

Рис. 6. Зависимость содержания наполнителя ϕ_n в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра Θ для микрочастиц наполнителя с $d = 5$ мкм и $\phi_m = 0,40$ об. д. (а) и для наночастиц с $d = 0,045$ мкм и $\phi_m = 0,255$ об. д. (б)

В качестве примера на рис. 6 приведены зависимости содержания дисперсного наполнителя с параметром $\phi_m \approx 0,40$ об. д. и наночастиц с $\phi_m \approx 0,255$ об. д. от обобщенного параметра Θ для каждого типа дисперсной структуры ДНПКМ.

Алгоритм проектирования разных типов структуры и составов ДНПКМ можно представить в виде ступенчатой ПИРАМИДЫ Чичен Ица с вершиной – наполнитель и его максимально плотной упакованной системой типа ВНС с $Z = 7-8$, $k_{yn} = f(\phi_m)$ и $\Theta = 0$, со ступеньками – разные типы структур СНС-2, СНС-1, ННС и РС и основанием - полимерная матрица (рис. 7).

По предложенному алгоритму [9] можно проектировать ДНПКМ заданных составов и разными типами структур, которые определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

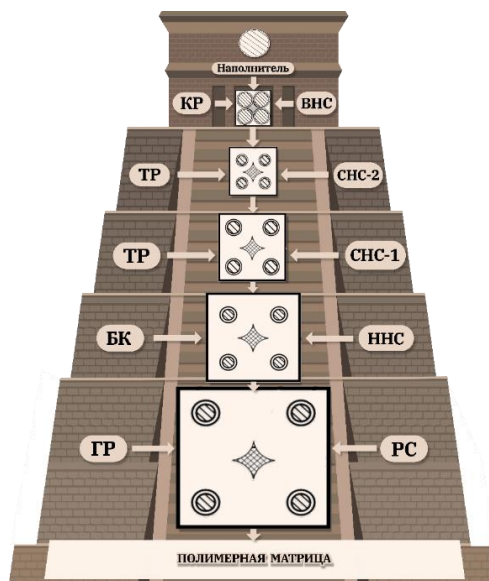


Рис. 7. Алгоритм проектирования разных типов структуры и составов ДНПКМ в виде ступенчатой пирамиды

ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМ ТИПОМ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВАМИ

Технологические и эксплуатационные характеристики ДНПКМ следует представлять в виде зависимостей от обобщенных параметров, которые учитывают форму, размер, удельную поверхность, упаковку и распределение частиц по размерам через параметр φ_m , а также и содержание реального наполнителя, что позволяет сравнивать влияние частиц разной природы и размеров на свойства полимерных композитов.

Приведем, только два характерных примера изменения свойств ДНПКМ от обобщенного параметра Θ , параметра решетки Z , а также типа дисперсной структуры.

Первый пример основан на формировании в полимерной матрице структуры электропроводящего наполнителя. Создание гетерогенности в пространстве из частиц технического углерода (ТУ) приводит к формированию различных решеток (параметр Z) и типов дисперсных структур, что должно привести к изменению электрофизических характеристик ДНПКМ (рис. 8).

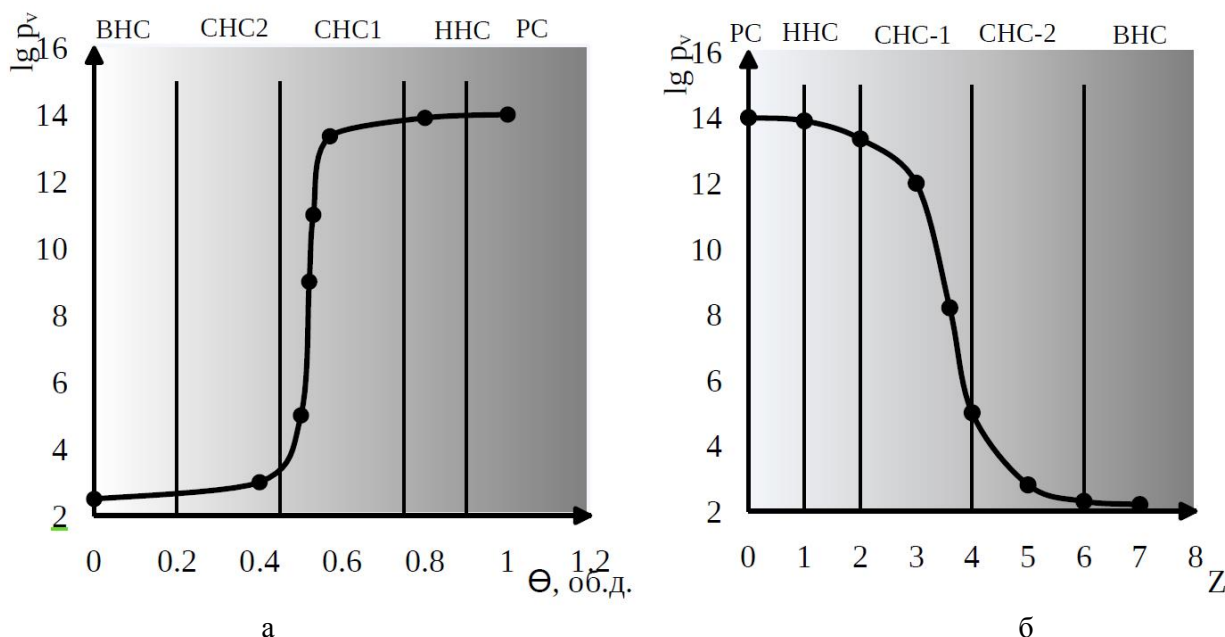


Рис. 8. Зависимость $\lg \rho_v$ ДНПКМ на основе и технического углерода марки Согах №220 от обобщенного параметра Θ (а), координационного числа решетки Z (б)

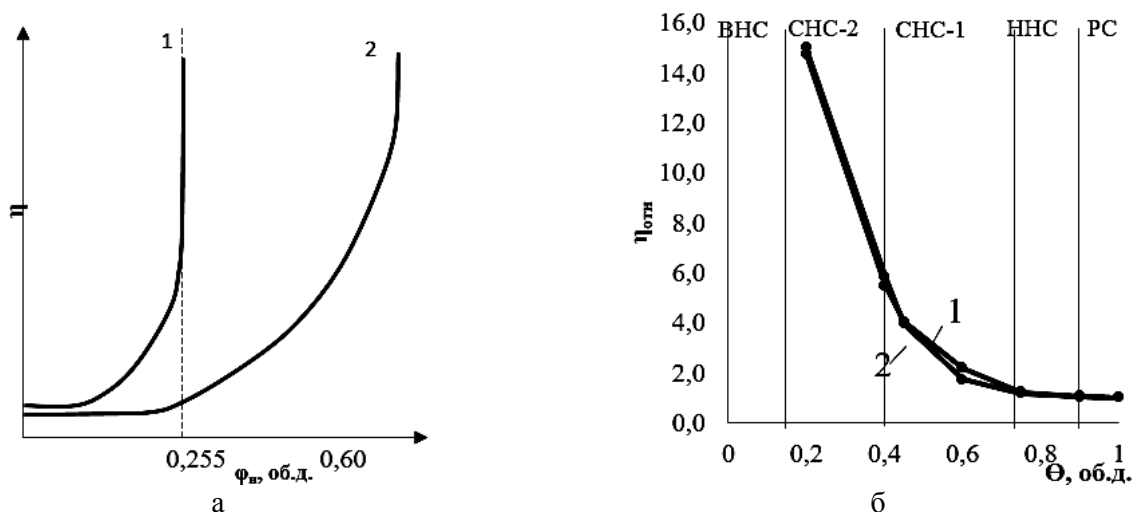


Рис. 9. Зависимость вязкости (а) и относительной вязкости (б) ДНПКМ с крупными частицами ШСО-30 (2) и наночастицами БС-50 (1) от содержания наполнителя и обобщенного параметра Θ

Основное снижение удельного объемного электрического сопротивления (на ~12 порядков) наблюдается в области дисперсной структуры типа СНС-1 (до предела текучести) при изменении обобщенного параметра Θ от 0,75 до 0,45 об. д. и формировании первой тетраэдрической решетки с Z – от 3 до 5. Минимальное электросопротивление достигается при $\Theta < 0,40$ и $Z > 6$. В этих координатах можно сравнивать поведение практически всех электропроводящих полимерных систем с разными дисперсными наполнителями.

В качестве второго примера представлена зависимость относительной вязкости для ДНПКМ на основе ПЭНП с разными наполнителями - стеклошариками марки ШСО-30 с диаметром 30 мкм и с наночастицами белой сажи марки БС-50 ($d \approx 45$ нм) в традиционных координатах – от содержания наполнителя, а также от обобщенного параметра Θ с разными типами дисперсных структур (рис. 9). Как видно из приведенных данных относительная вязкость для этих различных дисперсных систем практически не различается в координатах обобщенных параметров.

В этом случае реологические характеристики ДНПКМ определяет поведение полимерной матрицы (ее составляющие Θ , B и M) в свободном пространстве, а твердые частицы наполнителя оказывают сопротивление при деформировании дисперсных систем.

Связь типа структуры со свойствами ДНПКМ в обобщенных параметрах достоверно показана на примере реологических свойств различных олигомеров и термопластов, а также на теплофизических, электрофизических и других характеристиках [13, 14].

Впервые удалось связать тип и параметры структуры и корректно описать технологические и эксплуатационные свойства ДНПКМ в терминах

обобщенных и приведенных параметров, что открывает новые возможности для проектирования и получения составов дисперсных систем с разными типами структур и уникальными свойствами.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Shklovsky B.I., Efros A.L. Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1975. V 117 (11). P. 401–435.
2. De Gennes P.-G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1979. 324 p. (Russ. ed.: *de Gennes, P.-G. Idei skeilinga v fizike polimerov*. Moscow: Mir Publ., 1982. 368 p.).
3. Simonov-Emelyanov I. D. Lattice parameters and structures of dispersely-filled polymer composite materials with a regulated complex of properties. BBK 24.7 B48, 2019. 183.
4. Simonov-Emelyanov I. D. Polymer Science, Series D. 2020. V. 13. P. 265–269. DOI: 10.1134/S199542122003017X.
5. Simonov-Emelyanov I. D. Plastic Masses. 2020. V 1–2. P. 4–7. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7 (in Russian).
6. Simonov-Emelyanov I. D. Plastic Masses. 2019. V 5–6. P. 9–10.
7. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I., Dergunova E. R. Adhesives, Sealants and Technologies. 2022. V. 3. P. 18–24.
8. Kharlamova K. I., Dergunova E. R., Simonov-Emelyanov I. D. Plastic Masses. V. 3–4. P. 21–24 (in Russian).
9. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Theoretical Foundations of Chemical Technology. 2020. V. 54(6). P. 768–774.
10. Simonov-Emelyanov I. D., Pyhtin A. A. Materials Science. 2020. V. 6. P. 37–44 (in Russian).
11. Simonov-Emelyanov I. D., Kharlamova K. I. Plastic Masses. 2022. V 9–10. P. 3–6. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-3-6 (in Russian)
12. Simonov-Emelyanov I. D. Plastic Masses. 2020. V. 1–2. P. 4–7 (in Russian).
13. Krechetov D. D., Simonov-Emelyanov I. D. Materials Science. 2020. V. 9. P. 38–44 (in Russian).
14. Krechetov D. D., Kovaleva A. N., Simonov-Emelyanov I. D. 2020. Plastic Masses. V. 9–10. P. 19–22 (in Russian).

*Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 15.12.2023*

*Received 05.06.2023
Accepted 15.12.2023*