

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования*

***«МИРЭА – Российский технологический университет»***

# РТУ МИРЭА

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ "Физико-химические основы создания композиционных материалов и нанокомпозитов"**

**НАПРАВЛЕНИЕ ПОДГОТОВКИ 18.04.01 «Химическая технология»**

**ПРОФИЛЬ**

**"Химическая технология переработки пластических масс и композиционных материалов"**

**КВАЛИФИКАЦИЯ ВЫПУСКНИКА**

**МАГИСТР**

**Москва 2021**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень сокращений и обозначений .................................................................................... 5

Введение .................................................................................................................................... 6

Глава 1. Основные характеристики дисперсных наполнителей для ДНПКМ ................... 8

1.1 Форма частиц ................................................................................................................. 9

1.2 Размер частиц и коротких волокон ............................................................................ 12

1.3 Удельная поверхность наполнителя .......................................................................... 16

1.4 Упаковка дисперсных частиц в объеме и максимальное содержание наполнителя

в ДНПКМ. .................................................................................................................................... 19

1.5 Методы определения параметра φm для дисперсных порошкообразных

наполнителей. .............................................................................................................................. 20

1.6 Пути повышения максимального содержания дисперсного наполнителя (φm) в

структуре ДНПКМ ...................................................................................................................... 29

1.7 Химический состав и рН поверхности дисперсных наполнителей.. ...................... 36 1.8 Специальные характеристики наполнителей. ........................................................... 37

Глава 2. Модель и построение структуры дисперсно-наполненных полимерных

композиционных материалов ......................................................................................................... 38

2.1 Построение структуры из гетерогенных частиц дисперсной фазы в объеме

(теория решеток, упаковок и перколяции) – модель Шкловского-Де Жена. ........................ 38 2.2 Построение структуры полимерной матрицы в объеме – модель ДНПКМ в обобщенных параметрах ............................................................................................................. 42

Глава 3. Классификация ДНПКМ по структурному принципу ......................................... 44 Глава 4. Приведенные параметры структуры ДНПКМ и их классификация по

структурному принципу .................................................................................................................. 48

Глава 5. Расчет составов наполненных полимерных композиционных материалов с

различными типами и параметрами дисперсных структур ......................................................... 54 5.1 Влияние размера и удельной поверхности дисперсных частиц на тип структуры и

состав ДНПКМ ............................................................................................................................ 60

Глава 6. Алгоритм расчета составов дисперсных систем с разным типом структур,

размером частиц и значением параметра φm ................................................................................. 65

Глава 7. Влияние типа дисперсной структуры, обобщенных и приведенных параметров

на реологические и электрофизические свойства ДНПКМ ......................................................... 68

7.1 Реологические свойства ДНПКМ ...............................................................................68

7.2 Электрофизические свойства...................................................................................... 70

Заключение........................................................................................................................ 73

Список литературы ................................................................................................................ 75

Сведения об авторах ............................................................................................................... 78

# Перечень сокращений и обозначений

ПКМ – полимерный композиционный материал;

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности;

ДНПКМ – дисперсно-наполненный полимерный композиционный материал;

АрПКМ – армированный полимерный композиционный материал

НЧ – наночастицы;

УДЧ – ультрадисперсные частицы;

МикЧ – микрочастицы;

МакЧ – макрочастицы;

КрЧ – крупные частицы;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

П – пористость;

Пт – объем пустот;

ГР – гипотетическая решетка;

ТР – тетраэдрическая решетка;

КР – кубическая решетка; БК – бесконечный кластер;

ИК – инфракрасное излучение;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

ФАМ – фурфуролацетоновый мономер; БСК – бензолсульфокислота; масс. д. (масс. %) – размерность, представленная в массовых единицах

(или процентах);

РС – разбавленные системы;

ННС – низко-наполненные системы; СНС – средне-наполненные системы;

ВНС – высоконаполненные системы; СВНС – сверх высоконаполненные системы;

об. д. (об. %) – размерность, представленная в объемных единицах (или процентах);

КПР – кубическая простая, хаотическая решетка;

ТЗ – техническое задание;

КГР – кубическая гранецентрированная решетка;

КЦР – кубическая объемно-центрированная решетка;

## **Введение**

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), в состав которых входят дискретные частицы второй фазы, получили название *дисперсные*.

Вторая фаза из дисперсных частиц, входящая в структуру ПКМ, получила название наполнитель или заполнитель, и поэтому такие дисперсные системы часто называют наполненными полимерами или дисперсно-наполненными полимерными композиционными материалами (ДНПКМ).

*Дисперсно-наполненные ПКМ* (ДНПКМ) представляют собой гетерогенные, гетерофазные системы, состоящие из одной и более дискретных в объеме фаз (компонентов), заключенных в непрерывную полимерную фазуматрицу (дисперсная структура).

Эти материалы образуют самую большую группу дисперсно-наполненных полимерных материалов, широко применяемых в различных отраслях.

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.

Наполнителями для полимерных матриц могут служить практически все существующие в природе и созданные человеком материалы, после придания им определенных размеров, формы и структуры.

ДНПКМ – неоднородные системы по своей структуре и фазовому составу.

ДНПКМможно разделить по агрегатному состоянию дисперсной фазы на:

* газосодержащие (пено- и поропласты);
* жидкость содержащие;
* дисперсии, содержащие твердые и эластичные частицы.

В первую очередь для наполнения полимеров используют материалы, относящиеся к основным классам материалов – металлы, керамики, полимеры, а также разного агрегатного состояния – газ, жидкость, твердое тело.

Неограниченное число сочетаний наполнитель – полимер, согласно классификации по основным классам материалов и агрегатному состоянию, позволяют варьировать свойства и создавать ДНПКМ с ценными и уникальными характеристиками.

В основу создания монолитных ДНПКМ с требуемым комплексом свойств положено конструирование дисперсной структуры с заданными параметрами.

Характеристики дисперсно-наполненных ПКМ, как правило, изотропны и зависят от исходных компонентов, состава, параметров структуры и границы раздела фаз. Фазы исходных компонентов сохраняют свои свойства в ДНПКМ.

Гетерогенные гетерофазные ДНПКМ представляют собой монолитные (сплошные) материалы, в которых выполняются следующие основные условия:

* *первое условие* – монолитность гетерогенного гетерофазного ДНПКМ обеспечивает непрерывная в объеме полимерная фаза-матрица и граница раздела фаз;
* *второе условие* – монолитность для многофазного ДНПКМ можно записать как φ1 + φ2 +…+ φn = 1, где φ1 , φ2 …. φn – содержание исходных компонентов ПКМ в объемных долях; т.е. все исходные компоненты объединяются в единое целое с помощью полимерной матрицы;
* *третье условие* – монолитность обусловлена совместной работой всех элементов структуры ПКМ при различных видах внешних воздействий, включая работу границы раздела фаз – *физико-механическую монолитность*.

Параметры и тип структуры ДНПКМ определяют как технологические, так и эксплуатационные свойства. Для описания и построения структуры ДНПКМ необходимо использовать доли (содержание) исходных компонентов, выраженные *в объемных единицах* (об. д. или об. %).

Дисперсная структура ДНПКМ позволяет перерабатывать их в изделия сложной конфигурации методами, основанными на объемном деформировании (течении) – литье под давлением или без давления, экструзия, каландрование, центробежное формование, прессование и др.

Многообразие эксплуатационных свойств ДНПКМ зависит от свойств исходных компонентов (полимерная матрица и наполнитель), которые они сохраняют в композиционном материале, границы раздела фаз, геометрических параметров дисперсной фазы, упаковки и содержания наполнителя.

В настоящем учебном пособии рассматриваются вопросы описания и построения дисперсной структуры, модели, ее обобщенные и приведенные параметры, а также классификация ДНПКМ по структурному принципу и их деление на разные типы дисперсных структур.

В основу разработки ДНПКМ с комплексом требуемых свойств заложены расчеты обобщенных и приведенных параметров и принципы создания заданного типа дисперсной структуры, которая определяет технологические и эксплуатационные свойства конструкционных материалов.

## **Глава 1. Основные характеристики дисперсных наполнителей для ДНПКМ**

Построение структуры и модели ДНПКМ включает рассмотрение:

* *геометрических параметров*, определяемых геометрией: размерами дисперсной фазы различных включений (наполнителей), их формой, распределением и упаковкой в объеме полимерной матрицы;
* *физико-химических параметров*, которые зависят от взаимодействия на границе раздела, приводимых в молекулярный контакт исходных фаз и образование граничных (межфазных) слоев;
* *параметров (Z и kуп)* пространственных решетчатых структур, построенных из гетерогенных образований;
* *обобщенных и приведенных параметров*, характеризующих построение структур ДНПКМ и деление полимерной матрицы (связующего) на три функциональные составляющие (φп = Θ + В + М) при условии сохранения монолитности дисперсно-наполненного материала**:**

𝜑п + 𝜑н = 1 или (Θ + В + М) + 𝜑н = 1 (1.1)

где Θ – доля полимерной фазы-матрицы для образования прослойки между частицами наполнителя; В – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между частицами с прослойками; М – доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях с толщиной (δ).

При создании любого ДНПКМ необходимо определить параметры исходных компонентов, как дисперсной фазы наполнителя, так и полимерной матрицы, которые образуют единую дисперсную структуру.

Непрерывная полимерная матрица характеризуется вязкостью, физикохимическими свойствами (смачивание, поверхностное натяжение, температурами переходов и др.) и комплексом физико-механических характеристик.

Выбор наполнителя в основном связан с достижением того или иного свойства ДНПКМ, однако для построения дисперсной гетерогенной гетерофазной монолитной структуры необходимо для каждого наполнителя иметь данные по основным его характеристикам.

*Основные характеристики дисперсной фазы* (наполнителя) для построения структуры ДНПКМ приведены ниже:

* форма частиц – коэффициент формы частиц – ke;
* размер частиц – диаметр – d (или диаметр эквивалентной сферы – dэс);
* для коротких волокон – диаметр (d), длина (L) и критическая длина волокна (Lкр);
* распределение частиц по размерам (дифференциальная или интегральная кривые распределения частиц) – гранулометрический состав наполнителя;
* удельная поверхность наполнителя – Sуд (общая – Sоб, внутренняя – Sвн и геометрическая – Sг);
* шероховатость поверхности и пористость частиц наполнителя

(суммарный объем пор – Vп, размер пор – r);

* упаковка частиц (kуп) и максимальная доля наполнителя в ДНПКМ – φm;

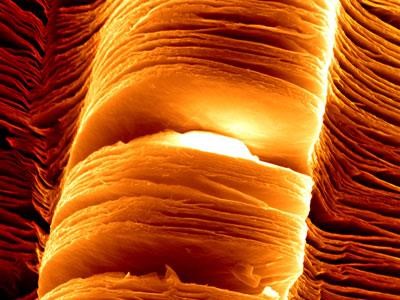
### - плотность частиц: истинная – ρист, кажущаяся – ρкаж и насыпная – ρнас;

* рН поверхности дисперсных частиц;
* специальные характеристики, необходимые для получения требуемых свойств ДНПКМ.

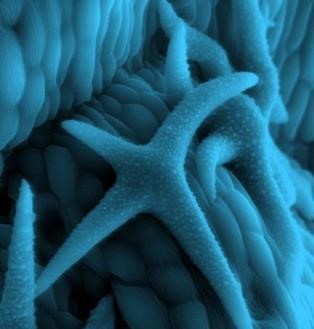
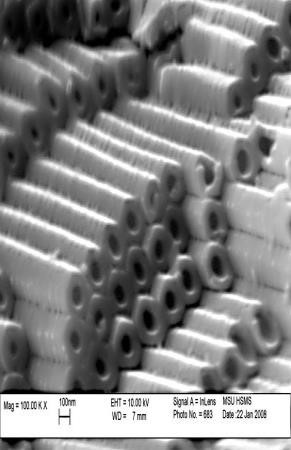
Основные характеристики наполнителей используются для построения модели ДНПКМ, в которой учитываются геометрические параметры структуры.

#### 1.1 Форма частиц

В ДНПКМ вводят наполнители, которые существенно различаются по форме частиц: шарообразные, кубические, пластинчатые, чешуйчатые, игольчатые, неправильной формы, короткие волокна и другие (рис. 1.1).



Стеклянные Минерал пирит Слюда мусковит Максен микрошарики



### Брошантит Волластонит Диоксид титана Звездообразные

Рисунок 1.1 – Форма частиц дисперсных наполнителей

Форма частиц оказывает влияние на реологические характеристики дисперсных систем, на распределение напряжений в структуре и на физикомеханические свойства ДНПКМ.

Форма частиц описывается параметром ke – коэффициентом формы частиц.

Для порошкообразных частиц наполнителей параметр ke определяют экспериментально – реологическим методом для разбавленных суспензий с использованием уравнения Эйнштейна:

𝜂𝑐 = 𝜂0(1 + 𝑘𝑒𝜑н), при 𝜑н ≤ 0,076 об. д. (1.2)

где ηс – вязкость суспензии, η0 – вязкость низкомолекулярной жидкости, φн – содержание дисперсного наполнителя.

Для эксперимента выбирают низкомолекулярную жидкость, хорошо смачивающую и химически нереагирующую с наполнителем. На вискозиметре Убеллоде определяют вязкость исходной жидкости и суспензий с тремя разными концентрациями наполнителя.

Зависимость представляют в виде (ηс/η0 – 1) = f(φн), которая экстраполируется на ось. Отрезок на оси – коэффициент формы частиц ke.

0

1

2

3

4

5

6

7

0

1,33333

2,66666

3,99999

1

2

3

φ

Н3

φ

Н2

φ

Н1

(

η

𝑐

η

0

−

1

)

φ

н

k

e

### φн, об. %

Рисунок 1.2 – Зависимость (ηс/η0 – 1) = f(φн) для суспензий с разной концентрацией наполнителя

Для частиц наполнителей шарообразной формы коэффициент ke = 2,5. В зависимости от формы частиц значение ke существенно меняется (табл. 1).

Вязкость ДНПКМ возрастает с введением твердых дисперсных частиц в полимерную матрицу. При введении шарообразных частиц вязкость ДНПКМ возрастает в меньшей степени, по сравнению с частицами у которых увеличивается отношение l/d.

Таблица 1 – Значения ke для частиц разной формы

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Форма частиц |  | ke |
| Чешуйчатая и пластинчатая формы |  | 5,0 |
| Нерегулярная |  | 4,0 |
| Эллипсоидная с отношением полуосей l/d | l/d |  |
| 2 | 2,58 |
| 4 | 3,1 |
| 6 | З,8 |
| 10 | 6,0 |

Чем больше частица наполнителя по форме отличается от шарообразной, тем в большей степени она является концентратором напряжений в ДНПКМ, однако, в этом случае она воспринимает на себя и большие внешние напряжения. С увеличением отношения l/d возрастает прочность дисперсных систем.

Выбор формы частиц сопровождается решением оптимизационной задачи: с одной стороны, с увеличением отношения l/d повышается вязкость и ухудшается перерабатываемость композита в изделия, а с другой – увеличивается прочность ДНПКМ.

#### 1.2 Размер частиц и коротких волокон

К размерам частиц и коротких волокон относятся: диаметр – d или диаметр эквивалентной сферы – dэс; диаметр – df, длина – L и критическая длина волокна – Lкр.

Уровень гетерогенности ДНПКМ определяется размерами частиц наполнителей, а также размерами границы раздела фаз.

Диапазон изменения размера частиц, используемых для создания ДНПКМ, составляет – от 0,01 мкм до 5 10-2 м.

По размеру частиц наполнителей для ДНПКМ можно разделить на:

* наночастицы (НЧ) с размером 1 - 100 нм;
* ультрадисперсные (УДЧ) с размером 0,01 – 1,0 мкм;
* микрочастицы (МикЧ) с размером 1,0 – 10 мкм;
* макрочастицы (МакЧ) с размером 10 – 40 мкм; - крупные частицы (КрЧ) с размером более 50 мкм.

Для коротких волокон диаметр (d) варьируется в зависимости от природы и метода получения волокна (природные растительные, минеральные или искусственные и синтетические) в интервале от ~1,0 до 200 мкм, а длина (L) – от ~10 мкм до 50 мм. Критическая длина волокна определяется для конкретной полимерной матрицы и волокна (Lкр) экспериментально или рассчитывается по известным формулам.

Размер крупных и макрочастиц наполнителей (более ~50 мкм) можно определить стандартным методом ситового анализа (ГОСТ 2591–1–2002).

Для частиц меньших размеров используются разные методы:

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

Современные лазерные анализаторы (микросайзер 201А) позволяют определять размер и форму частиц размером от 0,01 до 3000 мкм и строить кривую распределения частиц по размерам. При определении размеров частиц менее ~10 мкм следует учитывать, что частицы образуют агломераты и для нахождения истинных размеров необходимо их разрушать, путем применения диспергаторов, введения ПАВ и др.

С уменьшением размера порошкообразных наполнителей увеличиваются прочностные характеристики ДНПКМ, однако, до определенного предела, который связан с образованием агломератов.

Короткие волокна используется для увеличения прочностных свойств композиционного материала на полимерной матрице. Эффективность короткого волокна существенно возрастает при введении волокон с длиной (L) более критической (Lкр) – L> Lкр.

Критическую длину волокна можно рассчитать по известной формуле Келли:

𝐿кр = 𝜎2𝑓𝑑𝜏𝑓 = 𝐸𝑓2𝜀п𝜏𝑑𝑓 ≈ 𝐸𝑓2𝜀𝑓𝜏𝑑𝑓 (1.3)

или 𝐿кр 𝑑𝑓

= (1.4)

𝑑𝑓 2𝜏

где εп и εf – деформация полимерной матрицы и волокна соответственно; Еf – модуль упругости волокна.

Для расчета Lкр можно использовать также формулу:

𝐿кр = 𝐾𝑑𝑓 1−√𝜑𝜑𝑓 𝑓 𝐸𝐺𝑓п (1.5)

(

)

√

где φf – содержание волокна, Gп – модуль упругости при сдвиге

полимерной матрицы, К – коэффициент для ПКМ равный 1,15.

Как следует из формулы с уменьшением диаметра волокна уменьшается значение Lкр и возрастает эффективность упрочнения полимерной матрицы волокном при создании АрПКМ.

Для литьевых полимерных композиционных материалов в основном применяют волокна длиной от 200 мкм до 15 мм, а для пресс-материалов типа *волокниты* – от 20 до 100 мм.

Наполнители редко состоят из частиц одного диаметра (монофракционный состав). Как правило, они содержат частицы размером от минимального диаметра (dмин) до максимального (dмакс) и характеризуются разным фракционным составом: бимодальным или полифракционным.

По результатам анализа размера частиц наполнителя строят дифференциальные или интегральные кривые распределения частиц по размерам и определяют количество фракций с разным диаметром частиц (рис.

1.3).

а)

б)

0

2

4

6

8

10

12

Объемная доля фракции, об. %

Размер частиц, мкм

100

10

d

ср

100

0

3

00

0

0

1

Объемная доля фракции, об. %

Размер частиц, мкм

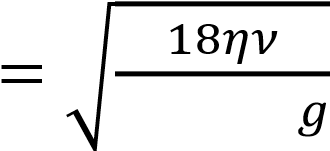
d

ср

Рисунок 1.3 – Дифференциальная (а) и интегральная (б) кривые для дисперсных наполнителей

По кривым распределения частиц по размерам находят средний диаметр частиц для данного наполнителя (dср), который используют в последующих расчетах.

Если частицы сложной геометрической или неправильной формы, то в расчетах используют диаметр эквивалентной сферы, рассчитываемой по закону Стокса – dэкв:

𝑑экв (𝜌𝑠−𝜌𝐿) (1.6)

где η – вязкость чистой жидкой среды без частиц, ρS – плотность твердых частиц, ρL – плотность чистой жидкости, g – ускорение свободного падения, 𝝂 – конечная скорость осаждения частицы.

Наполнители полифракционного состава можно охарактеризовать узким, нормальным или широким распределением частиц по размерам (Рис 1.4).

Распределение частиц по размерам оказывает влияние на упаковку наполнителя в объеме (параметр плотность упаковки – kуп) и его максимальное содержание в ДНПКМ (параметр – φm, об. д.).

Объемная доля фракции, об. %

Размер частиц, мкм

нормальное

распределение частиц

широкое распределение частиц

узкое распределение частиц

Рисунок 1.4 – Кривые с разным распределением частиц по размерам для

наполнителей

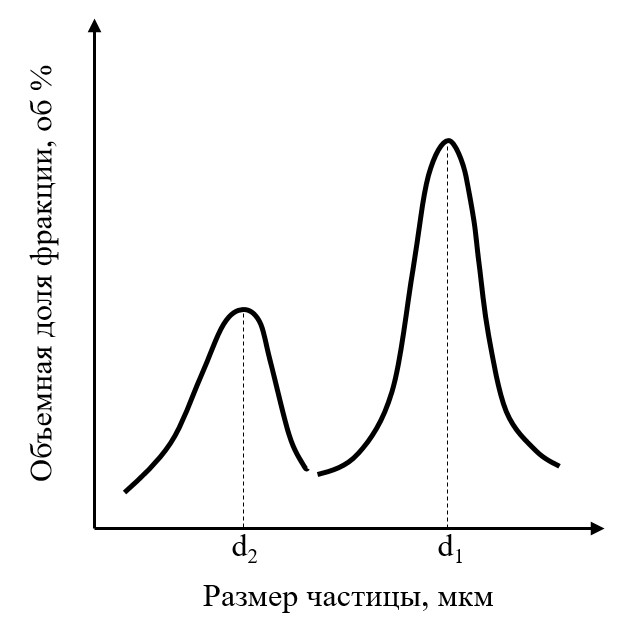


Рисунок 1.5 – Фракционные составы наполнителей с высоким значением kуп и φm

Таким образом, форма и размер дисперсных частиц и коротких волокон является фундаментальной величиной, определяющей уровень гетерогенности и геометрическое построение структуры ДНПКМ.

#### 1.3 Удельная поверхность наполнителя

Характеристика Sуд является величиной поверхности дисперсного наполнителя, отнесенной к одному грамму вещества – м2/г.

Для получения ДНПКМ применяют наполнители с разной удельной поверхностью частиц – от ~0,01 до 3000 м2/г. Для нанонаполнителей (~1 – 100 нм) удельная поверхность изменяется в пределах от ~25 до 3000 м2/г. Для многих наполнителей в названии их марок указывается величина удельной поверхности, например, аэросил марки А-300 (~300 м2/г), белая сажа марки – БС-50, БС-100 и БС-120.

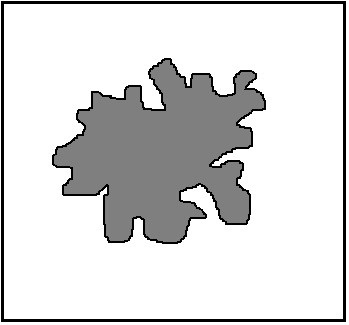
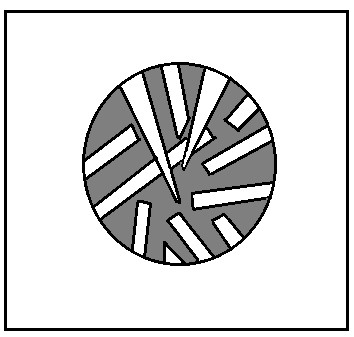
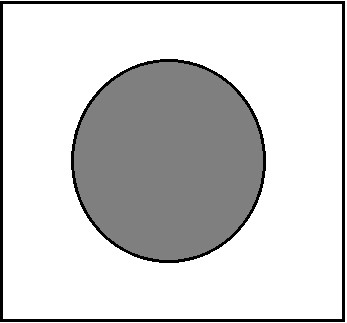
Удельная поверхность наполнителя необходима для расчета поверхности наполнителя в полимерном композите (Sн), определения протяженности границы раздела фаз и доли граничного слоя в ДНПКМ. Учитывая, что граничные слои отличаются по своим свойствам от исходных компонентов, проектировать структуру и составы ДНПКМ практически невозможно без данных по Sуд .

Общая удельная поверхность наполнителя (Sуд, общ) складывается из геометрической (Sуд, г) и внутренней (Sуд, вн) поверхностей:

𝑆уд.общ = 𝑆уд.г + 𝑆уд.вн (1.7)

Общую удельную поверхность частиц определяют методами сорбции веществ с известной площадью адсорбции молекул (Sмол). Наиболее часто используется метод низкотемпературной сорбции азота (Sмол ≈ 14А2) – метод БЭТ (по фамилиям ученых, разработавших этот метод – Брунауэр – Эммет – Тейлор), а также адсорбция ПАВ и других веществ.

Частицы дисперсных наполнителей бывают пористые и не пористые и с пористой (шероховатой) поверхностью (рис.1.6).



а) б) в)

Рисунок 1.6 – Структура непористых (а), пористых (б) частиц и частиц с пористой поверхностью (в) Для непористых частиц наполнителей – Sуд, общ = Sуд, г при Sуд, вн = 0.

Удельную геометрическую поверхность для частиц наполнителя разной формы можно рассчитать по формуле:

К d𝑊

Sуд,г = ρн ∑(dср) (1.8)

где ρн – плотность наполнителя, кг/м3; – диаметр частицы каждой фракции dср, м, W – доля частиц каждой фракции, К – коэффициент, учитывающий форму частиц: для шарообразных -6, для призм – 12, для пластин – 18, для тонких чешуек – 18-30.

При одном эквивалентном диаметре частиц значение Sуд, г будет зависеть от формы частиц и кривой распределения частиц по размерам.

С уменьшением диаметра частиц возрастает Sуд, г наполнителя.

На рис. 1.7 приведены зависимости Sуд, г от диаметра наночастиц и для дисперсных частиц разных размеров.

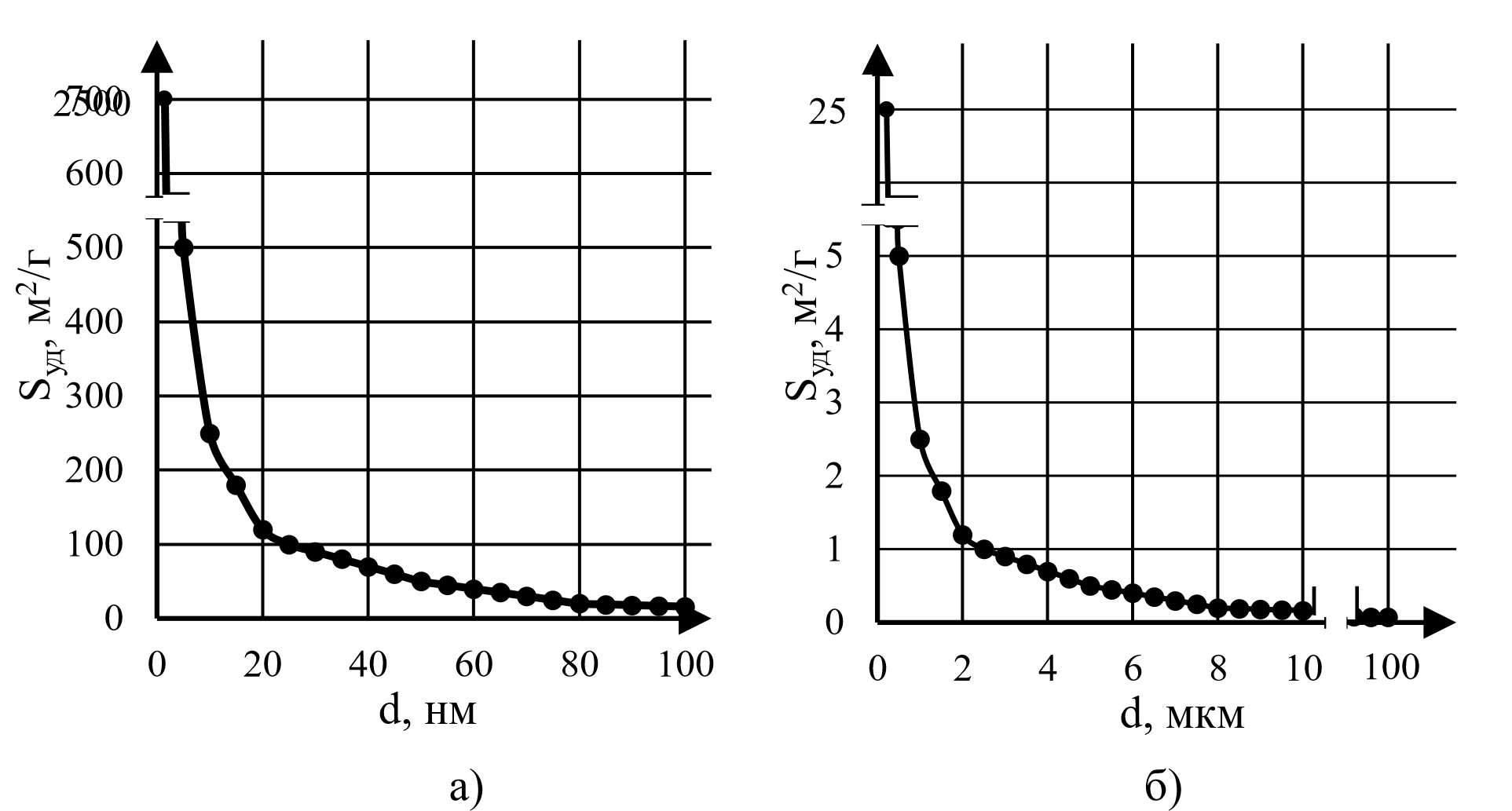


Рисунок 1.7 – Зависимость Sуд, г от диаметра наночастиц (а) и для дисперсных частиц разных размеров (б)

Для пористых частиц методами сорбции определяют общую удельную поверхность, затем рассчитывают значение геометрической поверхности, а внутреннюю удельную поверхность находят разностным методом как:

𝑆уд,вн = 𝑆уд,общ − 𝑆уд,г (1.9)

Следует отметить, как правило, внутренняя удельная поверхность наполнителя в 10-100 раз превышает значение геометрической поверхности.

Структура поверхности частиц, *пористость и шероховатость* способствует при хорошем смачивании сцеплению частиц с полимерной матрицей и повышению адгезионной прочности.

Внутренняя пористость частиц характеризуется суммарным объемом пор – Vп, средним радиусом пор – r и коэффициентом пористости (kп), который находят как:

kп = S Sудуд,общ,г  (1.10)

Пористые наполнители при контакте с полимерным связующим (раствор, расплав, олигомер) могут полностью и частично пропитываться или практически не пропитываться в зависимости от вязкости жидкости и условий процесса совмещения компонентов (температура, давление, время и т.д.) при

получении ДНПКМ.

Снижение вязкости, повышение температуры и давления способствует пропитке пористых частиц наполнителей.

Пропитка пористых наполнителей полимерным связующим целесообразна для получения прочных композиционных материалов и нежелательна, например, при создании теплоизоляционных, легких, радиопрозрачных ПКМ.

Удельная поверхность дисперсного наполнителя – ключевая характеристика для проектирования ДНПКМ с регулируемой протяженностью поверхности раздела фаз и долей граничных слоев.

**1.4 Упаковка дисперсных частиц в объеме и максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ.**

При проектировании составов монолитных ДНПКМ необходимо иметь данные об упаковке дисперсных частиц в объеме и максимально возможном содержании дисперсной фазы (параметр φm, об. д.) в полимерной матрице, при превышении которого формируется трехфазная структура (образование пор в структуре).

Для реальных наполнителей следует определять экспериментально их плотность упаковки (kуп) и максимальную долю наполнителя (φm) в ДНПКМ, что необходимо при проектировании составов дисперсно – наполненных систем с заданным типом структуры. Параметр φm наполнителя является исходной точкой для проектирования всех составов монолитных ДНПКМ с данным наполнителем и полимерной матрицей при условии φн ≤ φm, т.е. содержание наполнителя в материале меняется от φmin до φm. Минимальное содержание дисперсной фазы (φmin) зависит от свойств, которые желает получить разработчик материала.

Для шарообразных частиц теоретически рассчитаны различные варианты их упаковок в объеме (коэффициент плотности упаковки – kуп) и соответствующее им максимальное содержание дисперсной фазы (параметр φm)

(табл. 2).

Таблица 2 – Вид упаковок и максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Варианты упаковок | Формула для расчета | Максимальное содержание наполнителя, φm об. д |
| Кубическая:  простая, хаотическая  гранецентрированная объемно-центрированная | π /6  π /(2√ 6)  (π√3)/8 | 0,523  0,641  0,680 |
| Тетрагональная | 2π/9 | 0,698 |
| Гексагональная | (π √2)/6 | 0,740 |

Упаковка шаров не зависит от их размеров.

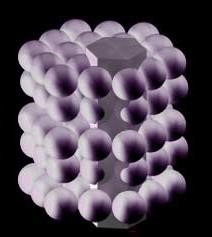
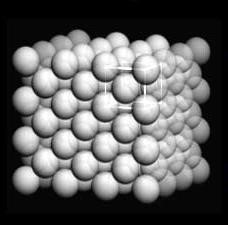
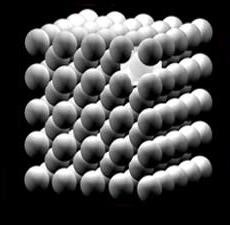


Рисунок 1.8 – Схемы различных видов упаковок шаров в объеме

Форма и размер частиц наполнителей существенно влияют на упаковку (kуп) и максимальное содержание дисперсной фазы (параметр φm) в ДНПКМ.

При изменении формы частиц от шарообразной к полиэдрической плотность упаковки возрастает, и параметр φm увеличивается с 0,64 до ~0,94 об.

д.. Так для сверхлегких пенопластов с плотностью менее 5 кг/м3 содержание газовой фазы может достигать до ~ 0,98 об. д..

Уменьшение размера частиц от крупных до наночастиц реально сопровождается снижением плотности упаковки и максимальной доли дисперсного наполнителя в ДНПКМ с 0,64 об. д. до 0,05-0,255 об. д..

**1.5 Методы определения параметра φm для дисперсных порошкообразных наполнителей.**

Максимальное содержание порошкообразного наполнителя в заданном объеме можно найти по стандартному методу – определение *насыпной плотности* (ρнас).

Так, для крупных, любой формы частиц наполнителя с диаметром более

40-50 мкм параметр φm  (kуп) можно рассчитать как:

𝜑𝑚 = 𝜌𝜌насист (1.11)

где ρнас – масса порошка в заданном объеме (ГОСТ 21119.6-92), ρист – истинная плотность вещества наполнителя, определяемая пикнометрическим методом (ГОСТ 33453 – 2015).

Этот метод определения параметра φm дает правильные результаты для наполнителей с частицами размером более ~40мкм, которые не склонны к агломерации частиц и не образуют устойчивых агломератов.

При уменьшении размера частиц дисперсной фазы менее ~10 мкм их избыточная энергия поверхности возрастает, вследствие чего частицы слипаются, образуя новые структуры из агломератов. В этом случае методика определения параметров kp и φm по насыпной плотности не корректна.

Для наполнителей с размером частиц менее 40 мкм используется методика с построением кривой уплотнения порошкообразных наполнителей разной природы, гранулометрического состава, формы, размера и состояния поверхности дисперсных частиц под давлением.

*Метод уплотнения порошков под давлением* хорошо известен и его с успехом можно применить для определения параметра φm для наполнителей с размером частиц менее ~40 мкм. В этом случае уже на начальной стадии процесса уплотнения внешнее давление разрушает агломераты из частиц наполнителя, что позволяет определить истинное значение параметра φm.

Для наночастиц и частиц размером менее ~1,0 мкм с высокой поверхностной энергией даже при больших давлениях разрушить агломераты полностью не удается, и в этом случае определяют значение параметра φm для устойчивых агломератов новой структуры наполнителей.

Таким образом, размер частиц наполнителя оказывает существенное влияние на плотность упаковки частиц в объеме (kуп) и максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ (параметр φm).

На рис. 1.9 приведены кривые уплотнения наполнителя с разным размером и формой частиц под давлением при условии, что твердые частицы наполнителя сами не деформируются.

0

,

5

0

,

54

,

58

0

0

,

62

0

,

66

φ

m

(

ρ

i

/

ρ

ист

)

, об.д.

,

0

18

23

0

,

,

28

0

0

,

33

38

0

,

,

0

43

φ

m

(

ρ

i

/

ρ

ист

)

, об.д.

0 5 10 15 20 0 20 40 60 80 100

Р, МПа P, МПа

а) б)

Рисунок 1.9 – Кривые уплотнения стеклошариков марки ШСО-50 и диоксида титана марки РК (ТУ 301-10-020-90) с диаметром частиц 1,5 мкм под давлением

Для шарообразных частиц коэффициент упаковки и параметр φm достигает ~0,6-0,64 об. д., что совпадает с теоретической кубической упаковкой частиц –

0,64 об. д. Уменьшение размера частиц до 1,5 мкм снижает параметр φm до

~0,33 об. д..

Особый интерес представляет изучение уплотнения под давлением нанонаполнителей с размером частиц менее ~100 нм и высокой поверхностной энергией, которые образуют агломераты.

В теории упаковка (kуп) шаров в объеме не зависит от их размеров, однако избыточная энергия поверхности твердых частиц способствует формированию сложных структур, состоящих из частиц, образующих агломераты. Наибольшей агломерирующей способностью обладают наночастицы с размером 1 – 100 нм. Агломераты взаимодействуют в объеме с образованием более сложной структуры и типа решетки, так называемого, бесконечного кластера (БК), упаковка в котором не превышает kуп ≈ 0,255 (параметр φm ≈ 0,255 об. д.).

На рис. 1.10 приведены кривые уплотнения нанонаполнителей под давлением: аэросил марки ОХ-50 (1), марки R7200 (3) и белая сажа марки БС – 50 (2) с размером наночастиц – 40нм, 12нм и 45нм, удельной поверхностью по БЭТ – 50м2/г, 50 м2/г и 150 м2/г и истинной плотностью ~2,4 г/см3 и насыпной плотностью 0,19 г/см3, 0,25 и 0,12 г/см3 соответственно.

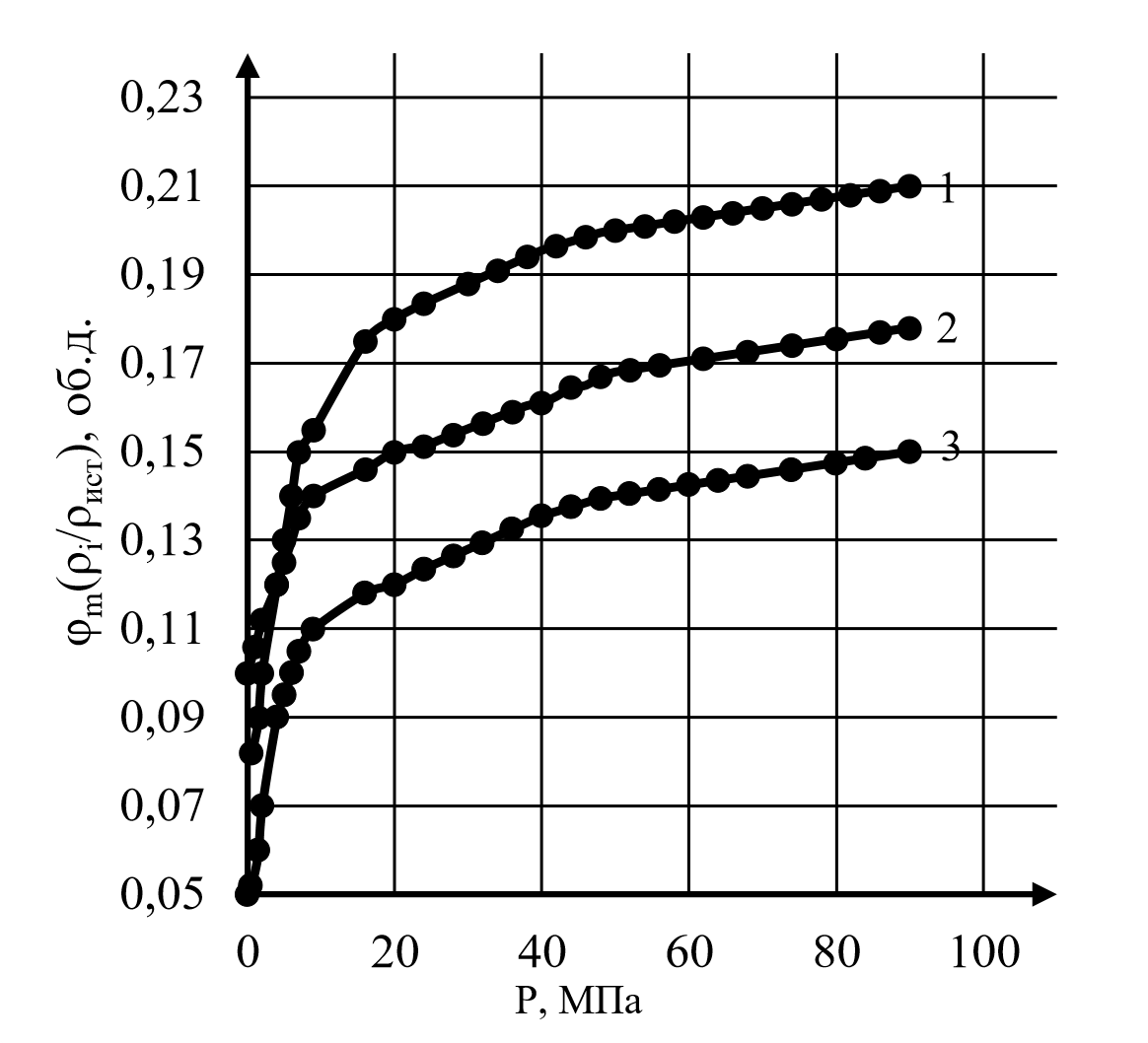


Рисунок 1.10 – Кривые уплотнения наночастиц Аэросила марок ОХ-50 (1), R7200 (3) и белой сажи марки БС-50 (2) и под давлением

Следует отметить, что даже при достаточно высоком давлении уплотнения (до ~100 МПа) максимальная упаковка агломератов из наночастиц не превышает 0,15 – 0,21 об. д., что доказывает устойчивость структуры БК, состоящего из агломератов. Значение параметра φm для наночастиц Аэросила марок ОХ-50, R7200 и белой сажи марки БС-50 составляет 0,15; 0,10 и 0,14 об.

д. соответственно. Это является предельным содержанием для этих нанонаполнителей, которое может быть введено в полимерные матрицы различной природы при создании двухфазных полимерных нанокомпозитов. Содержанием данных нанонаполнителей при создании ДНПКМ можно варьировать в пределах от φмин до 0,21 об. д.

Установлено, что объем наночастиц при уплотнении под давлением до 100 МПа уменьшается и упаковка возрастает в ~2 – 2,5 раза и изменяется с 0,05 до 0,12 об. д.

Следует отметить, что даже при достаточно высоком давлении уплотнения (до ~100 МПа) максимальная упаковка агломератов из наночастиц не превышает 0,15 – 0,21 об. д., что доказывает устойчивость структуры, состоящей из агломератов. Нанонаполнители образуют рыхлые прочные агломераты из наночастиц, которые не удается разрушить даже при давлениях более ~ 100 МПа.

Небольшое содержание нанонаполнителей в ДНПКМ не является специфическим эффектом, а отражают формирование наполнителей с новой структурой, образованной устойчивыми, рыхлыми и прочными агломератами из наночастиц. Параметр φ существенно зависит от размера, способности к агломерации, m

формы и шероховатости поверхности твердых частиц. В табл. 3 приведены средние значения параметра – φ (об. д.) для твердых частиц (наполнителей) m

разных размеров.

На рис. 1.11 приведена экспериментальная зависимость параметра φm для порошкообразных наполнителей от размера частиц: для крупных, макро- и микрочастиц, а также для ультрадисперсных и наночастиц.

0

2

,

0

,

0

4

,

6

0

0

10

20

30

40

50

60

7

**ϕ**

**m**

**, об.д.**

**d**

**, мкм**

100

МакЧ

МикЧ

МакЧ

УДЧ

МикЧ

КрЧ

КрЧ

НЧ

Рисунок 1.11 – Зависимость параметра φm от размера частиц наполнителя

Таблица 3 – Значения параметра φm (об. д.) для твердых частиц с разными размерами

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Наполнитель | Размер частиц | Максимальное содержание наполнителя, φ об. д.  m |
| Наночастицы | 1 – 100 нм | 0,05 – 0,20 |
| Ультрадисперсные | 0,1 – 1,0 мкм | 0,20 – 0,255 |
| Микрочастицы | 1,0 – 10 мкм | 0,255 – 0,45 |
| Макрочастицы | 10-40 мкм | 0,45 – 0,62 |
| Крупные частицы | более 50 мкм | 0,62 – 0,64 |

Экспериментальная зависимость φm = f (d) хорошо аппроксимируется выражением:

𝜑m = 0.64 − 0.5 ∗ exp(−0.1 ∗ 𝑑) (1.12)

Где d – диаметр частицы, мкм.

Таким образом, плотность упаковки частиц (kуп) и максимальное содержание наполнителя (φm) в ДНПКМ зависят от размера частиц, что необходимо учитывать при создании ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры.

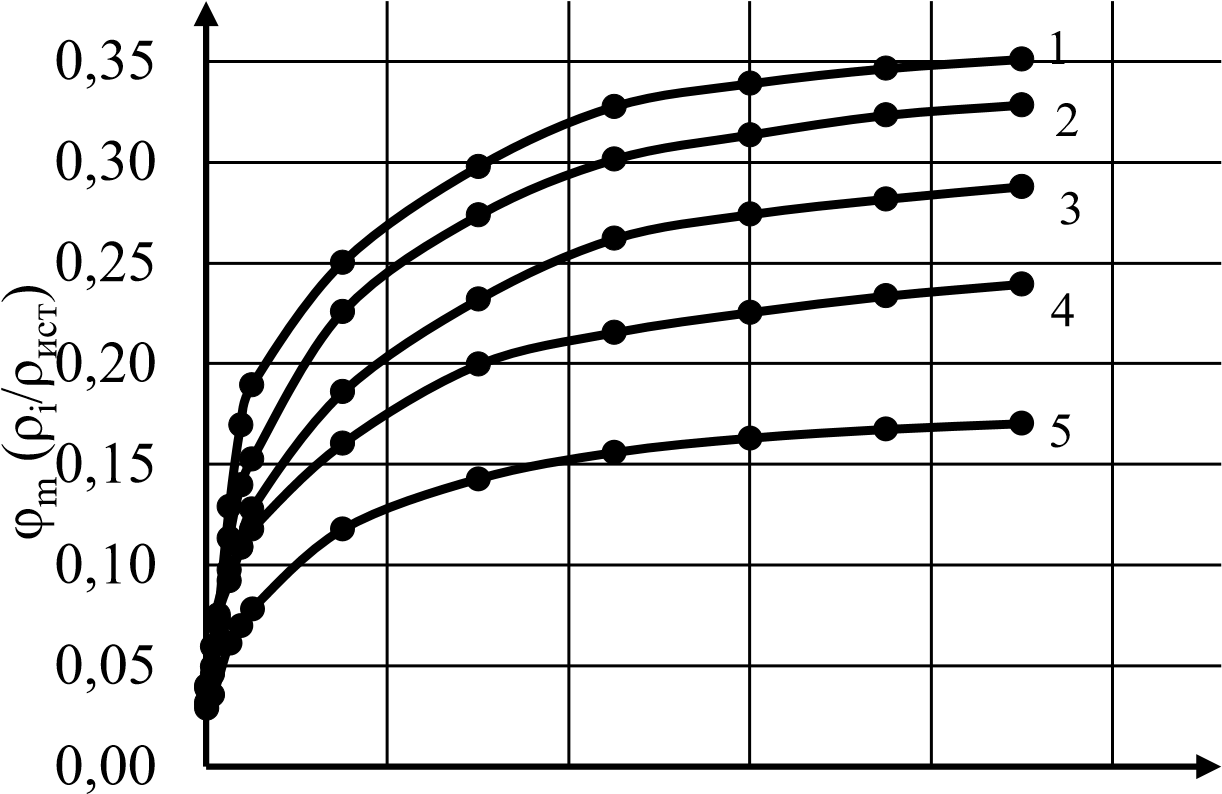
Максимальное содержание нанонаполнителя в монолитном ДНПКМ не может быть более ~ 0,255 об. д., а для наполнителей с крупными частицами ~

0,64 об. д..

Форма частиц наполнителя оказывает существенное влияние на их упаковку и уплотнение под давлением.

Для коротких волокон максимальное содержание в ДНПКМ зависит от их длины (отношение l/d).

На рис. 1.12 показаны кривые уплотнения коротких волокон (ровинг марки ПКО-2-2-СГ) с разной длиной.



0 5 10 15 20 25 P, МПа

Рисунок 1.12 – Кривые уплотнения коротких стеклянных волокон ровинга марки

ПКО-2-2-СГ с диаметром волокна 10 мкм и длиной 5мм (1), 10 мм (2), 20 мм (3), 30 мм (4) и

50 мм (5) под давлением

С увеличением длины стеклянного волокна с 5 до 50мм значение максимальной упаковки при 20МПа снижается в ~ 2 раза – с 0,35 до 0,15 об. д., что следует учитывать при создании ДНПКМ с короткими волокнами.

На рис. 1.13 приведена обобщенная зависимость по влиянию формы твердых частиц на их упаковку от соотношения длины к диаметру (l/d). Показано, что при l/d = 1 (шар) значение kуп достигает 0,64 об. д. и затем уменьшается до 0,15 об. д. при увеличении l/d до 25. Чем больше форма частиц отличается о шарообразной (переход от шара к короткому волокну), тем меньше параметр φm и максимальное содержание наполнителя в ДНПКМ.

0

1

,

0

2

0

,

0

,

3

,

4

0

0

,

5

,

0

6

,

7

0

0

10

20

30

40

50

60

φ

m

, об. д.

l/d

,

k

E

Рисунок 1.13 – Зависимость параметра φm для дисперсных частиц от коэффициента их формы и отношения l/d

При проектировании составов ДНПКМ следует учитывать, что максимальное содержание наполнителя в полимерном двухфазном композите не может превышать значение φm в объемных долях (процентах). При условии, что φн> φm, в ДНПКМ образуются поры, которые существенно снижают физико – механические характеристики, а материал нельзя называть монолитным.

*Методика определения максимального содержания наполнителя в ДНПКМ по трем концентрациям.*

В ответственных случаях при проектировании структур ДНПКМ специального назначения для выбранных исходных компонентов – полимерная матрица (связующее) и дисперсный наполнитель, можно использовать методику по определению параметра φm по трем концентрациям (по пористости) или по поглощению жидкого масла или пластификатора наполнителем (ISO 787/5).

Метод основан на измерении пористости (П) или плотности (ρпкм) композиционного материала с разным содержанием наполнителя.

Теоретическую плотность ДНПКМ (ρпкм) рассчитывают по правилу аддитивности:

### 𝜌пкм = 𝜑п 𝜌п + 𝜑н 𝜌н = 𝜑н 𝜌н + (1 − 𝜑н ) 𝜌п (1.13)

где ρп, ρн – истинная плотность полимерной матрицы и наполнителя, φп и

φн – доля полимерной матрицы и наполнителя в ДНПКМ (об. д.).

Значение пористости (П) полученного ДНПКМ, рассчитывают по данным экспериментальной плотности (ρэкс) по формуле:

𝜌экс  (1.14)

## П = (1 − ) ∗ 100%

𝜌пкм

где ρпкм, ρэкс – плотность ПКМ, рассчитанного по формуле 1.13 и

экспериментальная

На рис. 1.14 приведена зависимость экспериментальной плотности ДНПКМ в широком диапазоне содержаний наполнителя (Н). С увеличением содержания наполнителя плотность несколько уменьшается по отношению к расчетной (аддитивной), а при критической концентрации (φкр) наблюдается ее резкое снижение. Значение критической концентрации дисперсного наполнителя (φкр) в первом приближении можно принять за значение параметра φm, т.е. φкр ≈ φm. В области φн > φкр содержание наполнителя превышает максимально допустимое (φm) и в структуре ДНПКМ появляются поры (П).

Состав

П

Н

П

ρ

п

ρ

н

φ

к

p

ρ

нас

ρ

пкм

Рисунок 1.14 – Зависимость аддитивной (расчетной), экспериментальной плотностей и пористости ДНПКМ от содержания дисперсного наполнителя.

Для сокращения затрат на проведение эксперимента был разработан *метод трех концентраций*, который учитывает изменение пористости ДНПКМ в зависимости от содержания наполнителя.

П,

%

(

2

)

(

1

)

(

3

)

φ

н1

П

1

φ

нкр0

φ

нкр1

П

2

П

3

φ

н2

φ

н3

0

0

φн , об. %

Рисунок 1.15 – Зависимость экспериментальной пористости ДНПКМ от содержания дисперсного наполнителя (три концентрации)

На рис. 1.15 показан выбор трех концентраций для проведения эксперимента и выполнено построение для определения критической концентрации наполнителя φкр, значение которой можно принять равным ~φm.

Метод поглощения пластификатора или маслоемкость (ISO 787/5)

В лакокрасочной промышленности при создании полимерных рецептур с дисперсным наполнителем определяют количество поглощенного жидкого масла или пластификатора наполнителем (ISO 787/5). Из полученных данных при известном значении плотности наполнителя и жидкости можно рассчитать максимальное содержание наполнителя в дисперсной системе (параметр φm).

Все представленные методы позволяют определить упаковку и максимальное содержание (φm) практически для любых дисперсных наполнителей и построить дисперсные структуры ДНПКМ разных типов, а также рассчитать составы всех полимерных композитов интервале от φmin до φm.

### **1.6 Пути повышения максимального содержания дисперсного наполнителя (φm) в структуре ДНПКМ**

С целью снижения стоимости и усиления свойств наполнителя в ДНПКМ необходимо максимальную долю дисперсной фазы увеличивать.

Для твердых дисперсных наполнителей, как правило, максимально реализуется кубическая упаковка частиц и значение φm для крупных частиц не превышает ~0,64 об. д.

*Упаковка и максимальное содержание деформирующихся наполнителей.*

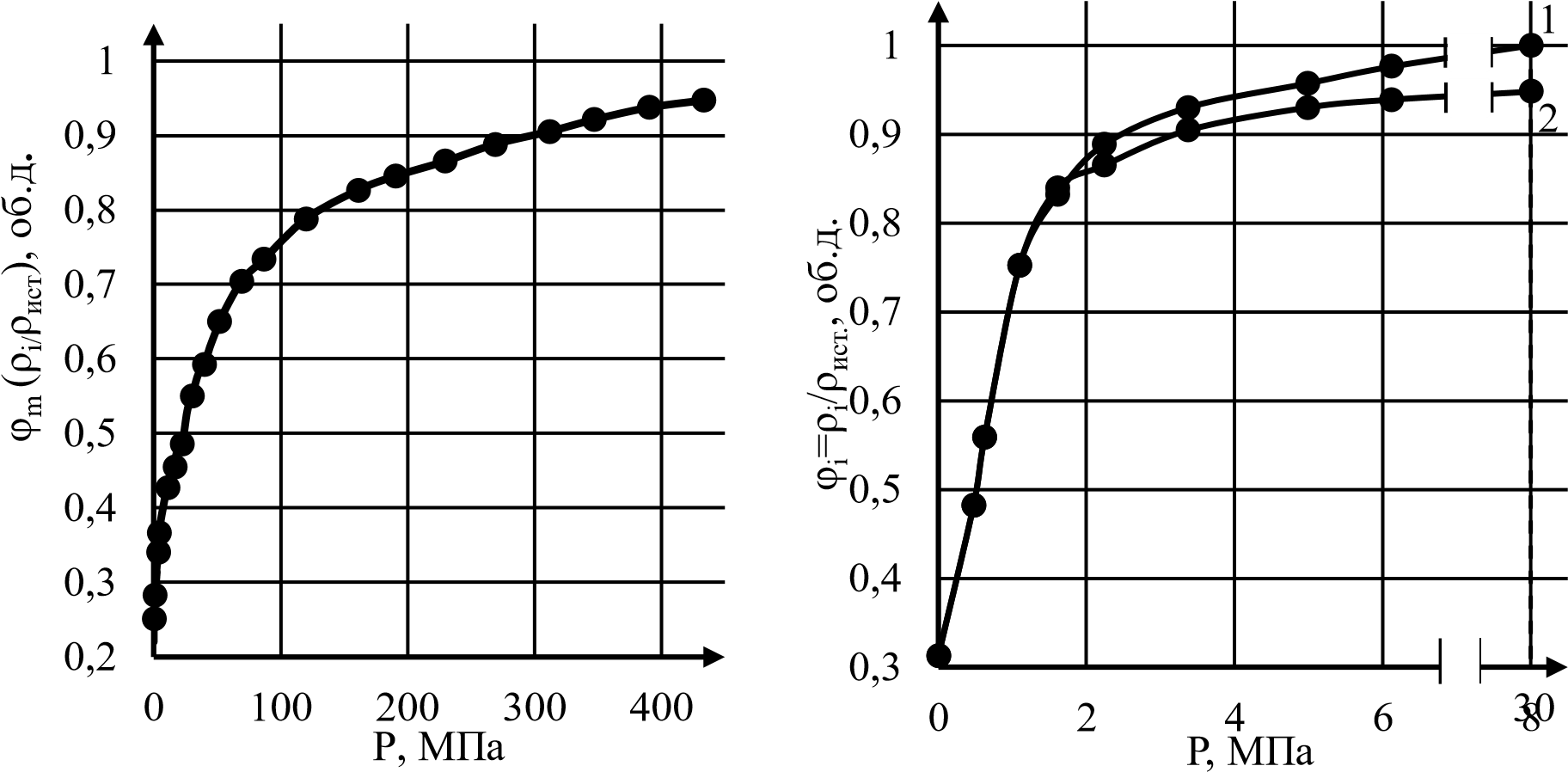
В технологических процессах получения и переработки ДНПКМ в изделия часто используется давление прессования, неоднородные поля напряжения и скоростей сдвига, что может привести к деформированию дисперсных частиц определенной природы. Деформирование и уплотнение дисперсных частиц под давлением положены в основу получения изделий методом порошковой металлургии.

Если дисперсные частицы обладают пластическими свойствами и текучестью под давлением (полимеры, древесина, резины, металлы и др.), происходит их деформирование, перепрофилирование формы, что приводит к росту плотности упаковки и параметр φm может достигать ~90-95 об. % от всего объема.

Это хорошо иллюстрируется самоорганизацией структуры в пенопластах с увеличением содержания газовой фазы в полимерах. Параметры структуры, форма и упаковка газовых включений изменяются с увеличением содержания газовой фазы, переходя от кубической к гексагональной и к полиэдрическим структурам с коэффициентом упаковки kуп ≈ 0,98. Только в пенопластах наблюдается самопроизвольное регулирование структуры и увеличение параметра φm с 0,64 до 0,98 об. д. в процессе введения газовой фазы в полимерную матрицу.

В качестве примера приведены кривые уплотнения под давлением деформирующихся под давлением дисперсных частиц древесины и резиновой крошки, которые уплотняются по разным механизмам. Частицы резины под давлением перепрофилируются, а частицы пористой древесины уплотняются в результате уменьшения внутренней пористости и изменения геометрии.

На рис. 1.16 приведены кривые уплотнения под давлением порошков древесины и резиновой крошки.



а) б)

Рисунок 1.16 Кривые уплотнения порошка древесины (а) и резиновой крошки (dср=250 мкм) при 20оС от давления. Кривая 2б – после снятия нагрузки – упругое восстановление.

При деформировании и перепрофилировании частиц, как видно из рис. 1.16, происходит постепенное уплотнение порошка под давлением и параметр φm может достигать максимальных значений – φm → 1 при разных давлениях уплотнения (до ~500 МПа) в зависимости от модуля упругости материала. Такое поведение дисперсных частиц под давлением приводит к увеличению параметра φm и содержания дисперсной фазы наполнителя в ДНПКМ. Для деформирующихся наполнителей под давлением можно получать ДНПКМ до содержания дисперсной фазы наполнителя – 90-94 об. %.

*Проектирование плотных составов дисперсных наполнителей*.

Для увеличения параметра φm и содержания твердых наполнителей (не деформируются под давлением) в ДНПКМ проектируют специальные плотные составы, регулируя гранулометрический состав наполнителей.

Плотные составы дисперсных наполнителей могут быть сконструированы по прерывистой и непрерывной гранулометрии.

Плотные составы наполнителей, сконструированные по прерывистой гранулометрии состоят из нескольких узких фракций, как, правило, из 2-х, 3-х фракций наполнителя (наполнителей) с разными диаметрами частиц (рис. 1.17).

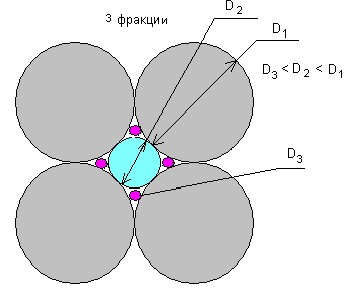
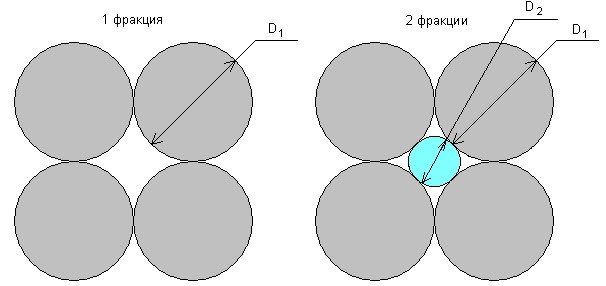


Рисунок 1.17. Расположение частиц в объеме при создании плотных составов наполнителей

Для двух фракционного плотного состава соотношение диаметров разных фракций наполнителя находят из условия:

𝐷2 = 𝐷1 ((cos130) − 1) или 𝐷𝐷21 = 0,157(1.15)

т.е. диаметр второй фракции D2 должен в ~ 6,5 раз быть меньше диаметра D1 первой фракции.

Содержание второй фракции с диаметром D2 для заполнения свободного объема между плотноупакованными частицами первой фракции с диаметром D1 рассчитывают как:

𝜑н2 = (1 − 𝜑н1)𝜑н1 (1.16)

При φн1 = 0,64 об. д. содержание второй фракции составляет – 0,231 об. д, а общее максимальное содержание наполнителя плотного состава достигает –

0,64 + 0,231 = 0,871 об. д..

Таблица 4 – Значения параметра φm (об. д.) для плотных составов наполнителей, построенных по принципу прерывистой гранулометрии

|  |  |
| --- | --- |
| Количество фракций | Максимальное содержание наполнителя φm, об. д. |
| 1 | 0,637 |
| 2 | 0,871 |
| 3 | 0,928 |
| 4 | 0,938 |

В табл. 4 приведены значения параметра φm (об. д.) для *плотных составов* наполнителей, построенных по принципу прерывистой гранулометрии:

С увеличением числа специально подобранных фракций с 2 до 4-х параметр φm возрастает с 0,871 до 0,938 об. д.. Из расчетов следует, что использование 4-х фракционных составов нецелесообразно, так как увеличение φm составляет всего 0,01 об. д. по сравнению с 3-х фракционным составом.

Получение плотных составов наполнителей с высоким значением параметра φm требует некоторых затрат (фракционирование наполнителя по узким фракциям), однако экономически это бывает выгодным при использовании одинаковых или разных по природе исходных наполнителей с частицами разных размеров (кварцевый песок + аэросил или пылевидный кварц).

Можно проектировать плотные составы наполнителей с непрерывной гранулометрией (кривая распределения частиц по размерам), используя специальную методику расчета, при этом всегда следует определять упаковку частиц и параметр φm для выбранных наполнителей.

Использование плотных составов приводит к увеличению содержания наполнителя на ~20 – 30 об. % по сравнению с наполнителями, состоящими из крупных частиц (φm ≈ 0,62 – 0,64 об. д.).

Целесообразно также при конструировании составов наполнителей с высоким значением параметра φm использовать смеси наполнителей разной природы, например, смешение твердых и деформирующихся частиц и т.д.

В табл. 5 приведены значения параметра φm (об. д.) для наполнителей с частицами разных размеров, формы, природы, а также для *плотных составов*.

Таким образом, размер, форма и деформируемость частиц, а также гранулометрический состав (кривая распределения частиц по размерам, плотные составы) определяют упаковку дисперсных наполнителей и параметр φm при создании ДНПКМ.

Таблица 5 – Значения параметра φm (об. д.) для наполнителей с частицами разных размеров, формы, природы, а также для плотных составов

|  |  |
| --- | --- |
| Частицы | Максимальное содержание наполнителя φm, об. д. |
| Твердые крупные частицы и макрочастицы | 0,40-0,64 |
| Твердые микрочастицы | 0,255-0,40 |
| Твердые наночастицы | 0,05-0,255 |
| Короткие волокна | 0,15-0,35 |
| Пластичные частицы (деформируются под давлением) | 0,85-0,95 |
| Газообразные частицы | 0,80-0,98 |
| Плотные составы из твердых частиц | 0,85-0,90 |

Объем пустот (Пт) между твердыми частицами наполнителя для получения

ДНПКМ занимает полимерная матрица (φп), образуя монолитный материал:

Пт = 1 − 𝜑𝑚об. д. и тогда выполняется условие 𝜑п + 𝜑𝑚 = 1 (1.17)

Ключевой характеристикой для создания ДНПКМ является параметр φm, который определяет верхнюю границу составов и всю номенклатуру полимерных материалов с данным наполнителем. В этом случае можно проектировать составы ДНПКМ с содержанием наполнителя φн от φmin до φm об. д..

*Характеристика плотности частиц наполнителей*.

Для расчета составов ДНПКМ, упаковки частиц, определения пористости и проектирования составов с комплексом требуемых свойств необходимо иметь данные по *истинной – ρист, кажущейся – ρкаж и насыпной – ρнас* плотности наполнителя.

Истинная плотность дисперсного наполнителя определяется пикнометрическим методом по ГОСТ 15139-69 а насыпная по ГОСТ 11035.1-

93.

Истинная плотность наполнителей, используемых для ДНПКМ, может меняться в пределах от 0,00089 (газообразные) до 21 г/см3 (металлы).

Насыпная плотность дисперсного наполнителя зависит от размера, формы, структуры поверхности и упаковки частиц и определяется экспериментально для реального объекта. Плотность ДНПКМ (ρ ) рассчитывают по правилу аддитивности:

пкм

𝜌пкм = 𝜑п 𝜌п + 𝜑н 𝜌н = 𝜑н 𝜌н + (1 − 𝜑н) 𝜌п (1.18)

где ρ , ρ – плотность полимерной матрицы (связующего) и наполнителя, п н

соответственно, г/см3; φп и φн - содержание полимерной матрицы (связующего) и наполнителя, соответственно, об. д. Пористость ДНПКМ (П ) рассчитывают по значению расчетной и

пкм

экспериментальной плотности:

ППКМ = (1 − 𝜌𝜌пкмэкс ) ∗ 100% (1.19)

где ρ , ρ – плотность ДНПКМ экспериментальная и расчетная

пкм, экс пкм

3 соответственно, г/см .

Для расчета составов и параметров дисперсной структуры ДНПКМ необходимо использовать данные по плотности исходных компонентов.

Проектирование, расчет составов и определение содержания исходных компонентов в дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалах в (ДНПКМ) с разной структурой технологи, как правило, выполняют в массовых единицах (масс. доли или масс. %). Массовые единицы, указывают на соотношение в ДНПКМ и навесках исходных компонентов, и не отражают построение различных видов дисперсных структур, которые, согласно классификации, делятся на: разбавленные (РС), низко-наполненные (ННС), средне-наполненные (СНС) и высоконаполненные системы (ВНС).

Тезис полимерного материаловедения – структура определяет свойства, остается единственно верным. Однако структуру ДНПКМ и ее параметры можно описать только в объемных единицах (об. доли или об. %), так как при использовании массовых единиц следует учитывать соотношение плотностей исходных компонентов в дисперсной системе. Поэтому при постоянной объемной доле (φн, об. д.), например – 0,16 об. д., дисперсной фазы наполнителя с разной плотностью частиц (от 0,00129 до 22 г/см3) в ДНПКМ, ее массовая доля будет изменяться от 0,0007 до 0,96 масс. д. при постоянной плотности полимерной матрицы. Расчеты были выполнены для наполнителей с плотностью от 0,00129 (воздух) до 22,0 г/см3 (Осмий), что практически охватывает все известные наполнители для полимерных композиционных материалов.

В обобщенном виде зависимость можно представить в координатах от отношения плотностей наполнителя к полимерной матрице.

Как видно, при постоянной объемной доле наполнителя равной 16 об. д. содержание наполнителя в массовых долях изменяется в зависимости от соотношения плотностей ρн/ρп от 0,007 об. д. до 82 об. д.

Таким образом, при постоянстве структурного параметра – занимаемого объема наполнителем, массовые параметры изменяются в широких пределах в зависимости от соотношения плотностей компонентов (наполнитель, полимерная матрица).

0

2

,

0

4

,

0

0

6

,

,

0

8

1

0

10

20

30

φ

масс. н.

, масс.д.

ρ

н

/ρ

п

Рисунок 1.18 – Зависимость содержания наполнителя φн в массовых долях (масс. д.) в

ДНПКМ при постоянном объемном содержании φн = 0,16 об. д. от отношения плотности наполнителя к плотности полимерной матрицы

На этом примере убедительно показано, что параметры структуры ДНПКМ можно корректно описать только в объемных единицах (об. д. или об. %). В этом случае они не зависят от плотности дисперсного наполнителя и полимерной матрицы, что позволяет сравнивать результаты для наполненных систем с разными наполнителями и матрицами.

Следовательно, проектировать составы ДНПКМ с комплексом заданных свойств и представлять зависимости свойств от состава необходимо только в объемных единицах (об. д. или об. %).

Пересчитать составы ДНПКМ с массовых (φмасс.н) на объемные (φоб.н) и с объемных на массовые единицы можно по следующим соотношениям:

𝜌п⁄

### 𝜑об.н = 1 𝜌𝜌нп−1 об. д. (1.20)

+

𝜑масс.н 𝜌н

𝜑об.н (1.21) 𝜑масс.н = 𝜑об.н(1−𝜌𝜌нп)+𝜌𝜌нп масс. д.

где ρп, ρн – плотность полимерной матрицы и наполнителя

Данные о структуре и свойствах ДНПКМ, представляемые в массовых единицах, верны только для конкретной полимерной матрицы и дисперсного наполнителя. Они не связаны со структурой композиционного материала, а также не позволяют проводить сравнение одних дисперсных систем с другими.

Представленные результаты позволяют целенаправленно вести расчеты составов ДНПКМ разных видов структур, определять содержание дисперсного наполнителя, как в объемных, так и массовых единицах практически для всех полимерных матриц и наполнителей, а также корректно описывать зависимости состав – свойство в объемных соотношениях компонентов.

#### 1.7 Химический состав и рН поверхности дисперсных наполнителей

По химической природе дисперсные наполнители для ДНПКМ существенно различаются. Анализ химического состава поверхности наполнителей можно изучать методами ИК-, УФ-, Оже-спектрометрии и другими аналитическими методами.

Самым простым является определение рН водной вытяжки из дисперсного наполнителя. По значению рН можно отнести наполнитель и состояние его поверхности к кислой или щелочной среде.

При создании ДНПКМ на основе олигомеров в присутствии твердой поверхности наполнителя проходят различные химические реакции. Поверхность твердых частиц в зависимости химической природы может катализировать или ингибировать, например, реакцию отверждения.

Отверждение фурфуролацетонового мономера ФАМ происходит в кислой среде в присутствии бензолсульфокислоты (БСК).

На рис. 1.19 приведена зависимость прочности при сжатии полимербетона на основе мономера ФАМ при разном рН поверхности частиц наполнителей разной химической природы.

0

180

0

7

14

рН, ед

100

σ

см

, МПа

3

10

Рисунок 1.19 – Зависимость прочности при сжатии полимербетона на основе мономера ФАМ при разном рН поверхности частиц наполнителей разной химической природы

Так при введении дисперсных частиц минерала пирита (FeS2) с рН =3,0 (кислая поверхность) прочность при сжатии полимербетона достигает ~180МПа; при использовании кварцевого песка (SiO2) с рН =7 (инертная поверхность) – 100 МПа; и для минерала олевина с рН =10 (щелочная поверхность) - 25МПа. Реакция отверждения системы ФАМ + БСК в присутствии щелочной поверхности минерала с рН = 11 была полностью подавлена.

В связи с этим при получении ДНПКМ следует контролировать состояние поверхности наполнителя.

#### 1.8 Специальные характеристики наполнителей

Многообразие различных видов наполнителей, используемых для получения ДНПКМ с заданными свойствами, предопределяет изучение их свойств, которые они сохраняют в составе полимерного композита.

Выбор наполнителя в первую очередь зависит от того или иного свойства и его уровня, который должен обеспечить наполнитель в ДНПКМ.

К основным свойствам при создании ДНПКМ можно отнести:

* физико-химические, горючесть;
* физико-механические, трибологические;
* теплофизические;
* электрофизические и магнитные;
* оптические (радиопрозрачные, радиопоглощающие и др.); - техно-экономические (стоимость, доступность и др.).

Количество требуемых характеристик тех или иных свойств, их уровень задается в техническом задании на проектирование ДНПКМ с заданным комплексом свойств. Например, в паспорте на авиационные материалы количество этих характеристик достигает ~50.

# ГЛАВА 2. МОДЕЛЬ И ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Структурообразование в 2-х фазных монолитных ДНПКМ следует рассматривать с двух основных позиций:

- построение структуры из гетерогенных частиц дисперсной фазы в объеме ПКМ (теория решеток, упаковок и перколяции) – *модель Шкловского-Де Жена;* - построение структуры полимерной матрицы в объеме ПКМ – деление полимерной матрицы на три функциональные составляющие (φп = Θ + В + М) – *модель в обобщенных параметрах*. (повторение формулы из введения, есть смысл убрать ее оттуда, и оставить в данной главе)

## **2.1 Построение структуры из гетерогенных частиц дисперсной фазы в объеме (теория решеток, упаковок и перколяции) – модель Шкловского-Де Жена**

Трансформация гетерогенной структуры с увеличением содержания дисперсной фазы от несвязанных в объеме частиц к бесконечному кластеру и далее к различным типам решеток с разной упаковкой дисперсных частиц, описаны в рамках теории построения решеток и модели Шкловского – Де Жена.

Структура гетерогенных систем в теории решеток описывается с помощью основных параметров: координационное число Z (число касания сфер) и коэффициент плотности упаковки дисперсных частиц – kуп. Тип решетки гетерогенных систем определяется основными параметрами Z и k .

уп

Установлено, что при содержании дисперсной фазы в объеме менее 0,076 об. д. (Z <1 и kуп <0,076) частицы находятся на большом расстоянии и не контактируют друг с другом, при этом отсутствует топологическая связанность дисперсных частиц и решетка не образуется – *гипотетическая решетка* (ГР).

С увеличением содержания дисперсной фазы в объеме до 0,076 об. д.

расстояние между частицами уменьшается, и создаются условия для формирования структуры с Z = 1 и kуп = 0,076 из взаимодействующих дисперсных частиц. Первая критическая концентрация дисперсных частиц (φ ), при которой

н1

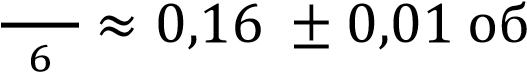
происходит протекание по касающимся сферам составляет – 0,16 об. д., когда образуется первая решетка с Z = 2 и k = 0,15-0,17 – тип решетки –

уп

*бесконечный кластер* (БК).

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

𝜋𝑑3

𝜑н1 = 𝑁н1 . д (2.1)

где φн1 – критическое содержание сфер для условия протекания; Nн1 – критическое содержание сфер в единице объема, обеспечивающих протекание; d – диаметр сферы.

Топология бесконечного кластера, согласно модели Шкловского – Де Жена, подобна редкой пространственной сетки из цепочек частиц дисперсной фазы.

Таким образом, при критическом содержании дисперсной фазы φн1 формируется первичный *бесконечный кластер*, а частицы дисперсной фазы находятся на расстоянии друг от друга соответствующим второму минимуму их потенциала взаимодействия.

Эксперименты с использованием метода Монте – Карло показали, что значение φн1 для решеток с различными видами упаковок (kуп) находится в пределах 0,15 – 0,17 об. д , при этом решеток с координационным числом Z < 2 не существует.

С увеличением содержания дисперсных частиц более φн1 > 0,15 – 0,17 об.

д. структура бесконечного кластера (БК) с Z = 2 переходит в решетчатые структуры различных типов с Z ≥ 3.

Структурный переход дисперсной системы от БК к первой пространственной *тетраэдрической решетке* (ТР) происходит в переходной области (ПО) при изменении параметра Z от 2 до 3 и k от 0,16 до 0,255 (k =

уп уп ρнас / ρист)

Первая пространственная решетка – *тетраэдрическая*, формируется в объеме при Z = 3 и kуп = 0,255 и реализуется при разном содержании дисперсной фазы (φн) в зависимости от значения параметра φm (максимальная доля наполнителя).

Тетраэдрическая структура дисперсной системы характеризуется координационным числом Z равным 3, 4, 5 и плотностью упаковки kуп – 0,255, 0,34 и 0,43.

Показано, что протекание по перекрывающимся сферам с учетом образования полимерной прослойки между дисперсными частицами в дисперсной системе наступает при условии:

## 𝜑н2 = 𝑁н2 𝜋𝑑6𝑡3 ≈ 0,34 ± 0,01 об. д (2.2)

где φн2 – критическое содержание перекрывающихся сфер для условия протекания; Nн2 – критическое содержание перекрывающихся сфер в единице объема, обеспечивающих протекание; dt – диаметр сферы с полимерной прослойкой, причем dt ≈ 1,28 d.

Таким образом, в ДНПКМ при образовании полимерной прослойки между частицами (протекание по перекрывающимся сферам) в отличие от касающихся сфер, критическое содержание дисперсной фазы для образования бесконечного кластера возрастает практически в ~2 раза (с 0,16 до 0,34 об. д.).

Экспериментально установлено, что при Z = 4 и kуп = 0,34 и Θ ≈ 0,45 об. д. в объеме образуется квазинепрерывная структура из дисперсных частиц и при течении (деформировании) ДНПКМ появляется предел текучести, что приводит к повышению вязкости и ухудшению их перерабатываемости.

Увеличение концентрации дисперсных частиц в объеме приводит к возрастанию параметра Z до 5, kуп = 0,43 и дальнейшему совершенствованию (увеличению контактов между частицами) *тетраэдрической решетки.*

Структурный переход дисперсной системы от ТР к кубической решетке (КР) происходит в переходной области (ПО) при изменении параметра Z от 5 до 6 и kуп от 0,43 до 0,52.

*Кубическая решетка* дисперсной системы (простая, гранецентрированная, объемно-центрированная) характеризуется Z = 6, 7, 8 и упаковкой частиц kуп =

0,52, 0,637 и 0,68. Следует отметить, что при получении ДНПКМ максимально можно реализовать Z = 8 и kуп = 0,68.

В теории решеток отношение координационных чисел (Z) для двух различных типов решеток практически равны отношению плотности упаковок

𝑍𝑖 = 𝑘уп.𝑖 (2.2)

𝑍𝑘 𝑘уп.𝑚

### где kуп.m = ρнас / ρист (насыпная и истинная плотность дисперсной фазы)

На рис.2.1 приведена зависимость kуп = f (Z) для дисперсных систем с разными типами решеток **–** ГР, БК, ТР и КР.

0

1

,

0

2

,

0

,

0

3

4

,

0

,

5

0

0

,

6

,

7

0

0

1

2

3

4

5

6

7

8

k

уп

Z

БК

ПО

ГР

ПО

КР

ТР

Рисунок 2.1 – Зависимость параметра плотности упаковки kуп для дисперсных систем от координационного числа Z для различных типов решеток

Связь kуп.i с координационным числом Z описываются как:

* для свободного заполнения с координационным числом Z от 1 до 8:

𝑘уп.𝑖 = 0,085𝑍1−8 (2.3)

* для принудительного заполнения с координационным числом от 9 до 12:

𝑘уп.𝑖 = 0,68 + 𝑍9−12 (2.4)

Решетки с Z ≥ 9практически невозможно получить из решетки с Z = 8методом свободного заполнения объема, не изменяя при этом положения узлов, и не деформируя решетку. Происходит переход механизма формирования пространственных решеток от свободного заполнения при Z = 3 – 8,к принудительному при Z = 9 – 12, связанному с перемещением (изменением положения) узловых элементов предыдущей решетки.

В табл. 6 приведены основные параметры и типы решеток гетерогенных систем.

Таблица 6 – Основные параметры и типы решеток гетерогенных систем

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| п/п | Тип решетки | Координационное число, Z | Плотность упаковки, kуп |
| 1 | Гипотетическая (ГР) | ≤ 1 | < 0,076 |
| 2 | Бесконечный кластер (БК) | 2 | 0,16 |
| 3 | Тетраэдрическая (ТР) | 3 | 0,255 |
| 4 | 0,34 |
| 5 | 0,43 |
| 4 | Кубическая (КР) |  | |
| 4.1 | простая, хаотическая (КПР) | 6 | 0,52 |
| 7 | 0,6 |
| 4.2 | гранецентрированная (КГР) | 7 | 0,637 |
| 4.3 | объемно-центрированная (КЦР) | 8 | 0,68 |

Из рис. 2.1 следует, что несмотря на линейную зависимость параметра kуп.i от Z1-8 в дисперсной системе при увеличении концентрации дисперсных частиц происходит перестройка структуры и формирование решеток различного типа, что должно приводить к изменению комплекса технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ.

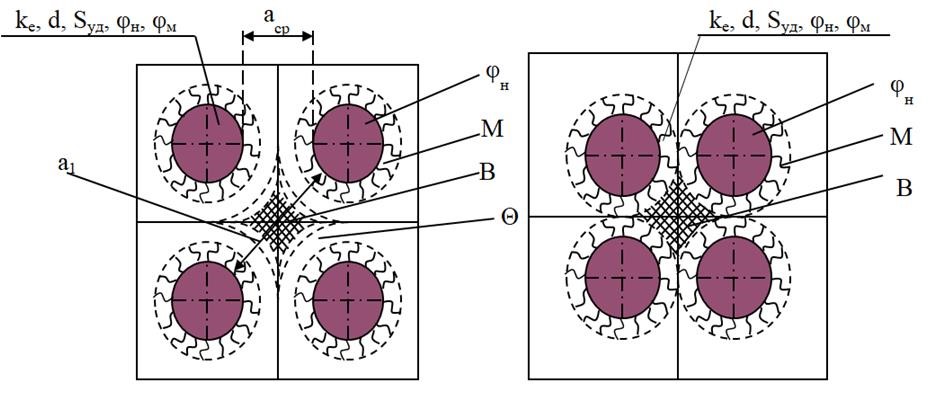
Однако по параметрам решеток и упаковок (Z и kуп) не удается рассчитать составы ДНПКМ с заданного типа структуры и для этого необходимо рассмотреть совместно модель Шкловского – Де Жена и модель дисперсной системы в обобщенных параметрах, а также найти связь между ними.

#### 2.2 Построение структуры полимерной матрицы в объеме – модель ДНПКМ в обобщенных параметрах

Модель гетерогенной гетерофазной структуры ДНПКМ (рис.2.2) рассматривается как монолитная система, в которой полимерная матрица (φп) представлена в виде трех составляющих (Θ, В и М), которые выполняют различную функциональную роль при формировании структуры:

𝜑п = (Θ + В + М) (2.5)

где Θ – доля полимерной фазы-матрицы для образования прослойки между частицами наполнителя; В – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между частицами с прослойками; М – доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях с толщиной (δ).



φн <φm φн = φm

Рисунок 2.2 – Модель дисперсной структуры ПКМ в обобщенных параметрах

Состав монолитного 2-х фазного ДНПКМ, объединяющий с одной стороны дисперсную гетерогенную фазу наполнителя и с другой полимерную матрицу в виде трех функциональных составляющих, можно представить как

(об. д.):

𝜑п + 𝜑н = 1 или (Θ + В + М) + 𝜑н = 1 (2.5)

Параметры дисперсной структуры Θ, В и М являются обобщенными, для расчета которых используется несколько основных параметров (φm, φн, d, δ).

Обобщенный параметр структуры Θ непосредственно связан с образованием полимерной прослойки между частицами в объеме системы, который придает системе подвижность и его можно рассчитать по формуле:

𝛳 = (𝜑𝑚 − 𝑓3𝜑н)/𝜑𝑚 (2.6)

где f3 = (1 + 2δ/d), коэффициент, учитывающий отношение толщины

граничного слоя (δ, мкм) к диаметру (d) дисперсной частицы.

Для заполнения объема между дисперсными частицами с прослойками в ДНПКМ необходима доля полимерной матрицы (связующего) В, которую можно определить как:

𝐵 = ((1−𝜑𝜑𝑚𝑚)) 𝑓3𝜑н (2.6)

Обобщенный параметр (М) структуры ДНПКМ, учитывающий формирование граничного слоя можно рассчитать по формуле:

𝑀 = (𝑓3 − 1)𝜑н (2.7)

Геометрический параметр δ является результатом физико-химического взаимодействия двух компонентов, приведенных в молекулярный контакт с образованием межфазного слоя (М), размеры которого могут изменяться для полимерных систем в пределах от ~0,01 до 0,5мкм.

При максимальном содержании дисперсного наполнителя (φm) в наполненной системе содержание полимерной матрицы (связующего) будет равно φп = В +М, так как при φн = φm значение параметра Θ → 0 и обобщенный параметр В придает монолитность всей гетерогенной системе.

При толщинах граничного слоя от 50 до 500 нм в ДНПКМ и для дисперсных частиц с диаметром более 10 мкм, доля М не превышает 5 об. % и для расчета Θ можно использовать упрощенную формулу:

𝛳 = 𝜑𝑚−𝜑𝑛 (2.8) 𝜑𝑚

Новый подход к вопросам структурообразования ДНПКМ заключается в совместном рассмотрении основных положений теории решеток, упаковок, перколяции гетерогенных систем и модельных представлений о монолитной гетерофазной структуре, которая описывается в терминах обобщенных параметров, а полимерная матрица представлена в виде трех функциональных составляющих (φп = Θ + В + М), что позволяет провести классификацию всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу и найти количественные соотношения.

# ГЛАВА 3. КЛАССИФИКАЦИЯ ДНПКМ ПО СТРУКТУРНОМУ ПРИНЦИПУ

Совместное рассмотрение построения структуры дисперсных систем с позиций теории решеток и упаковок (дисперсной фазы) с одной стороны и с другой с учетом формирования структуры полимерной матрицы из трех функциональных составляющих, выраженных в обобщенных параметрах, позволяет представить монолитную гетерогенную структуру ДНПКМ как единое целое.

На рис.3.1 – 3.3 приведены общие зависимости основных параметров решеток Z и kуп, а также обобщенного параметра Θ от содержания дисперсной фазы в ДНПКМ.

0

2

,

0

,

4

0

0

6

,

k

уп

0

2

4

6

8

Z

0 0,2 0,4 0,6 0 0,2 0,4 0,6 φн, об.д. φн, об.д.

а) б)

0

2

,

0

0

4

,

0

,

6

0

,

8

1

0

2

,

0

0

4

,

,

6

0

Θ

, об. д.

φ

н

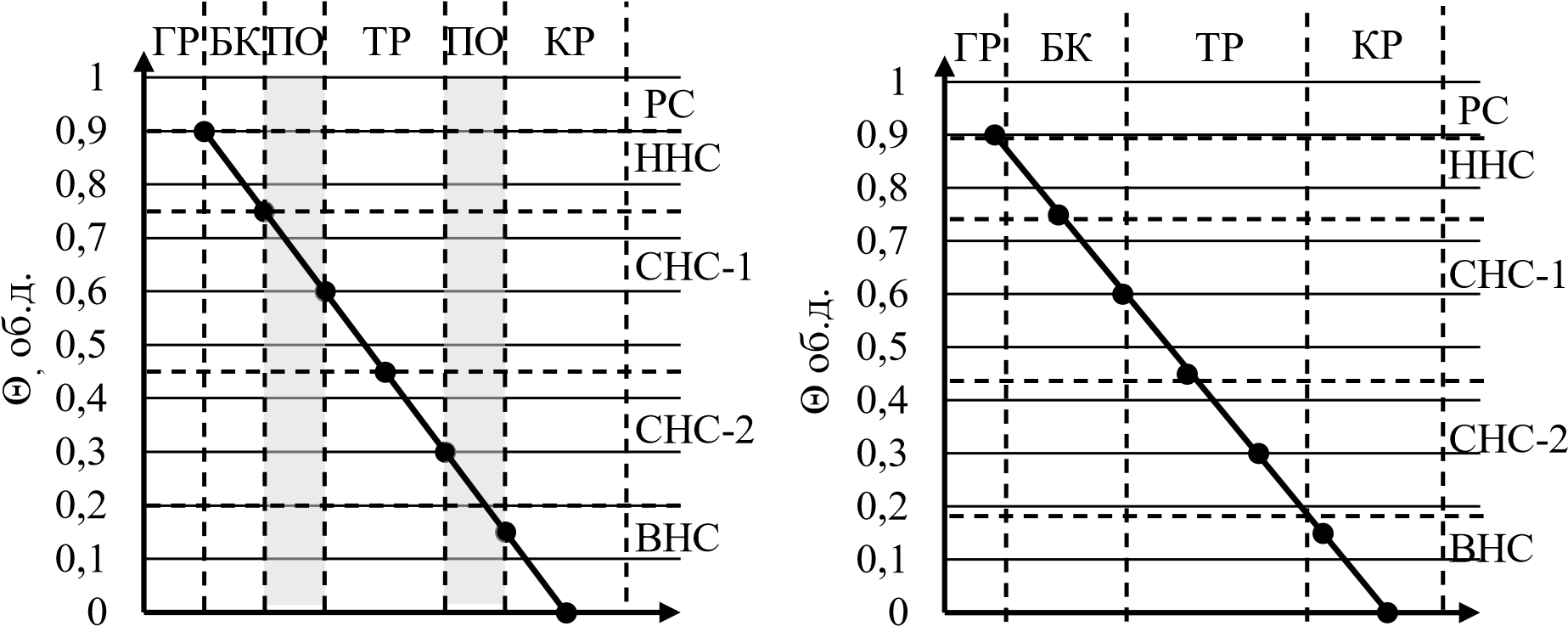
, об. д.

## в)

Рисунок 3.1 — Зависимость координационного числа Z (а) и плотности упаковки kуп

(б), при разных содержания наполнителя (ϕн) в ДНПКМ

Из представленных зависимостей можно установить связь между основными параметрами решеток (Z и kуп) с обобщенным параметром Θ для гетерогенной монолитной структуры ДНПКМ (рис.3.4).



0 1 2 3 4 5 6 7 8 0 0,10,20,30,40,50,60,7

Z k

уп

а) б)

Рисунок 3.4 — Зависимость обобщенного параметра Θ от координационного числа Z

(а) и плотности упаковки kуп (б) для ДНПКМ

Как видно из рис. 3.4 обобщенный параметр Θ структуры ДНПКМ изменяется практически пропорционально координационному числу решетки Z и kуп, что также позволяет использовать этот параметр для описания структуры с учетом основных положений теории решеток и упаковок.

Зависимость обобщенного параметра Θ = f(Z, kуп) представляет корреляционную зависимость, которая была использована для классификации ДНПКМ по структурному принципу на основе теоретических положений теории решеток и упаковок, а также деления полимерной матрицы на три функциональные составляющие (Θ + В + М).

Впервые нами установлена корреляция между обобщенным параметром Θ структуры ДНПКМ и фундаментальными параметрами Z и kуп для различных типов решеток – ГР, БК, ТР и КР (рис. 3.4)

По параметрам решеток Z, kупи установленным характерным значениям обобщенного параметра Θ (рис. 3.4) была проведена классификация всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу.

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

* *разбавленные системы* (РС) **–** Z ≤ 1; kуп ≤ 0,076 и 1,0 ≥ Θ ≥ 0,90об. д. (*гипотетическая решетка* - ГР);
* *низко-наполненные* *системы* (ННС) ***–*** 1 ≤ Z ≤ 2; 0,076 ≤kуп≤ 0,16 и 0,90 ≥ Θ ≥ 0,75 об. д. (*бесконечный кластер - БК*);
* *средне-наполненные* *системы* (СНС) – 3 ≤ Z ≤ 5; 0,255 ≤ kуп ≤ 0,43 и 0,60

≥ Θ≥ 0,30 об. д. (тетраэдрическая решетка - ТР);

* СНС*-1* ***(****до предела текучести)* – 3 <Z<4; 0,255<kуп<0,34 и 0,60>Θ> 0,45 об. д. ;
* СНС*- 2**(с пределом текучести)* – 4≤Z≤5; 0,34≤kуп ≤ 0,43 и 0,45 ≥ Θ ≥

0,30 об. д.;

* *высоконаполненные* *системы (*ВНС) ***–*** 6 ≤ Z ≤ 7-8; 0,52 ≤ kуп≤ 0,64-0,68 и 0,20 ≥ Θ ≥ 0,0 об д. (*кубическая решетка - КР*);
* сверхвысоконаполненные системы (СВНС) **–** Θ <0,0 об. д. (кубическая решетка - КР)

Таким образом, впервые удалось связать параметры и типы решеток с обобщенными параметрами структуры ДНПКМ и представить классификацию по структурному принципу, в которой типы решеток связаны с построением дисперсных систем:

ГР →РС; БК →ННС; ТР →СНС и КР →ВНС

В табл. 7 приведены данные об основных параметрах и типах решеток для гетерогенных систем и обобщенном параметре Θ для различных типов дисперсных структур ПКМ.

Для описания структуры ДНПКМ нами впервые введены новые *приведенные обобщенные параметры:* аср/d, Θ/В и Θ/Sн, которые расширяют наши возможности при построении и описании структуры ДНПКМ

Таблица 7 – Тип и параметры решеток, обобщенные параметры структуры ДНПКМ и их классификация по структурному принципу

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| п/п | Тип решетки | Координационное число, Z (число касаний сфер) | Плотность упаковки, kуп | Обобщенный  параметр Θ, об. д. | Классификация  ДНПКМ |
| 1 | Гипотетическая | ≤ 1 | ≤ 0,076 | ≤ 0,90 | РС |
| 2 | Бесконечный кластер | 2 | 0,16 | 0,75 | ННС |
| 3 | Тетраэдрическа я | 3 | 0,255 | 0,60 | СНС-1 |
| 4 | 0,34 | 0,45 | СНС-2 |
| 5 | 0,43 | 0,30 | СНС-2 |
| 4 | Кубическая |  |  |  |  |
| 4.1 | простая  (хаотическая) | 6 | 0,52 | 0,20 | ВНС |
| 7 | 0,6 | 0,015 | ВНС |
| 4.2 | Гранецентриров анная | 7 | 0,637 | 0,0 | ВНС |
| 4.3 | объемноцентрированная | 8 | 0,68 | 0,0 | ВНС |
| 5 | Кубическая плотная | – | – | < 0,0 | СВНС |

# ГЛАВА 4. ПРИВЕДЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ ДНПКМ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ ПО СТРУКТУРНОМУ ПРИНЦИПУ

Для классификации дисперсных систем, определения типа дисперсной структуры и ее описания применяли обобщенные параметры – Θ, В и М, а также приведенные обобщенные параметры дисперсной структуры – аср/d, Θ/В и Θ/Sн.

При рассмотрении структурообразования в дисперсных системах использовали параметр – поверхность наполнителя (Sн) в ДНПКМ при заданной Sуд,г и содержании φн.

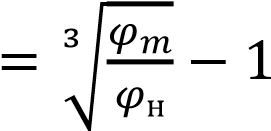
Параметр Sн можно рассчитать при известной геометрической удельной поверхности (Sуд.г), плотности (ρн) и содержании наполнителя (φн) по формуле:

6𝜑

𝑆н = 𝑆уд.г ∗ 𝜌н𝜑н или 𝑆н = 𝑑 (4.1)

Этот параметр представляет собой реальную поверхность наполнителя в ДНПКМ, который также оказывает влияние, как на структуру, так и свойства полимерных композитов.

Наряду с параметрами Z и kуп построение структуры ДНПКМ, ее монолитность определяется долей полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами дисперсной фазы, которая зависит от расстояния между ними - аср или геометрическому приведенному обобщенному параметру аср/d, который практически не зависит от диаметра частиц и определяется только их упаковкой и содержанием:

𝑎ср

(4.2)

𝑑

На рис. 4.1 приведены зависимости аср и аср/d для ДНПКМ от содержания дисперсного наполнителя с разным размером частиц.



Рисунок 4.1 — Зависимость обобщенного параметра аср (а) при диаметре частиц 1 (1), 10 (2) и 100 мкм (3) и приведенного параметра аср/d (б) для ДНПКМ от объемной доли наполнителя при φm=0,60 об. д.

Геометрический приведенный параметр структуры аср/d можно связать с параметрами Z и kуп для разных типов решеток – ГР, БК, ТР и КР (рис. 4.2 а, б), используя зависимости Z, kуп = f(φн) и аср/d = f(φн).

уп

0

0

,

2

,

0

4

0

,

6

0

,

8

1

,

1

2

0

1

2

3

4

5

6

7

a

ср

/

d

Z

БК

ПО

ГР

ПО

КР

ТР

0

2

,

0

4

0

,

6

0

,

0

,

8

1

1

,

2

0

0

,

1

0

,

2

0

,

3

0

,

4

5

0

,

0

,

6

0

,

7

а

ср

/

d

k

БК

ГР

КР

ТР

## а) б)

Рисунок 4.2 – Зависимость приведенного обобщенного параметра acp/d для ДНПКМ от

координационного числа Z (а) и плотности упаковки kуп (б) при φm= 0,60 об. д.

На представленных зависимостях aср/d = f (Z, kуп) можно выделить характерные области: *область 1* – при Z ≤ 1 и kуп ≤ 0,076 (гипотетическая решетка); *область 2* – при Z =1-2 и kуп = 0,076 – 0,16 (бесконечный кластер); *переходная область* от структуры БК к ТР – при Z = 2-3; *область 3* - при Z = 3 - 5 и kуп = 0,255-0,43 (тетраэдрическая решетка); *переходная область* от структуры ТР к КР – при Z = 5-6; *область 4* – с Z = 6 – 8 и kуп = 0,52-0,64

(кубические решетки).

С увеличением содержания дисперсной фазы, параметра Z и kуп тип решетки совершенствуется, а приведенный обобщенный параметр aср/d уменьшается.

Геометрический приведенный параметр аср/d связан степенной функцией с обобщенным параметром Θ, по которому была проведена классификация всех дисперсных систем по структурному принципу (рис. 4.3).

0

,

0

5

1

5

,

1

2

5

,

2

3

0

,

0

2

4

0

,

0

,

6

0

,

8

1

a

cp

/d

ВНС

СНС

-

2

СНС

-

1

ННС

-

1

РС

Ѳ, об.д.

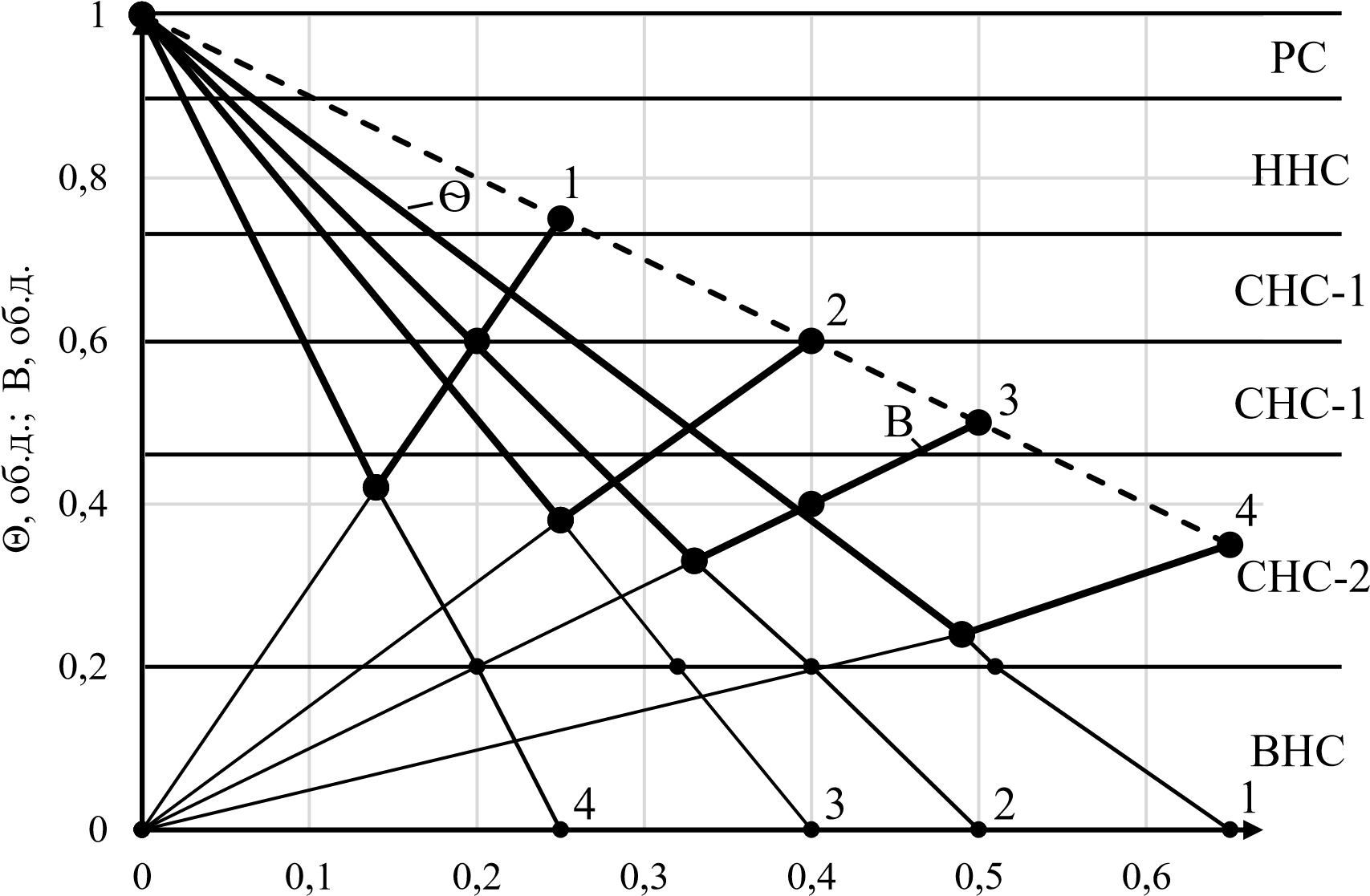
Рисунок 4.3 – Зависимость приведенного обобщенного параметра аср/d от Θ для

ДНПКМ

Однако геометрический приведенный параметр аср/d определяется в основном параметрами дисперсной фазы и для реальных наполнителей возникают значительные трудности, связанные с надежностью определения самого параметра аср вследствие сложного распределения частиц наполнителя по размерам (кривая распределения частиц по размерам).

Новые приведенные обобщенные параметры структуры ДНПКМ (Θ/В и Θ/Sн) связаны с соотношениями параметров при увеличении содержания дисперсной фазы с известными характеристиками.

Так до определенного содержания наполнителя в структуре ДНПКМ превалирует доля полимерной матрицы, заключенная в прослойках (Θ), а затем возрастает роль объема полимерной матрицы В, что отражается на комплексе технологических и эксплуатационных свойств (рис.4.4).



ϕн, об.д.

Рисунок 4.4 –Зависимость обобщенных параметров Θ и В от содержания наполнителя с разным значением параметра φm: 1- 0,64, 2- 0,5, 3-0,4, и 4-0,25 об.д.

Таким образом, соотношение Θ/В отражает функциональное построение дисперсной структуры ПКМ с позиций полимерной матрицы.

Ниже приведены зависимости Θ/В от содержания наполнителя и от обобщенного параметра Θ, по которому проведена классификация ДНПКМ

(Рис. 4.5).

0

20

40

60

80

100

0

0

,

,

0

1

2

,

0

3

,

0

4

,

0

,

0

5

Θ/В

φ

н

, об. д.



0

2

4

6

8

10

12

14

16

18

0

0

,

2

4

0

,

,

6

0

0

,

8

1

ϴ

/B

ϴ

, об.д.

СНС

-

2

СНС

-

1

ННС

РС

ВНС

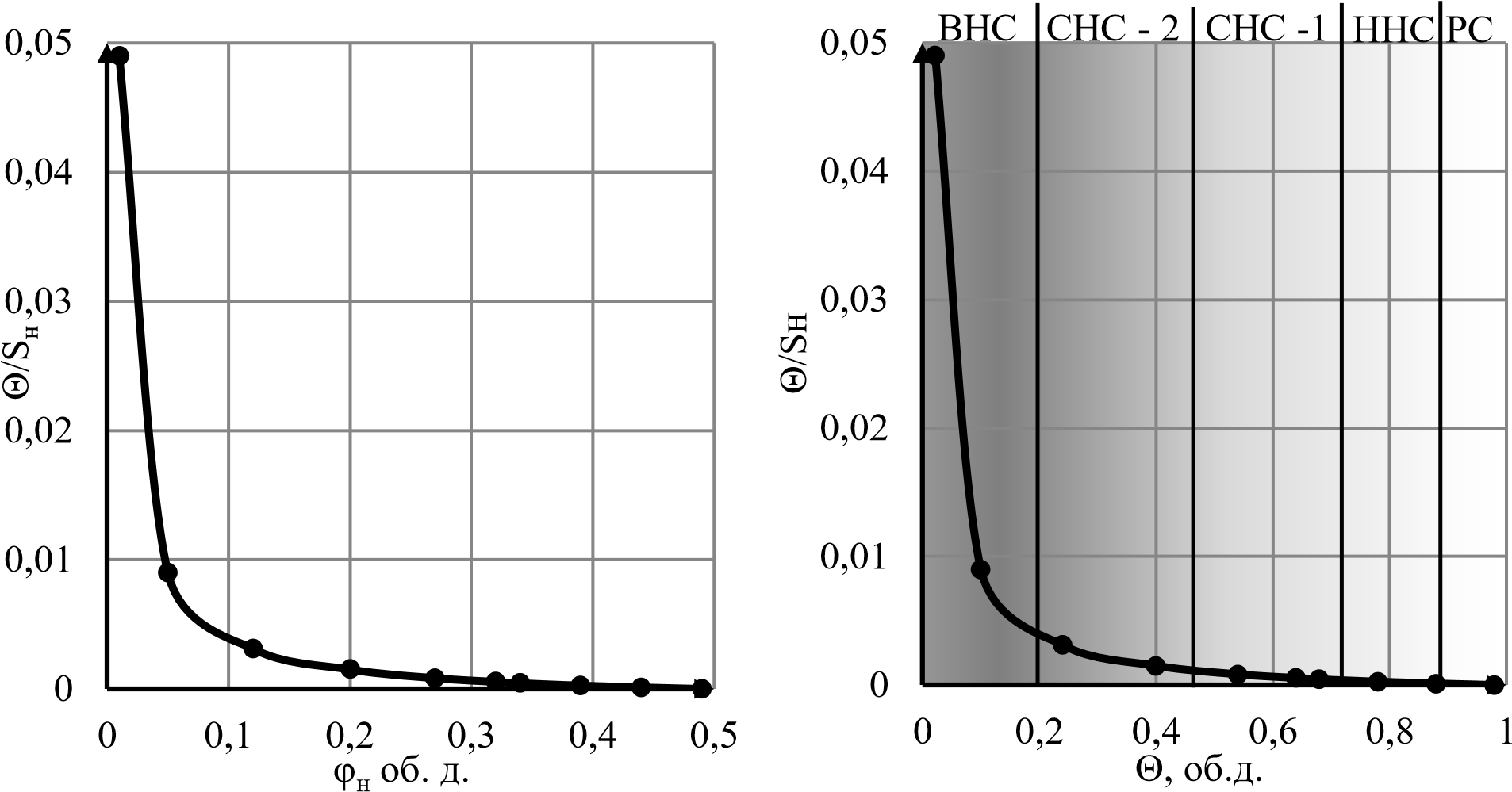
а) б)

Рисунок 4.5– Зависимость приведенного обобщенного параметра Θ/В от содержания наполнителя (а) и обобщенного параметра Θ (б)

По приведенному параметру Θ/В также, как и по Θ, можно провести классификацию ДНПКМ по структурному принципу с указанием типа дисперсной структуры.

Приведенный параметр Θ/Sн отражает не только построение полимерной матрицы в дисперсной структуре, а также учитывает протяженность поверхности твердой фазы в ДНПКМ для наполнителя с известной удельной поверхностью Sуд и диаметром частиц d.

На рис.4.6 приведены зависимости Θ/Sн от содержания наполнителя и от обобщенного параметра Θ, по которому проведена классификация ДНПКМ.



а) б)

Рисунок 4.6 – Зависимость приведенного обобщенного параметра Θ/Sн от содержания наполнителя (а) и обобщенного параметра Θ (б)

По приведенному параметру Θ/Sн также, как и по Θ, можно провести классификацию ДНПКМ по структурному принципу с указанием типа дисперсной структуры.

В общем виде полученные данные по структуре ДНПКМ в обобщенных и приведенных параметрах представлены в табл. 4.2.

В табл. 8 приведены составы, типы структур (классификация), обобщенные и приведенные параметры для ДНПКМ на примере системы ФАМ

+ БСК + SiO2 с параметром φm = 0,48 об. д.

Таблица 8 – Тип структуры, обобщенные и приведенные параметры дисперсной структуры ПКМ с Sуд,г = 1 м2/г

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип дисперсной структуры | Состав ДНПКМ | | Обобщенные параметры структуры | | | Приведенные параметры структуры | | |
| ϕн, об. д. | ϕн, масс. д. | Θ, об. д. | В, об. д. | Sн, мкм-1 | aср/d | Θ/В | Θ/Sн |
| РС | 0,05 | 0,11 | 0,90 | 0,05 | 0,13 | 1,15 | 18,0 | 7,0 |
| ННС | 0,09 | 0,18 | 0,81 | 0,10 | 0,24 | 0,75 | 8,0 | 3,5 |
| 0,12 | 0,24 | 0,75 | 0,13 | 0,32 | 0,60 | 6,0 | 2,35 |
| СНС-1 | 0,15 | 0,29 | 0,70 | 0,15 | 0,40 | 0,47 | 4,7 | 1,75 |
| 0,20 | 0,36 | 0,58 | 0,22 | 0,53 | 0,35 | 2,7 | 1,10 |
| 0,21 | 0,38 | 0,55 | 0,23 | 0,55 | 0,30 | 2,5 | 1,0 |
| 0,24 | 0,42 | 0,50 | 0,26 | 0,64 | 0,25 | 2,0 | 0,80 |
| СНС-2 | 0,27 | 0,47 | 0,45 | 0,28 | 0,72 | 0,20 | 1,5 | 0,65 |
| 0,30 | 0,49 | 0,38 | 0,32 | 0,80 | 0,17 | 1,2 | 0,48 |
| 0,34 | 0,54 | 0,30 | 0,36 | 0,89 | 0,13 | 0,8 | 0,34 |
| 0,37 | 0,57 | 0,23 | 0,40 | 0,99 | 0,09 | 0,6 | 0,23 |
| ВНС | 0,38 | 0,58 | 0,20 | 0,42 | 1,01 | 0,08 | 0,5 | 0,20 |
| 0,42 | 0,62 | 0,13 | 0,45 | 1,12 | 0,05 | 0,3 | 0,12 |

Примечание: значение обобщенного параметра М не превышает ~3% и его значение в расчетах не учитывается

Введение приведенных параметров расширяют возможности технологов в области основных закономерностей построения разных типов дисперсной структуры и с заданным комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

Классификация по типу структуры всех дисперсных систем по критериям обобщенных и приведенных параметров позволяет судить о перестроении гетерогенной дисперсной структуры ПКМ с увеличением содержания дисперсной фазы наполнителя в полимерной матрице до значения параметра φm.

# ГЛАВА 5. РАСЧЕТ СОСТАВОВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ И ПАРАМЕТРАМИ ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР

Перед технологом разработчиком дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов всегда стоит задача по определению состава и соотношения исходных компонентов.

Рассмотренные вопросы построения дисперсной структуры, ее описание в обобщенных и проведенных параметрах, классификация по типам ДНПКМ позволяет целенаправленно создавать композиционные материалы с заданной структурой и свойствами.

В отличие от традиционных подходов, когда о типе структуры ДНПКМ судят по содержанию дисперсной фазы (φн), предлагается классифицировать дисперсные системы по обобщенному параметру Θ, который учитывает упаковку (φm) и содержание наполнителя.

Для расчета составов ДНПКМ с заданной структурой решетки, координационным числом, плотностью упаковки и обобщенным параметром Θ с учетом вида дисперсной системы, согласно классификации, необходимо для каждого конкретного наполнителя экспериментально определить его максимальное содержание в ДНПКМ (максимальная упаковка) - φm об. д. (по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по трем концентрациям).

В зависимости от значения параметра φm для реального наполнителя изменяется тип решетки и параметр Z с учетом кривой уплотнения под давлением.

Весь объем монолитной дисперсной системы равен единице (φн + φп = 1), таким образом, кривая уплотнения делит весь объем на две области: *область 1* – под кривой, содержание (φн) дисперсной фазы (наполнителя) в объемных долях; *область 2* – над кривой, содержание (φп) полимерной матрицы (связующего) в объемных долях.

До значения параметра φm, который определяется по насыпной плотности, ДНПКМ можно создавать при условии φн < φm. К ним относятся разбавленные (РС), низко-наполненные (ННС) и средне-наполненные (СНС) полимерные композиты, согласно их классификации по структурному принципу. Такие ДНПКМ, как правило, хорошо перерабатываются в изделия традиционными методами, согласно, их вязкостным характеристикам: литье без давления, литье под давлением, экструзия, вакууформование, каландрование и др.

При достижении содержания дисперсного наполнителя, равного насыпной плотности, формируется более плотная упаковка дисперсных частиц, которая затем совершенствуется с повышением давления уплотнения. В зависимости от параметра φm формируются разные типы решеток, и структура переходит к тетраэдрической решетке с Z =3 и kуп = 0,255 и далее к кубической упаковке с Z = 6 – 8 и kуп = 0,52 – 0,68.

При значении параметра φm, превышающим отношение ρнас / ρист, его значение определяется по кривой уплотнения и зависит от давления. В этих случаях также можно получать ДНПКМ, которые можно отнести к высоконаполненным системам (ВНС), однако, для их деформирования и переработки в изделия требуются значительные давления и скорости сдвига, и их переработка осуществляется в основном методом прессования и штрангпрессования.

Значение максимальной упаковки (φm) для жестких наполнителей может изменяться в пределах от 0,1 до 0,62 об. д., а для плотных составов и деформирующихся частиц наполнителей параметр φm может достигать ~0,90 - 0,95 об. д. Составы ДНПКМ с разными типами структур можно проектировать при изменении содержания наполнителя от φн = φm до практически φн = φмин.

С учетом параметра φm все возможные структуры нанокомпозитов располагаются в области структур разбавленных и низко-наполненных систем с параметрами Z ≤ 2, kуп ≤ 0,076 – 0,16, а в пределе может сформироваться тетраэдирическая структура с Z = 3 и kуп = 0,255. При этом обобщенный параметр Θ в нанокомпозитах изменяется в пределах от 0,99 до 0,0 об. д. и зависит как от φm, так и доли граничного слоя (М) и содержания наночастиц (φн). Следовательно, по параметру Θ можно классифицировать как ДНПКМ так и нанодисперсии: разбавленные (РС), низко-наполненные (ННС), средне – наполненные (СНС) и высоконаполненные (ВНС), что позволяет направленно рассчитывать составы дисперсных систем с заданной структурой при известном значении максимальной плотности упаковки наночастиц – параметр φm.

Содержание дисперсной фазы наполнителя (φн), которое обеспечивает требуемый тип дисперсной структуры, определяется из приведенной формулы для расчета обобщенного параметра Θ. Значение обобщенного параметра Θ задается согласно классификации ДНПКМ и проектируемого типа дисперсной структуры.

Впервые нами предлагается проектировать (конструировать) составы ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры с учетом параметров решеток (Z, kуп ) и обобщенных (Θ) и приведенных параметров (аср/d, Θ/В и Θ/

Sн).

Ниже приведены расчетные данные по составам ДНПКМ и зависимости содержания наполнителей (φн) от обобщенного параметра Θ, координационного числа решетки Z и плотности упаковки kуп для дисперсных наполнителей с разной максимальной упаковкой частиц - φm (рис. 5.1 и рис.5.2).

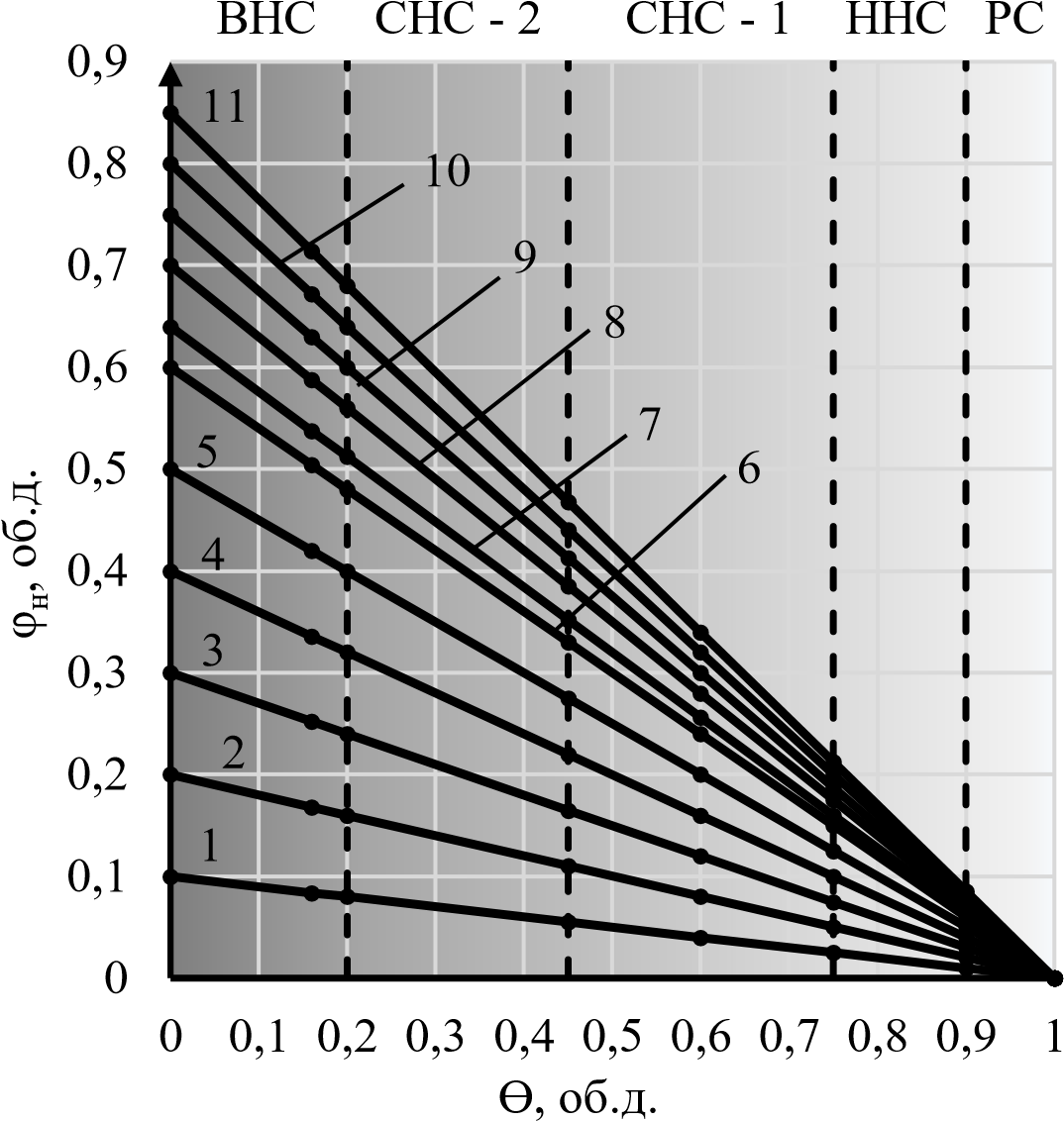


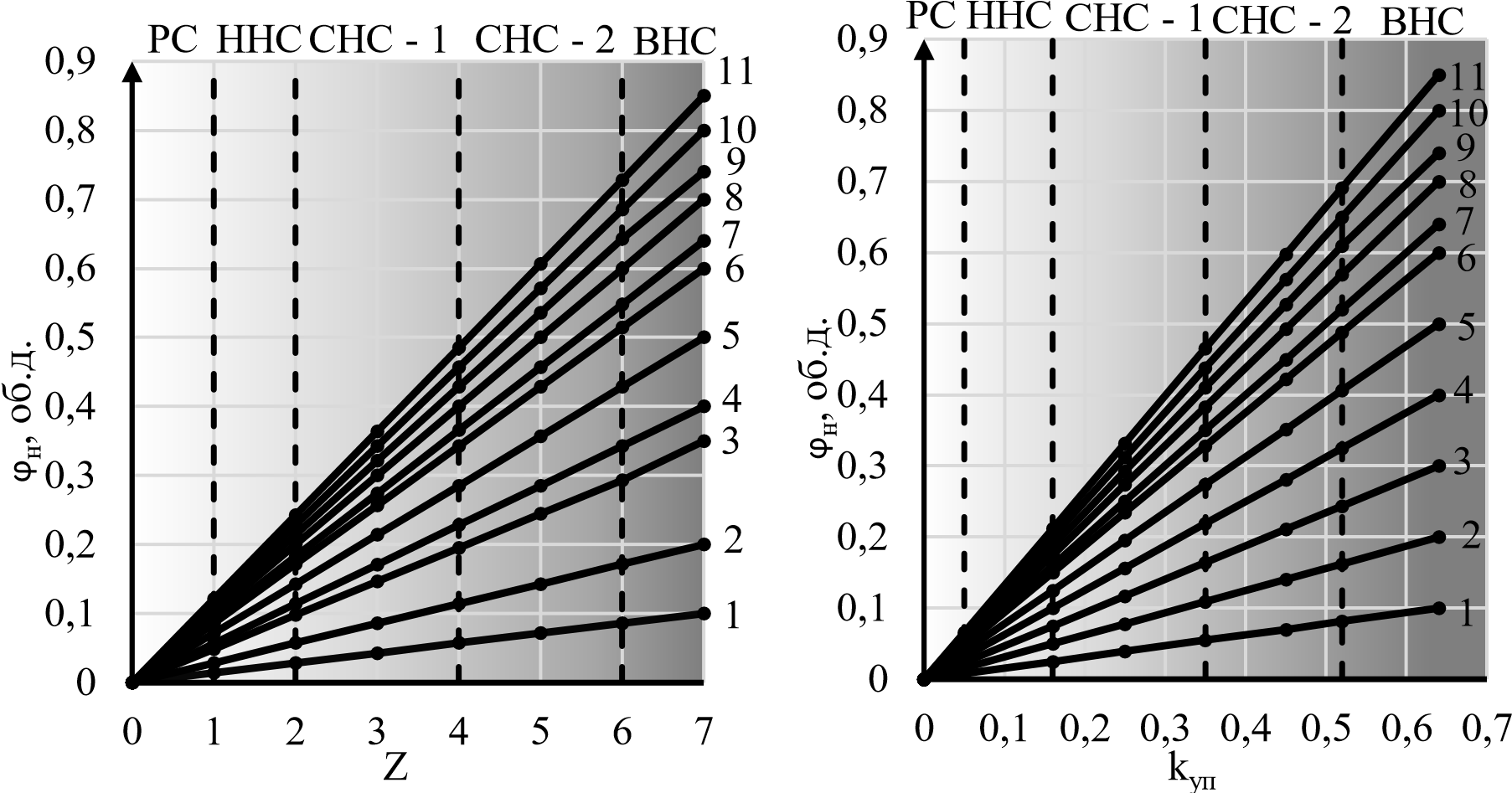
Рисунок 5.1 — Зависимость содержания наполнителя (ϕн)в ДНПКМ от обобщенного параметра Θ при разных значениях ϕm (об. д.): 0,1 об. д. (1), 0,20

(2), 0,3 (3), 0.4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,64 (7), 0,7 (8), 0,74 (9), 0,8 (10) и 0,85 об. д.

(11) для разных видов дисперсных систем

На оси ординат указано значение параметра φm (от 0,1 до 0,85 об. д.) для практически всех возможных дисперсных наполнителей для получения ДНПКМ с различными типами дисперсной структуры.

Аналогичные зависимости можно представить в координатах от параметров решеток (Z и kуп), учитывая, что обобщенный параметр Θ зависти от параметров решеток (рис. 5.2).



а) б)

Рисунок 5.2 — Зависимость содержания наполнителя (ϕн) в ДНПКМ от

координационного числа Z (а) и плотности упаковки kуп (б) при разных значениях ϕm (об. д.): 0,1 об. д. (1), 0,20 (2), 0,3 (3), 0.4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,64 (7), 0,7 (8), 0,74 (9), 0,8 (10) и 0,85 об.

д. (11) для разных видов дисперсных систем

Аналогичные зависимости можно получить также в координатах приведенных параметров структуры ДНПКМ (рис. 5.3).

0

0

05

,

1

,

0

15

,

0

2

0

,

25

,

0

3

0

,

0

,

35

4

,

0

0

45

,

0

0

,

2

0

,

4

6

0

,

0

8

,

1

,

1

2

φ

н

, об.д.

a

ср

/

d

0

1

,

0

0

,

2

0

,

3

4

,

0

5

,

0

0

20

40

60

80

100

φ

н

, об.д.

ϴ

/B

## (а) (б)

0

0

,

1

0

,

2

0

3

,

0

,

4

0

,

5

0

,

01

0

0

,

02

0

,

03

0

,

04

0

,

05

φ

н

, об.д.

Θ

/

S

н

## (в)

Рисунок 5.3 – Зависимость содержания дисперсного наполнителя от приведенных параметров структуры ДНПКМ - аср/d (а), Θ/В (б) и Θ/Sн (в).

Представленные данные охватывают практически все известные составы как нанокомпозитов (ДННК), так и ДНПКМ для любых полимерных матриц и для дисперсных наполнителей разной природы, формы, размера и упаковки частиц с известным значением максимальной упаковки ϕm (об. д.).

Зависимости φн = f (Z, kуп) на рис. 5.3 можно также представить для разных типов решеток (ГР, БК. ТР и КР) с учетом зависимости kуп. = f (Z).

Как видно из представленных зависимостей о структруе ДНПКМ невозможно судить только по содержанию дисперсного наполнителя (так ранее проводили оценку исследователи), т.к. его количество для разных типов дисперсной структуры изменяется в зависимости от плотности его упаковки и параметра ϕm об. д..

Тип структуры ДНПКМ определяется обобщенным параметром Θ или приведенными параметрами (аср/d, Θ/В и Θ/ Sн) – РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС.

При исследовании влияния наполнителей и параметров структуры на комплекс технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ, экспериментальные зависимости состав-свойства следует представлять в различных координатах: от содержания наполнителя (в об. д. или об. %), обобщенного (Θ) и приведенных (аср/d, Θ/В и Θ/ Sн) параметров, а также основных параметров (Z и kуп) различных типов решеток.

### **5.1 Влияние размера и удельной поверхности дисперсных частиц на тип структуры и состав ДНПКМ**

Ключевой характеристикой для создания ДНПКМ является параметр φm, который определяет верхнюю границу составов и всю номенклатуру полимерных материалов с данным наполнителем. В этом случае можно проектировать составы ДНПКМ с содержанием наполнителя φн  от φmin до φm об. д.

Однако, как показано выше, на параметр φm существенное влияние оказывает размер и удельная поверхность дисперсных частиц.

Гетерогенность композиционных материалов определяется размерами включений и частиц наполнителей, а также размерами границы раздела фаз.

По размеру частиц наполнители для ДНПКМ можно разделить на: - *наночастицы* (НЧ) размером 1-100 нм, - *ультрадисперсные* (УДЧ) размером 0,1-1,0 мкм, - *микрочастицы* (МикЧ) размером 1,0-10 мкм, - *макрочастицы* (МакЧ) размером 10-40 мкм и *крупные частицы* (КрЧ) размером более 50 мкм.

Крупные и макрочастицы.

На рис. 5.4 приведена зависимость содержания дисперсного наполнителя с крупными и макрочастицами от обобщенного параметра Θ с указанием типа структуры ДНПКМ.

0

0

1

,

2

,

0

,

0

3

4

,

0

,

0

5

,

6

0

0

2

,

0

4

,

0

6

,

0

,

0

8

1

φ

н

, об.д.

0

,

64

СНС

-

2

СНС

-

1

РС

ННС

ВНС



РС



ННС



СНС

-

1



СНС

-

2



ВНС

ϴ, об.д.

Рисунок 5.4 – Зависимость содержания наполнителя φн в ДНПКМ для построения разных типов дисперсной структуры от обобщенного параметра Θ для крупных и макрочастиц с d = 50 мкм и φm = 0,64 об. д.

По приведенной линейной зависимости φн = f(Θ) для крупных и макрочастиц с φm≈ 0,64 об. д. проектируют составы ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры (РС, ННС, СНС, ВНС), в которых φн изменяется в пределах от φmin (РС) до φm = 0,64 об. д. (ВНС).

*Микрочастицы.* С уменьшением размера частицы слипаются, агломерируют, что приводит к снижению плотности их упаковки и параметра φm. Уменьшение параметра φm до 0,40-0,255 об. д. для микрочастиц наполнителя приводит к изменению его содержания для формирования заданного типа дисперсной структуры ДНПКМ, что хорошо прослеживается на представленной зависимости рис. 5.5.

0

1

,

0

2

,

0

3

,

0

4

,

0

0

2

,

0

4

,

0

6

,

0

8

,

0

1

φ

н

, об.д.

ϴ

, об.д.



ВНС



РС



ННС



СНС

-

1



СНС

-

2



ВНС

РС

ННС

СНС

-

2

СНС

-

1

Рисунок 5.5 – Зависимость содержания наполнителя φн в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра Θ для микрочастиц наполнителя с d = 5 мкм и φm = 0,40 об. д.

Составы ДНПКМ с заданным типом структуры проектируют, используя зависимость φн = f(Θ).

*Наночастицы.* Для наночастиц с диаметром от 1 до 100нм, которые образуют рыхлые агломераты достаточно сложной структуры, параметр φm, как правило, не превышает ~0,20 - 0,255 об. д. При расчете обобщенного параметра Θ для нанокомпозитов возникает проблема в определении доли полимера в граничном слое (М). Необходимо знать размеры (толщину) граничного слоя в конкретной системе и учитывать ее при расчетах.

На рис. 5.6 приведена зависимость φн = f(Θ) для нанокомпозитов.

0

,

0

1

2

,

0

0

2

,

0

0

4

,

6

,

0

8

,

0

1

φ

н

, об.д.

0,255



СНС

-

2



СНС

-

1



ННС



РС

ВНС



РС



ННС



СНС

-

1



СНС

-

2



ВНС

ϴ, об.д.

Рисунок 5.6 – Зависимость содержания нанонаполнителя φн в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра Θ для наночастиц с d = 0,1 мкм и φm = 0,255 об. д.

Как видно из представленных данных, для построения дисперсных наносистем с разными типами структур (РС, ННС, СНС и ВНС) практически требуется в ~2,5 раза меньше количества наполнителя (об. д.), чем для крупных частиц.

*Деформирующиеся наполнители.* Особый интерес вызывает создание ДНПКМ с деформирующимися под давлением частицами наполнителей и плотными составами, у которых параметр φm в технологическом процессе получения и переработки под давлением может существенно меняться, возрастая до предельных значений ~0,90-0,94 об. д.

На рис. 5.7 представлена зависимость φн = f(Θ) для дисперсных систем с параметром φm → 0,90-0,94 об. д. Для таких ДНПКМ при построении структур разных типов (РС, ННС, СНС и ВНС) количество наполнителя возрастает в ~1,5 раза по сравнению с крупными частицами. Дисперсные системы с высоким содержанием наполнителей всегда представляют повышенный интерес для потребителей, однако для получения изделий требуются высокие давления.

0

,

1

0

2

,

0

3

,

0

4

,

0

5

,

0

,

6

0

7

,

0

,

8

0

,

0

9

1

0

2

,

0

0

4

,

0

,

6

0

,

8

1

φ

н

, об.д.

СНС

-

2

СНС

-

1

ННС

РС



РС



ННС



СНС

-

1



СНС

-

2



ВНС



ВНС

ϴ, об.д.

Рисунок 5.7 – Зависимость содержания деформирующегося под давлением

наполнителя φн в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра Θ при φm =

0,90 об. д.

Следует учитывать, что монолитные ДНПКМ можно получить при минимальном содержании полимерной матрицы ~ 0,06 об. д., после чего теряется монолитность (сплошность) материала.

Дисперсные системы с высоким содержанием наполнителей всегда представляют повышенный интерес для потребителей, однако для получения изделий требуются высокие давления формования.

В табл. 9 приведены значения содержания дисперсного наполнителя с различными размерами и упаковкой частиц для создания разных типов структур ДНПКМ.

Таким образом, полученные результаты позволяют представить экспериментальные данные по свойствам ДНПКМ не только в традиционной форме от содержания наполнителя, а также от обобщенного параметра Θ (приведенных параметров), который учитывают одновременно содержание дисперсной фазы, упаковку, форму и размер частиц, параметров разных типов решеток Z и kуп и связать их со структурной классификацией дисперсных систем, что, несомненно будет, способствует дальнейшему развитию полимерного материаловедения на новом, более высоком уровне понимания структурообразования в дисперсных полимерных системах.

Таблица 9 – Тип структуры и содержание наполнителя (φн, об. д.) в ДНПКМ для частиц разного размера при значениях параметра φm от 0,1 до 0,85 об. д.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип структ уры  ДНПК М | Обобщен ный  параметр  Θ, об. д. | Содержание наполнителя (φн, об. д.) для частиц разных размеров и значений параметра φm, об. д. | | | | | | | |
| НЧ | УДЧ | МикЧ | | МакЧ | | КрЧ | |
| 0,1 | 0,25 | 0,35 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,64 | 0,85 |
| РС | 0,99-0,90 | 0,0010,01 | 0,0010,03 | 0,001 -0,04 | 0,001 -0,04 | 0,001 -0,05 | 0,001 -0,06 | 0,001 -0,06 | 0,001 -0,09 |
| ННС | 0,90-0,75 | 0,01-  0,03 | 0,03-  0,06 | 0,04-  0,09 | 0,04-  0,10 | 0,05-  0,13 | 0,06-  0,15 | 0,06-  0,16 | 0,09-  0,21 |
| СНС-1 | 0,75-0,45 | 0,03-  0,06 | 0,06-  0,14 | 0,09-  0,19 | 0,10-  0,22 | 0,13-  0,28 | 0,15-  0,33 | 0,16-  0,35 | 0,21-  0,47 |
| СНС-2 | 0,45-0,20 | 0,06-  0,08 | 0,14-  0,20 | 0,19-  0,28 | 0,22-  0,32 | 0,28-  0,40 | 0,33-  0,48 | 0,35-  0,51 | 0,47-  0,68 |
| ВНС | 0,20-0,00 | 0,08-  0,99 | 0,20-  0,99 | 0,28-  0,99 | 0,32-  0,99 | 0,40-  0,99 | 0,48-  0,99 | 0,51-  0,99 | 0,68-  0,99 |

Представленные расчеты можно также использовать при создании композиционных материалов на матрице любой природы: металлической, керамической, углеродной, минеральной и полимерной.

# ГЛАВА 6. АЛГОРИТМ РАСЧЕТА СОСТАВОВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С РАЗНЫМ ТИПОМ СТРУКТУР, РАЗМЕРОМ ЧАСТИЦ И ЗНАЧЕНИЕМ ПАРАМЕТРА φm

Освоение представленного материала позволяет технологу на новом более высоком уровне проектировать и создавать составы ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры и комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

На основании ТЗ технолог должен научно – обоснованно выбрать порошкообразный (дисперсный) наполнитель и полимерную матрицу для будущего ДНПКМ и далее в установленном порядке в логической последовательности приступить к практической реализации поставленной задачи.

В основе создания ДНПКМ заложен основной принцип – получение дисперсной структуры заданного типа и параметрами.

Структура и параметры ДНПКМ определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

Порядок расчета составов ДНПКМ и нанокомпозитов с разным типом структур для наполнителей различной природы, размеров, упаковкой и формы частиц, включая наночастицы, представлен ниже:

1. Выбор полимерной матрицы и дисперсного наполнителя для создания ДНПКМ с комплексом требуемых свойств, согласно ТЗ;
2. Экспериментально определяют по известным методикам основные параметры для дисперсного наполнителя: средний размер частиц (dср), кривую распределения частиц по размерам, удельную общую (Sуд.общ), геометрическую (Sуд.г) и внутреннюю (Sуд.вн) поверхности, насыпную (ρнас) и истинную (ρист) плотность, пористость (П) и др.;
3. Экспериментально определяют по известным методикам для дисперсного наполнителя с заданным средним размером частиц параметр φm об. д. по насыпной плотности, или по кривой уплотнения, или по трем концентрациям (по пористости), или по маслоемкости:

𝜑𝑚 = 𝜌𝜌насист(6.1)

1. Рассчитывают для ДНПКМ значение обобщенного параметра Θ при известном значении параметра φm, задавая разное содержание наполнителя при условии φн ≤ φm, по формуле:

𝛳 = 𝜑𝑚−𝑓3𝜑н при 𝑓3 = 1 + 2 δ (6.2)

𝜑𝑚 𝑑

где Θ – доля полимерной матицы для формирования прослойки между дисперсных частиц в ДНПКМ; φm – максимальное содержание дисперсного наполнителя; φн – содержание дисперсного наполнителя; f3 – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру (d) дисперсных частиц.

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

𝛳 = 𝜑𝑚−𝜑н (6.3) 𝜑𝑚

1. Определяют по полученным значениям обобщенного параметра Θ тип дисперсной структуры ДНПКМ при разных содержаниях дисперсного наполнителя с параметром φm, согласно классификации по структурному принципу: РС, ННС, СНС (СНС-1, СНС-2) и ВНС**;**
2. Строят зависимость содержания наполнителя в объемных единицах от обобщенного параметра Θ для получения ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры – φн = f(Θ) при известном значении φm;
3. Находят по зависимости φн = f(Θ) содержание наполнителя φн для выбранного типа структуры ДНПКМ и проектируемого состава или расчетным путем из приведенных формул;
4. Проектируют состав ДНПКМ с заданным типом структуры, обобщенными параметрами и свойствами. По рассчитанному значению содержания наполнителя (φн, об. д.) определяют объемную долю полимерной матрицы (φп, об. д.) как:

𝜑п = 1 − 𝜑н (6.4)

1. Для расчета навесок при приготовлении композиций ДНПКМ с известным объемным содержанием наполнителя и полимерной матрицы проводят пересчет объемных единиц в массовые, согласно формуле:

𝜑об.н

𝜑масс.н = 𝜑об.н(1−𝜌𝜌пн)+𝜌𝜌пн масс. д. (6.5)

Можно решить и обратную задачу: при известном содержании дисперсного наполнителя в ДНПКМ (в объемных долях), его геометрических параметров (d) и максимальной упаковке (φm) рассчитывают значение обобщенного параметра Θ и определяют тип дисперсной структуры композиционного материала (РС, ННС, СНС и ВНС). При этом содержание наполнителя в объемных долях (процентах) определяют по данным содержания наполнителя в массовых долях (процентах) в ДНПКМ по формуле:

𝜌п⁄

## 𝜑об.н = 1 +𝜌𝜌нп−1 об. д. (6.6)

𝜑масс.н 𝜌н

Тип дисперсной структуры и ее параметры определяют поведение ДНПКМ как при переработке, так и эксплуатации, которые существенно зависят от размера и упаковки дисперсных частиц.

Структура и ее параметры определяют свойства ДНПКМ.

Для технологов предлагается обобщенная номограмма, в которой собраны в единую систему полученные зависимости, позволяющие определить содержание наполнителя с заданными параметрами для создания ДНПКМ с заданным типом дисперсной структуры (РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС), основными параметрами (Z и kуп) и типом решеток (ГР, БК, ТР и КР).

Обобщенный параметр Θ при построении номограммы можно заменить на приведенные параметры аср/d, Θ/В и Θ/ Sн.

# ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ ТИПА ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРЫ, ОБОБЩЕННЫХ И ПРИВЕДЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДНПКМ

В качестве примеров влияния типа и параметров дисперсной структуры на свойства ДНПКМ приведем зависимости с одной стороны, связанные с реологическими свойствами, которые определяются полимерной матрицей и ее функциональным делением, а с другой электрофизические свойства, которые определяются в основном построением решетчатых структур из гетерогенных дисперсных электропроводящих наполнителей.

Влияние типа структуры, обобщенного параметра Θ, приведенных параметров Θ/В, Θ/Sн и содержания дисперсного наполнителя с известными размерами частиц на свойства ДНПКМ можно проследить на примере зависимостей эффективной вязкости (ηэфф) и удельного объемного электрического сопротивления (ρv) от обобщенных и приведенных параметров ДНПКМ.

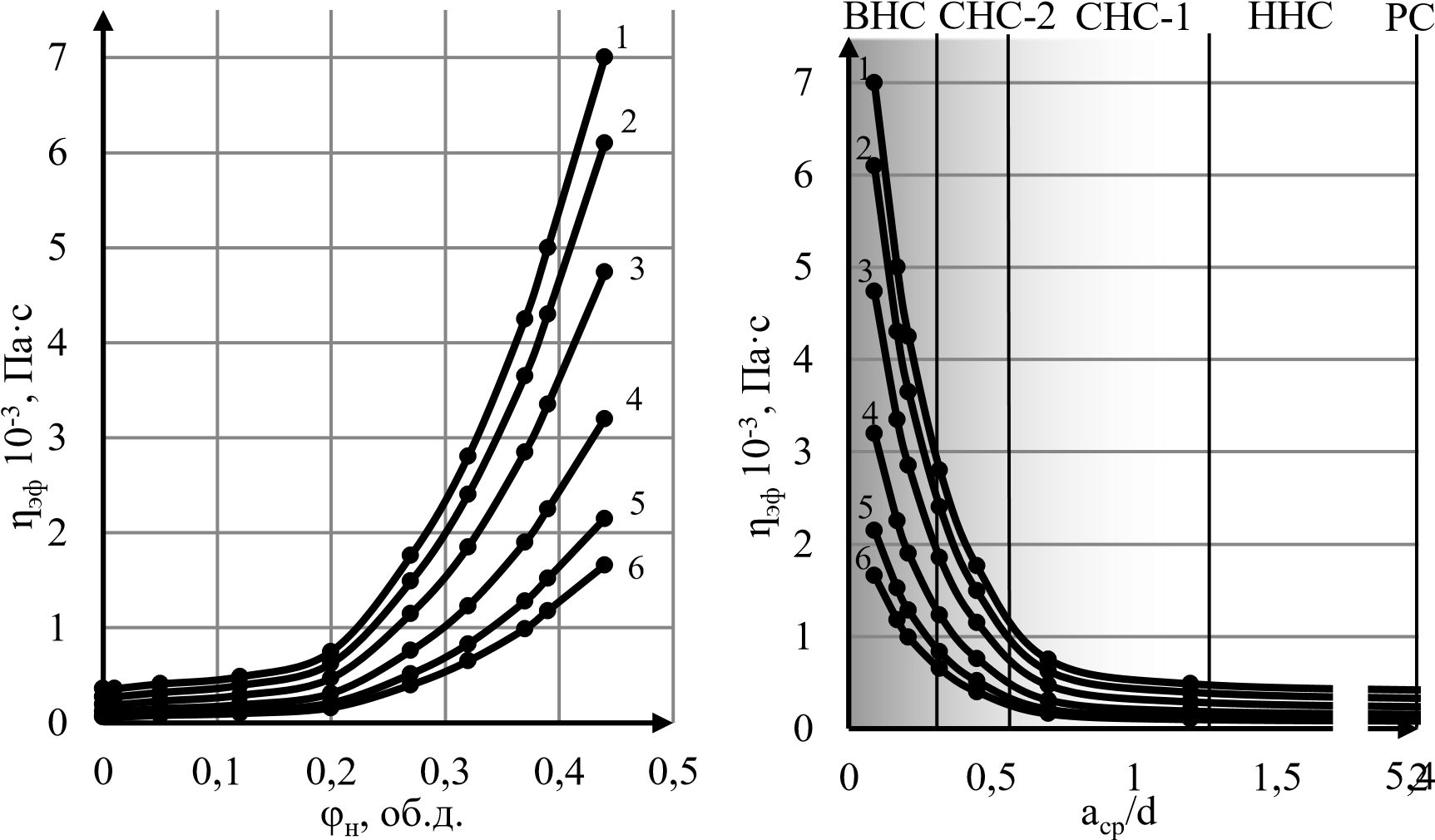
## **7.1 Реологические свойства ДНПКМ**

В качестве примера приведены данные по вязкости для ДНПКМ на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и стеклянных шариков марки ШСО-30 с диаметром частиц ~30 мкм и параметром φm ≈ 0,50 об. д.

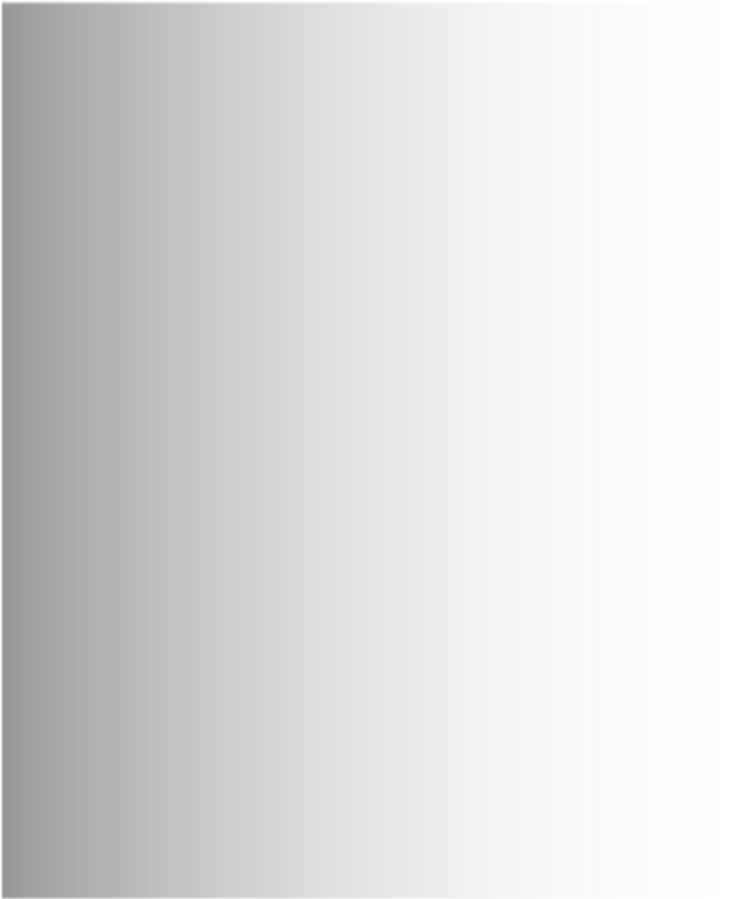
С увеличением содержания твердой дисперсной фазы в полимерной матрице вязкость ДНПКМ возрастает. Зависимость относительной вязкости, представленная в традиционных координатах – ηотн = f(φн) (рис 7.1 а) не учитывает размер, форму, упаковку частиц, что не позволяет связать полученные данные с параметрами и типом гетерогенной структуры ДНПКМ (РС, ННС, СНС и ВНС) и установить их связь с реологическими свойствами.

В связи с этим полученные зависимости вязкости ДНПКМ были перестроены в координатах обобщенных параметров (aср/d иΘ), которые одновременно учитывают размер, форму, упаковку и содержание дисперсной фазы, а также функциональное построение полимерной матрицы (рис. 7.1 б, в).

С уменьшением приведенного параметра aср/d вязкость дисперсной системы возрастает и на кривых наблюдаются характерные точки перегибов, которые отражают перестройку структуры с увеличением содержания наполнителя в ДНПКМ.



а) б)



0

1

2

3

4

5

6

7

8

0

2

,

0

4

,

0

,

0

6

0

,

8

1

ƞ

эф

10

-

3

, Па·с

Θ

, об.д.

ВНС

СНС

-

2

СНС

-

1

ННС

РС

1

2

3

4

5

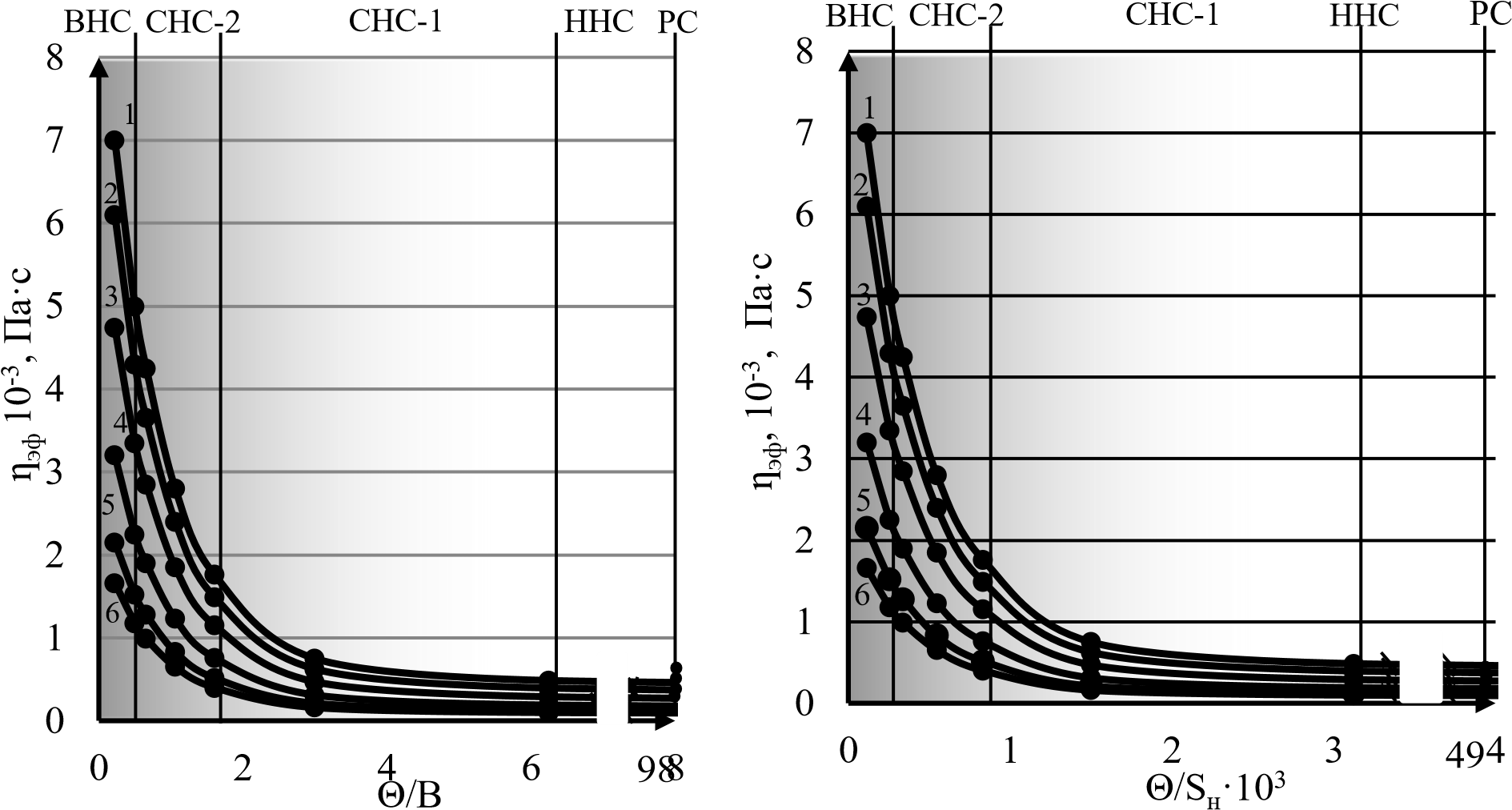
6

в)

Рисунок 7.1 – Зависимость ηэфф (а, б, в) ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 от объемной доли ШСО-30 (а), от параметра aср/d(б)и от обобщенного параметра Θ (в) при разных температурах: 1 - 180°С; 2 - 200°С; 3 - 220°С; 4 - 240°С; 5 - 260°С; 6 - 280°С.

Классификация дисперсных систем по структурному принципу была проведена по обобщенному параметру Θ и на рис. 7.1 показаны зависимости эффективной и относительной вязкости для систем ПЭНП + ШСО-30 при разных температурах от обобщенного параметра структуры Θ, что позволяет представить реологические данные для дисперсных систем с различными типами структур (РС, ННС, СНС и ВНС).

Уменьшение обобщенного параметра Θ приводит к росту вязкости наполненной системы. Резкое повышение вязкости расплавов ДНПКМ наблюдается при Θ <0,45 об. д., в области формирования структуры типа СНС2 с квазинепрерывным каркасом из жестких частиц наполнителя. В этом случае у дисперсных систем проявляется предел текучести.



а) б)

Рисунок 7.2 – Зависимость эффективной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНП+ШСО-30 от приведенных параметров Θ/В (а) и Θ/Sн (б) при разных температурах: 1 - 180°С; 2 - 200°С; 3 - 220°С; 4 - 240°С; 5 - 260°С; 6 – 280°С.

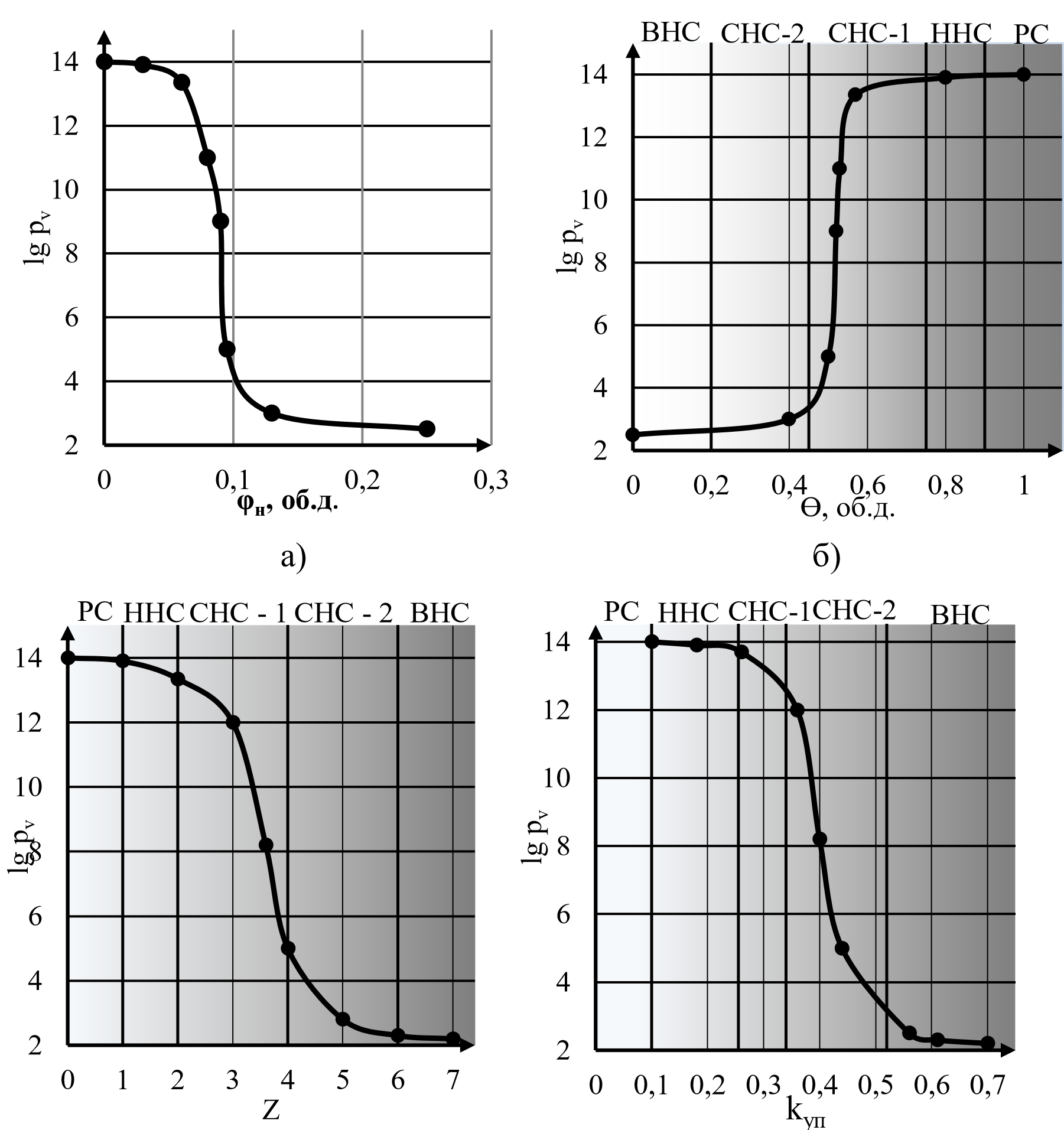
Аналогичные зависимости вязкости ДНПКМ можно представить в координатах приведенных параметров Θ/В (а) и Θ/Sн (б). На зависимостях проявляются характерные точки перегибов и области с разной вязкостью ДНПКМ, что соответствует формированию разных типов дисперсных структур (РС, ННС, СНС и ВНС).

## **7.2 Электрофизические свойства**

На рис.7.3 приведены зависимости lg ρv ДНПКМ на основе резиновой смеси от содержания дисперсной фазы технического углерода марки Corax №220, обобщенного параметра Θ и основных параметров решеток (Z и kуп).

Топология решетки дисперсной системы с электропроводным наполнителем изменяется. Согласно перестройке структуры дисперсной системы lg ρv изменяется по S –образной зависимости от значения для полимерной матрицы до минимального значения для высоконаполненной системы.

На расположение кривой влияет также качество смешения, распределение частиц в объеме полимерной матрицы, пористость частиц углерода, их пропитка полимерным связующим, смачивание и т. д. Однако вид зависимости ρv = f (Θ, Z и kуп) полностью сохраняется для всех электропроводящих дисперсно-наполненных полимерных систем.



## в) г)

Рисунок 7.3 — Зависимость lg ρv ДНПКМ на основе резиновой смеси и технического углерода марки Corax №220 от его содержания (а), обобщенного параметра Θ (б), координационного числа решетки Z (в) и плотности упаковки kуп (г)

Контакты между электропроводными частицами формируют электропроводящую структуру и ρv наполненного полимерного композиционного материала снижается.

При обобщенном параметре 1,0≥ Θ ≤ 0,75об. д. образуются гипотетическая решетка и бесконечный кластер, и протекания по перекрывающимся сферам с учетом образования полимерной прослойки между дисперсными частицами не происходит, а проводимость определяется полимерной матрицей, что характерно для разбавленных (РС) и низко-наполненных систем (ННС).

Снижение ρv ДНПКМ начинается с формирования средне-наполненных систем при Θ <0,75 об. д. (тетраэдрическая решетка) и заканчивается при Θ ≈ 0,40 об. д., достигая практически своего минимального значения, т. е. в области СНС-1. При Θ = 0,45 об. д. у дисперсных систем появляется предел текучести, а из гетерогенных дисперсных частиц ТУ формируется квазинепрерывный каркас в объеме полимерной матрицы.

При дальнейшем уменьшении обобщенного параметра Θ до 0,0 об. д. в ДНПКМ достигается предельный случай наполнения полимера и монолитный материал характеризуется минимальным значением ρv (СНС-2 и ВНС). Практически процесс создания электропроводных полимерных материалов завершается и ρv достигает минимальных значений, которые зависят от проводимости собственно частиц технического углерода, их пористости, качества смешения и распределения частиц в полимерной матрице, пропитки пористых частиц полимерным связующим, а также явлениями на границе раздела фаз.

Таким образом, впервые приведены данные по электропроводности для разных видов дисперсных систем согласно классификации по структурному принципу (РС, ННС, СНС и ВНС) с учетом параметров и типов решеток (ГР, БК, ТР, КР), упаковок дисперсных частиц и обобщенных параметров структуры ДНПКМ.

Аналогичные зависимости были получены для ДНПКМ с другими электропроводными наполнителями и полимерными матрицами различной природы, что позволяет сравнивать между собой полученные экспериментальные данные для различных дисперсных систем.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии были рассмотрены основные физико-химические закономерности построения структуры и создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов и нанокомпозитов.

Приведены основные характеристики дисперсных наполнителей для ДНПКМ и методы их определения.

Представлены современные модели структуры ДНПКМ и нанокомпозитов в основных параметрах решеток (модель Шкловского-Де Жена), а также обобщенных и приведенных параметрах, которые позволяют рассматривать практические все гетерогенные гетерофазные системы в едином параметрическом пространстве.

Показано влияние уровня гетерогенности, упаковки, формы и содержания дисперсной фазы в полимерной матрице, а также функционального построения дисперсионной среды на тип и параметры дисперсной структуры ДНПКМ и нанокомпозитов.

Впервые проведена классификация всех ДНПКМ по структурному принципу как: *разбавленные (РС), низко-наполненные (ННС), средненаполненные (СНС) и высоконаполненные системы (ВНС),* которая позволила определить критерии образования разных типов дисперсной структуры, связать тип дисперсной структуры с типами решеток (*гипотетическая, бесконечный кластер, тетраэдрическая и кубическая*) для гетерогенных систем и свойствами композитов.

Рассмотрены основные принципы расчета составов ДНПКМ с разными типами и параметрами дисперсных структур.

Разработан алгоритм проектирования и получения ДНПКМ и нанокомпозитов с требуемым типом дисперсной структуры и параметрами для различных полимерных матриц и дисперсных наполнителей с целью получения заданного комплекса технологических и эксплуатационных свойств.

В качестве примера показана связь обобщенных и приведенных параметров дисперсной структуры ДНПКМ с реологическими и электрофизическими характеристиками, которые определяются строением полимерной матрицы и построением решетчатых структур из гетерогенной дисперсной фазы.

Методологические и практические аспекты, рассмотренные в учебном пособии, могут быть использованы при постановке и выполнении самостоятельных научно-исследовательских работ, выпускных контрольных работ (ВКР), магистерских и кандидатских диссертаций в области создания и переработки дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в изделия с уникальными свойствами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.Д. Симонов-Емельянов / Построение структур в дисперсно-

наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // 2015. Пластические массы № 9-10 С.29-36

1. И.Д. Симонов-Емельянов / Параметры решетки и структуры дисперснонаполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов 2019 №3 С. 37-46
2. И.Д. Симонов-Емельянов / Структура и расчет составов дисперснонаполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах // Пластические массы 2019, №5-6, С. 9-10
3. И.Д. Симонов-Емельянов, А. А. Пыхтин / Наноэффект в

наноэпоксикомпозитах // Пластические массы 2019 №11-12 С. 47-54

1. И.Д. Симонов-Емельянов / Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и

структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии 2020 №1 С. 8-13

1. И.Д. Симонов-Емельянов, К. И. Харламова / Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии 2020 том 54 №6 С.1-7
2. И.Д. Симонов-Емельянов, А.А. Пыхтин / «Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперснонаполненных полимерных композитов с разной структурой и

свойствами» // Материаловедение 2020 №6 С. 37-44

1. И.Д. Симонов-Емельянов / Расчет составов наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур // Пластические массы 2020 №1-2 С. 4-7
2. Нгуен Ч.Н., Саньярова М.В., Симонов-Емельянов И.Д. / Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с разной структурой // Тонкие химические технологии том.15, №1 2020 С. 62-66
3. Д. Д. Кречетов, И.Д. Симонов-Емельянов / Структура, обобщенные параметры и реологические свойства дисперсно-наполненных

термопластов // Материаловедение 2020 № 9 С.38-44

1. Д. Д. Кречетов, А. Н. Ковалева, И. Д. Симонов-Емельянов / Структура, обобщенные параметры дисперсно-наполненных термопластов и их реологические свойства при разных температурах // Пластические массы 2020 №9-10 - С. 19-22.
2. К. И. Харламова, Л. Д. Селезнева, И. Д. Симонов-Емельянов / Оптимизация размеров частиц и параметров структуры для получения дисперсно-наполненных полимерных композитов с максимальной прочностью // Пластические массы 2020 №9-10 С.13-18

Дополнительная литература

1. «Полимерные композиционные материалы. Структура, свойства, технология» под общей ред. акад. А. А. Берлина. Санкт-Петербург ЦОП «Профессия» 5-е издание, 2018. - 624с.
2. «Наполнители для полимерных композиционных материалов»

(Справочное пособие) под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски М: «Химия» 1981. – 736 с. 3. «Промышленные полимерные композиционные материалы» под ред. М. Ричардсона. М: «Химия» 1980. – 472 с.

### **Сведения об авторах**

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.