

Построение гетерогенной структуры из дисперсных частиц наполнителя в виде решеток для создания наполненных полимерных материалов

Construction of a heterogeneous structure from dispersed filler particles in the form of lattices to create filled polymer materials

Д.С. РЕЗНИЧЕНКО, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

D.S. REZNICHENKO, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies). Moscow, Russia

igor.simonov1412@gmail.com

В статье рассматриваются фундаментальные закономерности построения гетерогенной структуры наполнителя с разными типами решеток и структур для создания дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с заданными свойствами. Впервые на количественном уровне представлены основные закономерности проектирования составов ДНПКМ с заданным типом гетерогенной структуры дисперсного наполнителя (решетки). Показано, что конструировать все составы ДНПКМ следует начинать с максимально плотной упаковки наполнителя в пространстве, которая определяется экспериментально для дисперсных наполнителей по предлагаемым методикам, а также с максимального координационного числа Z , равного 8 (кубическая решетка), с последующим его уменьшением от 8 до 1 (восемь шагов). Такой подход открывает новые возможности по цифровизации построения разных типов структур ДНПКМ с комплексом заданных технологических и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, наполнители пластмасс, упаковка дисперсных частиц, решетки, координационное число решетки, дисперсная структура

The paper deals with fundamental regularities of constructing a heterogeneous structure of filler with different types of lattices and structures for creating disperse-filled polymer composite materials (DFPCM) with specified properties. For the first time, the basic principles of designing DFPCM compositions with a given type of heterogeneous structure of dispersed filler (lattice) are presented at the quantitative level. It is shown that the design of all DFPCM compositions should start with the most dense packing of the filler in space, which is determined experimentally for dispersed fillers according to the proposed methods, as well as with the maximum coordination number Z equal to 8 (cubic lattice), with its subsequent reduction from 8 to 1 (eight steps). This approach opens up new possibilities for digitalization of the construction of different types of DFPCM structures with a set of specified technological and operational.

Keywords: polymer composite materials, plastic fillers, packing of dispersed particles, lattices, lattice coordination number, disperse structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-10-15

Полимерные композиционные материалы дисперсной структуры – одни из самых распространенных материалов благодаря практически неограниченной возможности сочетания различных компонентов и получения разнообразных свойств [1, 2].

Монолитность таким материалам придает полимерная матрица (полимеры, металлы, керамика), соединяя все дискретные гетерогенные включения в единую сложную структуру композиционного материала. Многофазный состав позволяет получать разные свойства, причем на границе раздела фаз формируется граничный (межфазный) слой, по структуре и свойствам отличающийся от контактирующих фаз [3].

Так, например, при создании резинотехнических изделий на основе каучуков разной химической природы широко используются такие дисперсные наполнители, как технический углерод (ТУ) многочисленных марок, диоксид кремния, каолин, тальк и другие специальные наполнители, которые придают резинам уникальные технологические и эксплуатационные свойства [4]. Число компонентов в различных резиновых смесях может достигать 25–30 единиц, каждая из которых характеризуется своими свойствами.

Накоплен огромный практический опыт и количество рецептов различных смесей и материалов. К сожалению, такое многообразие существенно усложняет задачу по обобщению данных, проектированию и описанию дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с твердыми наполнителями с позиций современных представлений о структуре [5]. Следует также учитывать, что на формирование наполненной системы на основе

полимеров накладываются процессы смешения (диспергирования), химическая реакция образования трехмерной структуры (сетки) и т.д.

В связи с этим в отрасли при создании полимерных композиционных материалов широко используется понятие *рецептуростроение*. Под этим термином подразумевается направленный выбор исходных компонентов, их содержания (как, правило, в массовых долях или частях), порядок введения и т.д. Несомненно, это связано с творческим подходом исследователей и технологов к созданию композиционных материалов с комплексом заданных свойств, однако не всегда позволяет на количественном уровне описывать параметры структуры дисперсно-наполненных систем на основе полимеров и проводить масштабные обобщения.

В настоящее время для описания структуры и свойств дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) в научно-технической литературе накоплен огромный опыт и предложено много различных моделей и механизмов – теория решеток, перколяции, фракталов и т.д. [6–9].

Однако использование цифровых программ искусственного интеллекта для проектирования составов и структур ДНПКМ с управляемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств показало, что многомерные информационные пространства носят весьма разрозненный характер и, как правило, не достают количественных и обобщенных данных по параметрам для описания и построения структур и т.д.

Следует отметить, что когда проектируются составы и изучаются свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ), исследователи полагают:

- при рассмотрении и описании структуры наполненных систем использовать количественные соотношения компонентов в массовых единицах (масс.д., масс.%), которые не имеют никакого отношения к описанию структуры [9];

- проектировать все составы ДНПКМ, начиная с минимальной концентрации дисперсного наполнителя ($\phi_{н, \min}$), значение которой зависит только от исследователя и никак не связано с основным параметром для построения различных типов дисперсной структуры – максимальной плотностью упаковки частиц (ϕ_m) наполнителя;

- зависимости свойств наполненных систем рассматривать от содержания наполнителя (в масс.д. или масс.%), что некорректно и не позволяет сравнивать поведение различных наполнителей между собой даже при постоянном значении ϕ_n , так как в этом случае сравнение характеристик, как правило, происходит при разных типах и параметрах дисперсной структуры ДНПКМ.

Анализ работ по структуре и свойствам ДНПКМ показал, что для описания построения дисперсной структуры на количественном уровне необходимо решить три первоочередные задачи [10]:

Задача 1 – построение гетерогенной структуры из частиц твердого дисперсного наполнителя в пространстве.

Задача 2 – построение структуры свободного объема в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя в пространстве.

Задача 3 – построение структуры полимерной матрицы при заполнении свободного объема в гетерогенной системе и создании монолитного ДНПКМ.

В предлагаемой статье на основе теоретических положений формирования гетерогенности в пространстве будет рассмотрен вопрос, связанный с построением гетерогенной структуры из частиц твердого наполнителя в объеме (задача 1).

Построение и описание гетерогенной структуры из частиц дисперсного наполнителя в пространстве

Стереотипное мышление получения ДНПКМ связано с введением и распределением различного количества дисперсного наполнителя в полимерной матрице в процессе смешения. Однако такой подход не учитывает ведущей роли наполнителя в создании композиционного материала дисперсной структуры, достижения максимально возможного его содержания в наполненной системе, и не позволяет обосновать минимальную концентрацию наполнителя для получения композита, которая меняется в зависимости от исследуемой характеристики, а также провести классификацию ДНПКМ по структурному принципу.

Технологам хорошо известно, что наполнителя с крупными частицами (более 50 мкм) можно ввести значительно больше по объему (примерно в 10 раз), чем наноразмерных частиц с диаметром менее 100 нм. Возникает вопрос о так называемых высоконаполненных полимерных композиционных материалах, которые так часто называют исследователи, не используя при этом никаких количественных параметров, учитывая, что максимальное содержание существенно зависит от размера частиц наполнителя.

Разработка теоретических основ построения структур ДНПКМ разных типов (высоконаполненные – ВНС, средне-наполненные – СНС, низко-наполненные – ННС и разбавленные системы – РС) позволила установить на количественном уровне логическую последовательность в формировании дисперсной структуры полимерных композиционных материалов [10].

Построение всех типов структур дисперсных систем следует начинать с оценки возможности дисперсной фазы твердого наполнителя по заполнению пространства, при этом из дисперсных частиц формируются структуры решеток разных типов и параметров. Теория перколяции, построения решеток, фракталов и гетерогенности в объеме достаточно подробно и последовательно были рассмотрены в работах Шкловского – Де Жена, Пригожина и других исследователей для шаров в рамках построения решеток различных типов [6–9].

Анализ теоретических подходов показал, что реперной точкой – точкой отсчета для построения всех типов дисперсных структур – является максимальная плотность упаковки ($k_{уп, м}$) дисперсных частиц в единице объема для данного наполнителя, т.е. максимально возможное содержание (ϕ_m) дисперсного наполнителя в единице объема.

Дисперсный наполнитель и его основные параметры определяют построение структуры, и в этом состоит их ведущая и определяющая роль при создании ДНПКМ.

Известна аксиома, что максимальная упаковка шаров в пространстве не зависит от размера (диаметра частиц). Для шаров одного диаметра максимальная возможная упаковка достигается для типа «решетка» с их гексагональным расположением, и шары занимают объем – 0,74 об.д. При этом максимальное координационное число Z_m (число касаний сфер в единице объема) равно 12, а коэффициент максимальной плотности упаковки $k_{уп, м} = 0,74$. Для кубической решетки (КР) с разной упаковкой шаров достигается разное значение Z_m и $k_{уп, м}$: для гранецентрированной с $Z_m = 12$ и $k_{уп, м} = 0,74$; для объемно-центрированной с $Z_m = 11$ и 0,725; с $Z_m = 10$ и 0,71; с $Z_m = 9$ и 0,695; с $Z_m = 8$ и 0,68; и с $Z_m = 7$ и 0,64; для плотной с $Z_m = 7$ и 0,60, а для простой (хаотической) – с $Z_m = 6$ и 0,52.

При этих максимальных упаковках шары касаются друг друга и расстояние между ними равно нулю ($a_{ср} = 0$). Свободный объем ($V_{св}$) в этих плотноупакованных структурах из шаров составляет $V_{св} = (1 - k_{уп, м})$.

Отметим, что для получения гексагональной и гранецентрированной кубической упаковки с $Z_m \geq 9$ и $k_{уп, м} \geq 0,695$ необходимо разрушить узлы предыдущей решетки (объемно-центрированной с $Z_m = 8$ и $k_{уп, м} = 0,68$). Это возможно только при использовании в технологических процессах больших давлений, скоростей, напряжений сдвига и т. д.

Однако для дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов обычно достигается максимальная плотность упаковки – не более 0,68 с $Z_m = 8$. При этом не рассматриваются специальные плотные составы наполнителей с заданной гранулометрией [1].

Основным параметром при построении решеток разных типов в модели Шкловского – Де Жена является координационное число (число касаний частиц в единице объема) Z_i , которое изменяется от максимального значения $Z_m = 8$ (объемно-центрированная кубическая упаковка частиц в объеме) до $Z_i = 1$ (гипотетическая решетка ГР – отсутствие решетки).

Согласно модели Шкловского – Де Жена, параметры $k_{уп, i}$ и Z_i связаны между собой линейной зависимостью при условии, что $k_{уп, м} \leq 0,68$ и $Z_{m, i} \leq 8$ (рис. 1), причем тип решетки и переход от одного типа решетки к другому определяется значением координационного числа Z_i , которое изменяется от 8 до 1, и соответствующим содержанием дисперсной фазы в объеме.

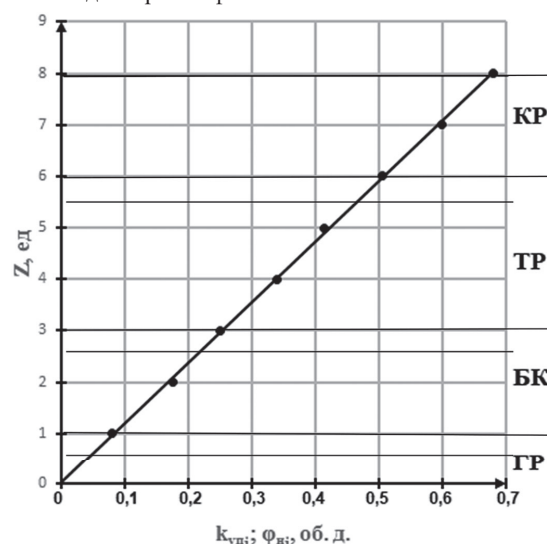


Рис. 1. Зависимость координационного числа Z_i от плотности упаковки $k_{уп, i}$ ($\phi_{н, i}$) для разных типов решеток при $Z_m = 8$ и $k_{уп, м} = 0,68$.

Формирование новых типов решеток и структур начинается с объемно-центрированной кубической решетки (КР с $Z_m = 8$ и $k_{уп, м} = 0,68$) в результате уменьшения значения Z_i с 8 до 1 и дальнейшего расширения плотно упакованной дисперсной системы при снижении содержания дисперсного наполнителя $k_{уп, i}$: – объемно-центрированная с $Z_m = 8$ и $k_{уп, м} = 0,68$, плотная кубическая с $Z_i = 7$ и $k_{уп, i} = 0,60$ и простая (хаотическая) кубическая решетка (КР) с $Z_i = 6$ и $k_{уп, i} = 0,52$;

– тетраэдрическая решетка (ТР) с $Z_i = 5$ и $k_{уп, i} = 0,43$; с $Z_i = 4$ и $k_{уп, i} = 0,34$; с $Z_i = 3$ и $k_{уп, i} = 0,255$;
 – бесконечный кластер (БК) с $Z_i = 2$ и $k_{уп, i} = 0,17$;
 – гипотетическая решетка (ГР) (отсутствие решетки) с $Z_i \leq 1$ и $k_{уп, i} < 0,085$.

Структура БК при дальнейшем расширении переходит в разбавленную систему, в которой частицы не контактируют между собой с образованием так называемой гипотетической решетки (ГР) с $Z_i \leq 1$ и $k_{уп, i} \leq 0,085$ (отсутствие решетки). Структура такой системы (ГР) при расширении стремится к полному исчезновению гетерогенности в объеме при $\varphi_n \rightarrow 0$.

Физики утверждают, что по таким же законам сформировалась наша Вселенная, т.е. из сверхплотной точки с последующим ее расширением (теория большого взрыва) и образованием свободного пространства.

Отметим, что при построении решеток различного типа постоянным остается значение их координационного числа, равное Z_i , а содержание дисперсного наполнителя зависит как от типа решетки, так и от размера, формы, максимальной упаковки частиц в объеме и т.д.

Связь координационного числа Z_i с $k_{уп, i}(\varphi_{нi})$ остается линейной (рис. 1) в области координационных чисел 8...1 и описывается при $k_{уп, m} = 0,68$ как:

$$k_{уп, i}(\varphi_{нi}) = 1/Z_8 \times k_{уп, m} \times Z_{8-1} \approx 0,085 Z_{8-1} \quad (1)$$

Если принять, что неизменным параметром структуры для решеток различных типов является Z_{8-1} , тогда в общем виде можно рассчитать плотность упаковки ($k_{уп, i}$) и содержание дисперсного наполнителя в объеме ($\varphi_{нi}$) для каждого типа решетки с заданным значением Z_i , используя выражение:

$$k_{уп, i}(\varphi_{нi}) = 1/Z_8 \times k_{уп, m}(\varphi_m) \times Z_{1-8} = 1/8 \times k_{уп, m}(\varphi_m) \times Z_{1-8} = 0,125 \times k_{уп, m}(\varphi_m) \times Z_{1-8} \quad (2)$$

Выражение (1) применимо практически для всех дисперсных систем с $Z_m \leq 8$ и $k_{уп, m} \leq 0,68$.

Изменение типа решетки и, соответственно, координационного числа Z_i от 8 до 1 происходит путем расширения системы с максимально плотной упаковкой частиц наполнителя с $Z_m = 8$ и $k_{уп, m} = 0,68$, раздвижки частиц на расстояние $a_{ср} > 0$ в результате уменьшения содержания дисперсного наполнителя в пространстве и снижения значения Z_i .

Тогда переход от КР с $Z_m = 8$ и $k_{уп, m} = 0,68$ к решетке с $Z_i = 7$ (на одну единицу изменения координационного числа) можно осуществить при уменьшении количества дисперсного наполнителя в объеме до $\varphi_{н7}$, которое можно рассчитать как:

$$\varphi_{н7} = k_{уп, m} \times Z_7 / Z_m = 0,68 \times 7/8 = 0,595 \approx 0,60 \text{ об.д.} \quad (3)$$

Изменение содержания наполнителя происходит пропорционально изменению координационного числа Z_i для построения решетки заданного типа.

В этом случае для обеспечения одного контакта между частицами $Z_i = 1$ потребуется количество наполнителя, равное $\varphi_{н1}$, которое будет равно:

$$\varphi_{н1} = k_{уп, m} / Z_m = 0,68 / 8 = 0,085 \text{ об.д.} \quad (4)$$

Следовательно, для перехода от одного типа решетки к другому при изменении Z_i на 1 единицу потребуется ввести 0,085 об.д. дисперсного наполнителя с максимально плотной упаковкой частиц $k_{уп, m} = 0,68$.

Аналогично можно рассчитать значение $\varphi_{нi}$ для наполнителя с $k_{уп, m} = 0,68$ для любого типа решетки (КР, ТР, БК и ГР) с известным значением Z_i от 8 до 1, например, для тетраэдрической решетки (ТР) с $Z_i = 4$:

$$\varphi_{н4} = k_{уп, m} \times Z_4 / Z_m = 0,68 \times 4 / 8 = 0,34 \text{ об.д.} \quad (5)$$

$$\text{или } \varphi_{н4} = 0,085 \times Z_4 = 0,085 \times 4 = 0,34 \text{ об.д.} \quad (6)$$

Таким образом, построение различных типов решеток (Z_{7-1}) для наполнителя с $k_{уп, m}$ и φ_m , равным 0,68, будет осуществляться путем уменьшения содержания наполнителя в пространстве ($\varphi_{нi} < \varphi_m$) пропорционально изменению координационного числа Z_i от 8 до 1.

Отметим, что максимальная плотность упаковки частиц ($k_{уп, m}$) равна максимальному содержанию частиц наполнителя (φ_m) в объеме, и при переходе от структуры различных типов решеток к монокристаллической структуре ДНПКМ – $k_{уп, m} = \varphi_m$ (об.д.).

При формировании объемно-центрированных кубических решеток с Z_m более 8 – от 9 до 11 и гексагональной решетки с $Z_{mi} = 12$ и $k_{уп, m} = 0,74$ зависимость между $k_{уп, i}$ и координационным числом Z_i изменяется, тогда общую зависимость можно представить как:

$$k_{уп, i}(\varphi_{нi}) = 0,085 Z_{1-8} + 0,015 \times Z_{i-8} = 0,68 + 0,015 \times Z_{i-8}, \quad (7)$$

где $i = 9 \dots 12$.

Однако эти типы решеток ($Z_{mi} > 9-12$) в технологических процессах получения ДНПКМ практически не достигаются.

Для определения содержания дисперсного наполнителя с известным значением $k_{уп, m}(\varphi_m)$ и создания заданного типа решетки в выражения 2, 3 и 5, 6 подставляют значение координационного числа от 8 до 1, соответствующего структуре данного типа решетки (КР, ТР, БК и ГР).

Ниже приведены расчетные значения $k_{уп, i}$ и содержания наполнителя ($\varphi_{нi}$) для всех типов решеток, начиная с максимально плотной кубической структуры решетки с $Z_m = 8$ и $k_{уп, m} = 0,68$ и для крупных и макрочастиц с диаметром более 50 мкм:

- КР при $Z_i = 8 \rightarrow \varphi_{н8} = 0,085 \times 8 = 0,68 \text{ об.д.}$
- КР при $Z_i = 7 \rightarrow \varphi_{н7} = 0,085 \times 7 = 0,60 \text{ об.д.}$
- КР при $Z_i = 6 \rightarrow \varphi_{н6} = 0,085 \times 6 = 0,51 \text{ об.д.}$
- ТР при $Z_i = 5 \rightarrow \varphi_{н5} = 0,085 \times 5 = 0,425 \text{ об.д.}$
- ТР при $Z_i = 4 \rightarrow \varphi_{н4} = 0,085 \times 4 = 0,34 \text{ об.д.}$
- ТР при $Z_i = 3 \rightarrow \varphi_{н3} = 0,085 \times 3 = 0,255 \text{ об.д.}$
- БК при $Z_i = 2 \rightarrow \varphi_{н2} = 0,085 \times 2 = 0,17 \text{ об.д.}$
- ГР при $Z_i \leq 1 \rightarrow \varphi_{н1} \leq 0,085 \text{ об.д.}$

Для модели Шкловского–ДеЖена установлена фундаментальная зависимость: отношение (Z_i / Z_m) практически равно ($k_{уп, i} / k_{уп, m}$) для различных типов решеток, которое сохраняется для всех размеров частиц (рис. 2):

$$\frac{Z_i}{Z_m} = \frac{k_{уп, i}}{k_{уп, m}} \quad (8)$$

где Z_i – координационное число для разных типов решеток и структур, Z_m – максимальное значение координационного числа для максимальной упаковки частиц ($Z_m = 8$), $k_{уп, i}$ – плотность упаковки частиц в объеме, $k_{уп, mi}$ – максимальная плотность упаковки частиц наполнителя.

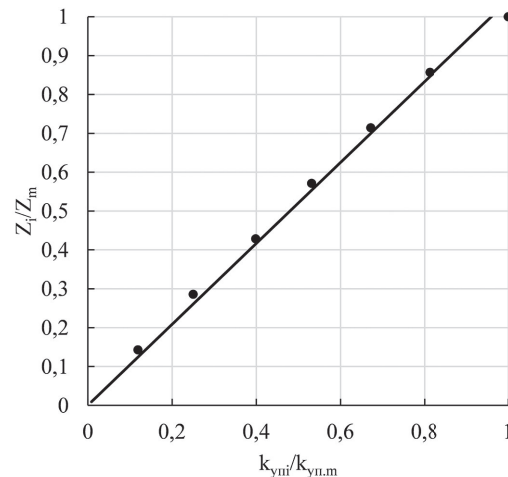


Рис. 2. Зависимость Z_i/Z_m от $k_{уп, i}/k_{уп, m}$.

Это фундаментальное соотношение не зависит от исходных параметров дисперсной фазы наполнителя и сохраняется для различных гетерогенных структурных образований, реализованных в объеме.

Исходя из данной зависимости, содержание дисперсного наполнителя с $k_{уп, m} = 0,68$ можно рассчитать для каждого типа решетки как:

$$k_{уп, i} = \varphi_{нi} = k_{уп, m}(\varphi_m) \times (Z_i / Z_m) \quad (9)$$

- КР при $Z_i = 8 \rightarrow \varphi_{н8} = 0,68 \times (8/8) = 0,68 \text{ об.д.}$
- КР при $Z_i = 7 \rightarrow \varphi_{н7} = 0,68 \times (7/8) = 0,60 \text{ об.д.}$
- КР при $Z_i = 6 \rightarrow \varphi_{н6} = 0,68 \times (6/8) = 0,51 \text{ об.д.}$
- ТР при $Z_i = 5 \rightarrow \varphi_{н5} = 0,68 \times (5/8) = 0,425 \text{ об.д.}$
- ТР при $Z_i = 4 \rightarrow \varphi_{н4} = 0,68 \times (4/8) = 0,34 \text{ об.д.}$

- ТР при $Z_i = 3 \rightarrow \varphi_{H3} = 0,68 \times (3/8) = 0,255$ об.д.
- БК при $Z_i = 2 \rightarrow \varphi_{H2} = 0,68 \times (2/8) = 0,17$ об.д.
- ГР при $Z_i \leq 1 \rightarrow \varphi_{H1} \leq 0,68 (1/8) \leq 0,085$ об.д.

Полученные данные по уравнению (9) полностью совпадают с результатами расчета согласно выражению (2), так как в основе построения структуры положены теоретические закономерности построения решеток с известным значением координационного числа Z_{8-1} при $k_{уп.м} \leq 0,68$ и $Z_m \leq 8$.

Это еще раз доказывает, что для формирования различных типов решеток и структур с Z_i от 8 до 1 из дисперсных частиц в пространстве основным параметром наполнителей является максимальная плотность упаковки – $k_{уп.м}(\varphi_m)$, от которой начинается отсчет в построении всех типов структур ДНПКМ.

Согласно модели Шкловского – Де Жена, представленные закономерности получены для модельных наполнителей шарообразной формы с узким распределением частиц по размерам с $k_{уп.м} = 0,68$ и $Z_m = 8$.

Однако для реальных наполнителей значение $k_{уп.м}(\varphi_m)$, как было показано ранее в работах [11–13], зависит как от размера, так и от формы частиц наполнителя, и изменяется от 0,68 (крупные и макрочастицы) до 0,05 (нано-частицы) вследствие увеличения числа частиц в единице объема и образования агломератов сложной структуры (рис. 3).

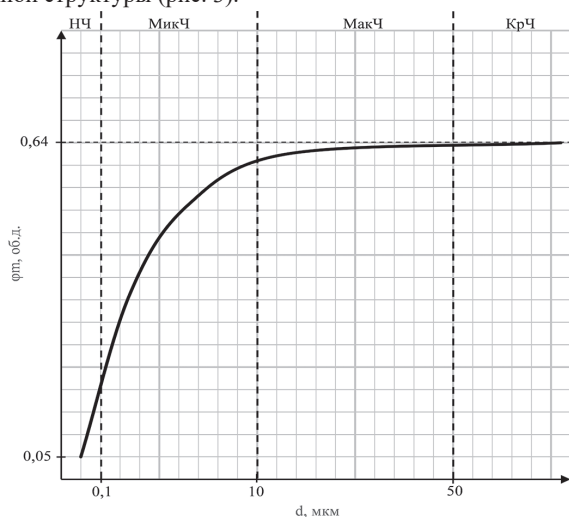


Рис. 3. Зависимость максимального содержания наполнителя (на примере диоксида кремния) в объеме от размера частиц: НЧ – наночастицы, МикЧ – микрочастицы, МакЧ – макрочастицы и КрЧ – крупные частицы.

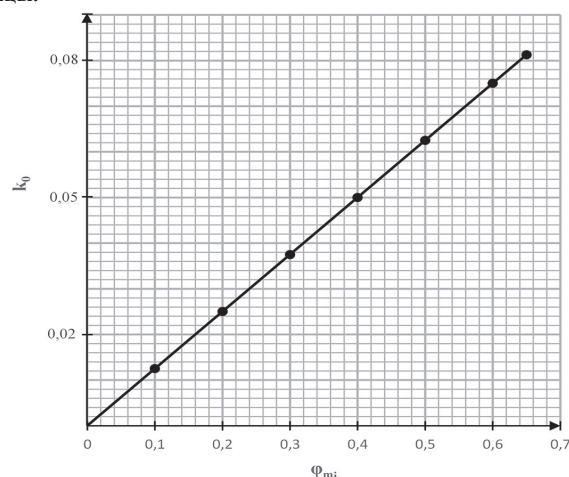


Рис. 4. Зависимость объемной доли наполнителя (K_0 , об.д.) для перехода с одного типа решетки на другой от значения максимальной плотности упаковки частиц наполнителей ($k_{уп.м}$, φ_{mi}).

Следует отметить, что максимальная плотность упаковки для реальных дисперсных частиц наполнителя – величина не постоянная, зависит от многих переменных (форма, размер, удельная поверхность, состояние поверхности, распределение частиц по размерам и взаимодействие частиц между собой и т.д.), поэтому было введено обозначение $k_{уп.м}$ и φ_{mi} для реальных наполнителей.

Величина параметра $k_{уп.м}$ и φ_{mi} для реальных наполнителей с разным размером, формой частиц и распределением частиц по размерам определяется экспериментально и изменяется в широких пределах – от 0,68 до 0,05 [13]. Так, для крупных частиц с диаметром более 50 мкм значение φ_{mi} достигает 0,68–0,60, для макрочастиц (10–50 мкм) – 0,45–0,60, для микрочастиц (1–10 мкм) – 0,35–0,45, для ультрадисперсных частиц (0,1–1,0 мкм) – 0,25–0,35 и для наночастиц (около 100 нм и менее) – 0,05–0,20.

В этом случае параметр $k_{уп.м}$ и φ_{mi} не является постоянной величиной, изменяется для каждого наполнителя, и тогда произведение $(1/Z_8) \times \varphi_{mi} = K_0$ будет зависеть от значения φ_{mi} для реального наполнителя (рис. 4).

Для построения гетерогенных структур из частиц дисперсных наполнителей в пространстве и при переходе от модельных (шар) к реальным наполнителям руководствуются следующими основными постулатами:

- с уменьшением размера частиц и их агломерации максимальная плотность упаковки частиц уменьшается – $k_{уп.м}$ и $\varphi_{mi} < 0,68$;
- при построении различных типов решеток из частиц наполнителя с $k_{уп.м}$ и $\varphi_{mi} < 0,68$ максимальное координационное число принимается для каждого наполнителя с $k_{уп.м}$, φ_{mi} равным $Z_m = 8$, а для остальных типов решеток и структур оно изменяется соответственно от 8 до 1;
- число контактов в единице объема между частицами с уменьшением их размера возрастает, и тогда для изменения координационного числа на 1 единицу при переходе от одной решетки к другой необходимо меньшее количество наполнителя (φ_{mi}).

Ниже приведены данные по количеству наполнителя (φ_{mi}) с разным значением $k_{уп.м}$, (φ_{mi}) < 0,68 для перехода от одного типа решетки к другому при изменении Z_i на 1 единицу контакта: для $k_{уп.м} = 0,68$ оно составит – 0,085 об.д.; для $k_{уп.м} = 0,60$ – 0,075 об.д.; для $k_{уп.м} = 0,40$ – 0,05 об.д.; для $k_{уп.м} = 0,30$ – 0,0375 об.д.; для $k_{уп.м} = 0,20$ – 0,025 об.д.; для $k_{уп.м} = 0,10$ – 0,0125 об.д.

С уменьшением значения $k_{уп.м}$ (φ_{mi}) для реального наполнителя снижается доля наполнителя K_0 для перехода от одного типа решетки к другому, в последовательности КР→ТР→БК→ГР.

В качестве примера приведены расчеты содержания микрочастиц наполнителя для создания всех типов решеток с Z_{1-8} при $k_{уп.м}(\varphi_{mi}) = 0,40$ об.д.:

- КР при $Z_m = 8 \rightarrow \varphi_{H8} = 0,125 \times 0,4 \times 8 = 0,05 \times 8 = 0,40$ об.д.
- КР при $Z_i = 7 \rightarrow \varphi_{H7} = 0,05 \times 7 = 0,35$ об.д.
- КР при $Z_i = 6 \rightarrow \varphi_{H6} = 0,05 \times 6 = 0,30$ об.д.
- ТР при $Z_i = 5 \rightarrow \varphi_{H5} = 0,05 \times 5 = 0,25$ об.д.
- ТР при $Z_i = 4 \rightarrow \varphi_{H4} = 0,05 \times 4 = 0,20$ об.д.
- ТР при $Z_i = 3 \rightarrow \varphi_{H3} = 0,05 \times 3 = 0,15$ об.д.
- БК при $Z_i = 2 \rightarrow \varphi_{H2} = 0,05 \times 2 = 0,10$ об.д.
- ГР при $Z_i \leq 1 \rightarrow \varphi_{H1} \leq 0,05 \times 1 \leq 0,05$ об.д.

Ниже представлены данные по расчету содержания наночастиц наполнителя для создания всех типов решеток с $Z_{1-8} = 8$ при $k_{уп.м}(\varphi_{mi}) = 0,20$ об.д.:

- КР при $Z_m = 8 \rightarrow \varphi_{H8} = 0,125 \times 0,2 \times 8 = 0,025 \times 8 = 0,20$ об.д.
- КР при $Z_i = 7 \rightarrow \varphi_{H7} = 0,025 \times 7 = 0,175$ об.д.
- КР при $Z_i = 6 \rightarrow \varphi_{H6} = 0,025 \times 6 = 0,15$ об.д.
- ТР при $Z_i = 5 \rightarrow \varphi_{H5} = 0,025 \times 5 = 0,125$ об.д.
- ТР при $Z_i = 4 \rightarrow \varphi_{H4} = 0,025 \times 4 = 0,10$ об.д.
- ТР при $Z_i = 3 \rightarrow \varphi_{H3} = 0,025 \times 3 = 0,075$ об.д.
- БК при $Z_i = 2 \rightarrow \varphi_{H2} = 0,025 \times 2 = 0,050$ об.д.
- ГР при $Z_i \leq 1 \rightarrow \varphi_{H1} \leq 0,025 \times 1 \leq 0,025$ об.д.

Для организации структуры в виде различных типов решеток с разным значением координационного числа Z от 8 до 1 и максимальной упаковкой $k_{уп.м}(\varphi_{mi})$ необходимо обеспечить разное содержание дисперсной фазы в объеме:

Параметр	Тип решетки							
	КР			ТР			БК	ГР
Z_i , ед.	8	7	6	5	4	3	2	1
φ_{ni} , об.д.	φ_{mi}	0,875 φ_{mi}	0,75 φ_{mi}	0,625 φ_{mi}	0,50 φ_{mi}	0,375 φ_{mi}	0,25 φ_{mi}	0,125 φ_{mi}

На рис. 5 приведены зависимости содержания дисперсного наполнителя (ϕ_{mi}) для создания в объеме решеток с различным координационным числом Z_{8-1} (КР, ТР, БК, ГР) и максимальной плотной упаковки частиц разного размера (ϕ_{mi}).

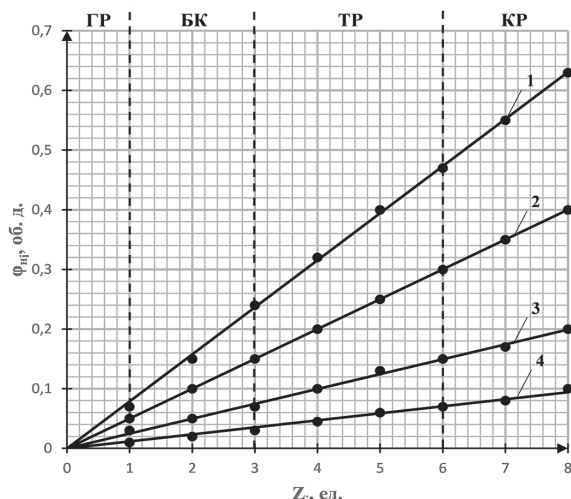


Рис. 5. Зависимость содержания дисперсного наполнителя (ϕ_{mi}) для создания в объеме решеток (КР, ТР, БК, ГР) с разным координационным числом Z_{1-8} и максимальной упаковкой частиц в объеме $k_{уп,mi}(\phi_{mi})$: 1 – $\phi_{mi} = 0,64$; 2 – $\phi_{mi} = 0,40$; 3 – $\phi_{mi} = 0,20$ и 4 – $\phi_{mi} = 0,10$.

Из представленных данных видно, что для создания структуры с заданным типом решетки и Z_{8-1} содержание дисперсного наполнителя снижается с уменьшением размера частиц и максимальной плотности упаковки ($k_{уп,м}$ и ϕ_{mi}).

С уменьшением диаметра (d) число частиц в единице объема возрастает и увеличивается число контактов между ними Z_{8-1} , тогда для достижения максимального значения Z_8 потребуется меньшее содержание наполнителя в объеме и, соответственно, для разных типов решеток с Z_{7-1} .

Уменьшение содержания дисперсного наполнителя происходит в результате формирования из исходных наночастиц наполнителя при их агрегации рыхлых агрегатов большого размера и сложной структуры. Частицы наполнителя в агрегатах характеризуются своей максимальной плотностью упаковки, вероятно, кубической с $Z_m = 8-6$, которые затем упаковываются в пространстве в зависимости от содержания с Z_i от 8 до 1.

Таким образом, образуется сложная двухуровневая структура (структура агрегата из наночастиц и системы в целом), которая достаточно прочная и не разрушается при высоких давлениях (около 100 МПа), как установлено при уплотнении дисперсных нанопорошков под давлением [14].

Однако при воздействии высоких скоростей и напряжений сдвига при течении таких систем может наблюдаться разрушение агрегатов с перестройкой структуры с увеличением значения параметра ϕ_{mi} и улучшением технологических свойств ДНПКМ.

Вопросы формирования структуры агрегатов и перестройки структуры решеток в технологических процессах смешения нанонаполнителей с полимерным связующим требуют дальнейшего более пристального изучения.

При изменении максимальной плотности упаковки для реальных наполнителей с 0,68 (макрочастицы) до 0,05 (наночастицы) неизменным остается координационное число решетки, которое изменяется в пределах от 8 до 1 для разных типов решеток (КР, ТР, БК и ГР).

Уменьшение размера частиц и снижение значения параметра ϕ_{mi} приводит к уменьшению содержания наполнителя для формирования заданного типа решетки, в связи с этим некорректно рассматривать зависимость свойств ДНПКМ при постоянном содержании ($\phi_n = \text{const}$) наполнителей разных размеров, формы и природы, т.е. с разным ϕ_{mi} .

Каждый реальный дисперсный наполнитель с заданной формой, размером, фракционным составом, удельной поверхностью и т.д. характеризуется своей максимальной плотностью упаковки частиц $k_{уп,mi}(\phi_{mi})$, а построение структур из частиц наполнителя в виде решеток (КР, ТР, БК и ГР) должно происходить независимо от размера частиц (агломератов) по фундаментальным законам, согласно модели Шкловского – Де Жена, т.е. построение решетки из шаров крупных частиц или агрегатов наночастиц происходит по одним и тем же законам при уменьшении содержания наполнителя при снижении $k_{уп,mi}(\phi_{mi})$.

В таблице приведены данные по расчету содержания дисперсного наполнителя с разным значением параметра $k_{уп,mi}(\phi_{mi})$ для формирования разных типов решеток (КР, ТР, БК и ГР) с Z_i от 8 до 1.

В статье рассмотрены основные закономерности построения в объеме гетерогенной структуры из дисперсных частиц наполнителей с различными характеристиками, приведены расчетные формулы, которые позволяют проектировать составы и решетки с заданным типом структуры и рассчитывать требуемое содержание наполнителя (ϕ_{mi} , об.д.) для обеспечения заданных параметров и типов решеток (КР, ТР, БК и ГР) с учетом характеристик реального наполнителя.

Предложен алгоритм получения всех типов решеток (КР, ТР, БК и ГР) из максимально плотной объемно-центрированной кубической решетки с $Z_m = 8$ с ее последующим расширением ($a_{cp} > 0$) в результате уменьшения координационного числа Z_i с 8 до 1 и содержания дисперсного наполнителя на долю K_0 в зависимости от исходного значения $k_{уп,mi}(\phi_{mi})$.

В результате в структуре монолитного ДНПКМ формируется структура из дисперсных частиц наполнителя в виде заданного типа решетки, параметрами которой можно направленно управлять и регулировать комплекс технологических и эксплуатационных свойств.

Построение разного типа решеток в структуре ДНПКМ из частиц дисперсного наполнителя позволяет с новых позиций оценивать и регулировать технологические и эксплуатационные свойства в зависимости от параметров структуры решеток, т.е. характерные свойства, которые зависят непосредственно от контакта частиц между собой, например, электрофизические, теплофизические и т.д.

Представленные фундаментальные закономерности и зависимости построения гетерогенной структуры с различными типами решеток из дисперсных частиц являются общими и могут использоваться для всех видов дисперсно-наполненных компо-

Таблица. Содержание наполнителя с разным значением $k_{уп,mi}(\phi_{mi})$ для построения различных типов решеток с Z_i от 8 до 1 в объеме.

Тип решетки	Z_i , ед	Содержание наполнителя φ_{ni} (об. д.) при разных значениях параметра $k_{уп.mi}$ (φ_{mi}), об.д.						
		0,68	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
Кубическая (КР)								
объемно-центрированная	8	0,68	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20	0,10
плотная	7	0,60	0,525	0,44	0,35	0,26	0,175	0,0875
хаотическая	6	0,51	0,45	0,375	0,30	0,225	0,15	0,075
Тетраэдрическая (ТР)								
	5	0,425	0,378	0,31	0,25	0,1875	0,125	0,0625
	4	0,34	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05
	3	0,255	0,225	0,180	0,15	0,112	0,075	0,0375
Бесконечный кластер (БК)								
	2	0,17	0,15	0,125	0,10	0,075	0,050	0,025
Гипотетическая решетка (ГР)	≤ 1	$\leq 0,085$	$\leq 0,075$	$\leq 0,0625$	$\leq 0,05$	$\leq 0,0375$	$\leq 0,025$	$\leq 0,0125$

зиционных материалов с использованием полимерных, керамических и металлических матриц.

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие / под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски / М.: Химия. 1981. 736 с.
2. Функциональные наполнители для пластмасс. / под ред. Марино Ксантоса; пер. с англ. В. Н. Кулезнева / СПб.: НОТ. 2010. 461 с.
3. Щербина А.А., Чалых А.Е. Адгезия и аутогезия полимеров. Переходные зоны, фазовые равновесия. Взаимо- и самодиффузия. М.: ООО «Сам Полиграфист». 2018. 353 с. ISBN: 978-5-00077-803-6.
4. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов: [учеб. для вузов] / под. ред. А.Е. Корнева, М.: НППА «Истек». 2009. 504 с. ISBN 5-86923-020-9. – EDN QNEDRB.
5. Симонов-Емельянов И.Д. / Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №3. С. 37–46. EDN PEGJTG.
6. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. 1975, Т. 117, вып. 3. С. 401–435.
7. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир 1982. 368 с.
8. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 1989. 486 с.
9. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры // Успехи физических наук. 1986. Т. 149, вып. 2. С. 177–219.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Теоретические основы, модели и расчеты составов дисперсно-наполненных полимеров с разными типами структур и свойствами // Российский химический журнал (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2024. Т. LXVIII, №1. С. 58–68. DOI: 10.6060/RCJ.20244681.11.
11. Симонов-Емельянов И.Д. / Структура и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов в массовых и объемных единицах // Пласт. массы. 2019. №5–6, С. 9–10. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-9-10.
12. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композиционных материалов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 54, №6. С. 1–7. DOI: 10.31857/S0040357120060214.
13. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Технологическая классификация дисперсных наполнителей по размерам и проектирование полимерных композитов с разными типами структур // Пластические массы. 2022. №9–10, С. 3–7. DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-3-7.
14. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А. Кривая уплотнения порошкообразных наполнителей и расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композитов с разной структурой и свойствами // Материаловедение. 2020. N 6. С. 37–44. DOI: 10.31044/1684-579X-2020-0-6-37-44.