

Структура полимерной матрицы в дисперсных системах и обобщенная классификация полимерных композиционных материалов по типам структур

The structure of the polymer matrix in dispersed systems and a generalized classification of polymer composite materials by type of structure

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

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

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
mail@niiemi.com

В статье рассматриваются фундаментальные закономерности построения свободного объема в гетерогенной структуре наполнителя с разными типами решеток и полимерной матрицы при создании монолитных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с заданными свойствами.

Впервые на количественном уровне представлены основные закономерности проектирования и расчета составов с заданным типом гетерогенной структуры дисперсного наполнителя (решетки) и дисперсной структуры ДНПКМ.

Установлена связь параметров решеток с обобщенными параметрами дисперсной структуры и предложена унифицированная классификация ДНПКМ по типам структур.

Новый подход к проектированию структур и составов открывает новые возможности использования цифровизации для создания ДНПКМ с комплексом заданных технологических и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, упаковка дисперсных частиц, решетки, координационное число решетки, полимерная матрица, дисперсная структура

The article discusses the fundamental patterns of constructing a free volume in a heterogeneous filler structure with different types of lattices and a polymer matrix when creating monolithic dispersed polymer composite materials (DFPCM) with specified properties.

For the first time, the basic patterns of designing and calculating compositions with a given type of heterogeneous structure of a dispersed filler (lattice) and a dispersed structure of DFPCM are presented at the quantitative level.

The relationship of the lattice parameters with the generalized parameters of the dispersed structure is established and a unified classification of DFPCM by types of structures is proposed.

A new approach to the design of structures and compositions opens up new opportunities for using digitalization to create DFPCM with a set of specified technological and operational properties.

Keywords: polymer composite materials, packing of dispersed particles, lattices, lattice coordination number, polymer matrix, dispersed structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-26-31

Структура полимерных композиционных материалов с известными исходными компонентами, в частности, на основе термопластичных, эластомерных и реакционноспособных матриц, определяет комплекс технологических и эксплуатационных свойств [1].

В предыдущей работе [2] нами были представлены основные закономерности построения гетерогенной структуры из частиц дисперсного наполнителя в пространстве в рамках теории решеток для проектирования наполненных полимеров с заданными свойствами.

В развитие теоретического подхода к структурообразованию в дисперсно-наполненных системах с учетом организации гетерогенной структуры из дисперсного наполнителя в пространстве и свободного объема, необходимо связать основные параметры решеток (Z – координационное число и коэффициент упаковки дисперсных частиц – $k_{уп}$) через свободный объем с построением и параметрами структуры полимерной матрицы в монолитном дисперсно-наполненном полимерном композиционном материале (ДНПКМ).

В этом случае выполняется основная функция полимерной матрицы в структуре ДНПКМ, как объединяющая все элементы структуры в единое целое, в монолитный материал. При создании монолитного ДНПКМ свободный объем в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя должен быть полностью занят полимерной матрицей [3].

Свободный объем в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя ($V_{св.общ}$) может быть представлен в виде двух составляющих – $V_{св.общ} = V_{св1} + V_{св2}$, первая ($V_{св1}$) из которых соответствует формированию плотной объемно-центрированной кубической решетки с максимально плотной упаковкой частиц (решетка – КР с $Z_m = 8$ и $k_{уп,m} = 0,68$), а вторая ($V_{св2}$) формируется при переходе гетерогенной системы к структурам с менее плотными упаковками частиц с $Z_i = 6-7$ и другим типам решеток – тетраэдрической (ТР с $Z_i = 3-4-5$ и $k_{уп,i} = 0,255-0,43$), бесконечный кластер (БК с $k_{уп,i} = 0,16$ и $Z_i = 2$) и гипотетической (ГР с $k_{уп,i} < 0,085$ и $Z_i \leq 1$) соответственно.

В настоящей статье представлены данные по построению свободного объема в гетерогенной системе наполнителя и формированию структуры полимерной матрицы в ДНПКМ, которая позволяет создать единую монолитную структуру, объединяющую разные типы решеток и дисперсной структуры.

Общая доля свободного объема ($V_{св/общ}$) в структуре разных типов решеток складывается из двух основных составляющих (рис. 1): $V_{св1}$ – свободный объем при плотной объемно-центрированной кубической упаковке (КР) частиц с $Z_m = 8$ и $k_{уп,m}(\varphi_{mi}) = 0,68$, который можно рассчитать как:

$$V_{св1} = 1 - k_{уп,m}(\varphi_{mi}) \quad (1)$$

$V_{св2}$ – свободный объем при КР, ТР, БК и ГР с $Z_i < 8$ и $\varphi_{ni} < \varphi_{mi}$, который рассчитывается как:

$$V_{св2} = \varphi_{mi} - \varphi_{ni} \text{ или } V_{св2} = \varphi_{mi} - \varphi_{mi} \cdot Z_i / Z_m. \quad (2)$$

Коэффициент плотности упаковки дисперсных частиц ($k_{уп,м}$ и $k_{уп,и}$) в пространстве при переходе к рассмотрению дисперсной структуры ДНПКМ представляет собой содержание наполнителя (φ_{mi} и φ_{ni}), и их значения численно равны: $k_{уп,м} = \varphi_{mi}$ и $k_{уп,и} = \varphi_{ni}$.

Отметим, что расстояние между частицами ($a_{ср}$) наполнителя при максимально плотной упаковке частиц с $V_{св1}$ равно нулю, $a_{ср} = 0$, а при $V_{св2}$: $a_{ср} > 0$.

Тогда общий свободный объем $V_{св,общ}$ в гетерогенной структуре дисперсного наполнителя составит:

$$V_{св,общ} = V_{св1} + V_{св2} = (1 - \varphi_{mi}) + (\varphi_{mi} - \varphi_{ni}), \quad (3)$$

или его можно выразить через координационное число Z_i (число касаний частиц в объеме) как:

$$V_{св,общ} = V_{св1} + V_{св2} = (1 - \varphi_{mi}) + (\varphi_{mi} - \varphi_{mi} \cdot Z_i / Z_m). \quad (4)$$

С учетом построения свободного объема в гетерогенной системе дисперсного наполнителя полимерная матрица при создании монолитного ДНПКМ должна полностью заполнить свободный объем $V_{св1}$ и $V_{св2}$, и таким образом она будет иметь две основные составляющие.

Структура свободного объема определяет построение структуры полимерной матрицы в ДНПКМ.

Для заполнения свободного объема $V_{св1}$ [$V_{св1} = (1 - \varphi_{mi})$] в структуре монолитного ДНПКМ потребуется доля полимерной матрицы B , равная:

$$B = [(1 - \varphi_{mi}) / \varphi_{mi}] f^3 \cdot \varphi_{ni}, \quad (5)$$

где f^3 – коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру частицы: $f^3 = (1 - 2\delta/d)^3$;

φ_{ni} – содержание дисперсной фазы наполнителя для разных типов решеток.

При контакте двух фаз (полимер – наполнитель) на границе раздела в ДНПКМ всегда образуется граничный (межфазный) слой (M), который по структуре и свойствам отличается от исходных компонентов [4].

Долю граничного слоя M в структуре ДНПКМ можно рассчитать, как:

$$M = (f^3 - 1) \varphi_{ni} \quad (6)$$

Можно принять, что при заполнении $V_{св1}$ доля полимерной матрицы B будет включать и долю граничного слоя M , равную $(B + M)$.

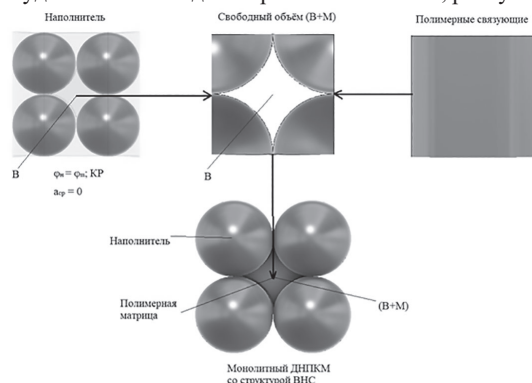


Рис. 1. Схема формирования свободного объема в B структуре ДНПКМ при $\varphi_n = \varphi_m$.

При диаметре частиц более 5 мкм значение коэффициента f^3 можно принять за единицу, и тогда формулы существенно упрощаются, а долей M в структуре ДНПКМ можно пренебречь.

Как было показано в работе [2], построение всех типов структур ДНПКМ начинается с максимально плотной объемно-центрированной кубической упаковки (КР) частиц с $k_{уп,м}(\varphi_{mi}) = 0,68$, $Z_m = 8$ и $V_{св1}$ с последующим расширением (разбавлением) системы и раздвижкой частиц на расстояние $a_{ср} > 0$ с образованием разных типов решеток с Z_i от 7 до 1: КР, ТР и структур (БК и ГР) с $V_{св2}$, доля которого равна $V_{св2} = \varphi_{mi} - \varphi_{ni}$ или $V_{св2} = \varphi_{mi} - \varphi_{mi} \cdot Z_i / Z_m$.

Среднестатистическое расстояние между частицами можно рассчитать по формуле:

$$a_{ср} = d \cdot [(\varphi_m / \varphi_n)^{1/3} - 1] \quad (7)$$

При $\varphi_{ni} < \varphi_{mi}$ и раздвижке частиц наполнителя на расстояние $a_{ср} > 0$ с образованием свободного объема $V_{св2}$ для его заполнения в структуре монолитного ДНПКМ необходима доля полимерной матрицы Θ , равная:

$$\Theta = (\varphi_{mi} - f^3 \varphi_{ni}) / \varphi_{mi} \quad (8)$$

Таким образом, полимерную матрицу (φ_n) в ДНПКМ можно представить в виде трех основных составляющих, с учетом формирования граничного слоя (M):

$$\varphi_n = (B + M) + \Theta \quad (9)$$

Параметры $(B + M) + \Theta$ являются обобщенными параметрами структуры ДНПКМ, которые учитывают не только содержание дисперсной фазы наполнителя, но и максимальную упаковку его частиц.

Впервые показано, что структура дисперсного наполнителя в пространстве и структура полимерной матрицы объединяются в монолитный ДНПКМ через структуру свободного объема ($V_{св,общ} = V_{св1} + V_{св2}$), а функциональное деление полимерной матрицы на три составляющие (с учетом граничного слоя) диктуется построением свободного объема в гетерогенной структуре из частиц наполнителя.

В единой монолитной структуре ДНПКМ одновременно сосуществуют две структуры: гетерогенная структура наполнителя с разными типами решеток (КР, ТР, БК и ГР) с параметрами Z_m и Z_i , $k_{уп,м}$ и $k_{уп,и}$ и структура полимерной матрицы в виде трех функциональных составляющих $(B + M) + \Theta$.

В работе [5] по обобщенным параметрам B и Θ была предложена классификация всех монолитных ДНПКМ по структурному принципу: высоконаполненная (ВНС), средненаполненная (СНС), низконаполненная (ННС) и разбавленная (РС) дисперсная структура. Установлена связь через свободный объем ($V_{св,общ}$) между различными типами решеток и типами дисперсных структур: КР → ВНС, ТР → СНС, БК → ННС и ГР → РС.

Таким образом, одни свойства ДНПКМ в основном будут зависеть от структурных параметров решеток наполнителя (Z_m и $k_{уп,м}$, Z_i и $k_{уп,и}$), а другие – от обобщенных параметров полимерной матрицы $(B + M)$ и Θ .

Максимальная плотность упаковки ($k_{уп,м}$) и содержание дисперсного наполнителя (φ_n) в ДНПКМ являются основными параметрами дисперсной фазы для построения всех типов дисперсных структур и решеток.

Параметры решеток наполнителя и полимерной матрицы в единой структуре ДНПКМ связаны между собой, и эти зависимости (при $f^3 = 1$) можно представить в следующем виде:

Параметры координационного числа и решеток:

$$Z_i = (B \cdot Z_m) / (1 - \varphi_{mi}); \quad (10)$$

$$Z_i = (1 - \Theta) \cdot Z_m \quad (11)$$

Обобщенные параметры полимерной матрицы:

$$B = (1 - \varphi_{mi}) \cdot Z_i / Z_m, \quad (12)$$

$$\Theta = (\varphi_{mi} - \varphi_{ni}) / \varphi_{mi} = (1 - \varphi_{ni} / \varphi_{mi}); \quad \Theta = 1 - Z_i / Z_m, \quad (13)$$

где $Z_m = 8$ и $Z_i = 7 \dots 1$.

На рис. 2 приведены зависимости обобщенного параметра B от координационного числа решеток Z_{8-1} (КР, ТР, БК и ГР) для частиц наполнителей разного размера (от почти 50 мкм до 50 нм) и максимальной упаковкой φ_{mi} , которая снижается по мере уменьшения диаметра частиц с 0,68 до 0,05 соответственно.

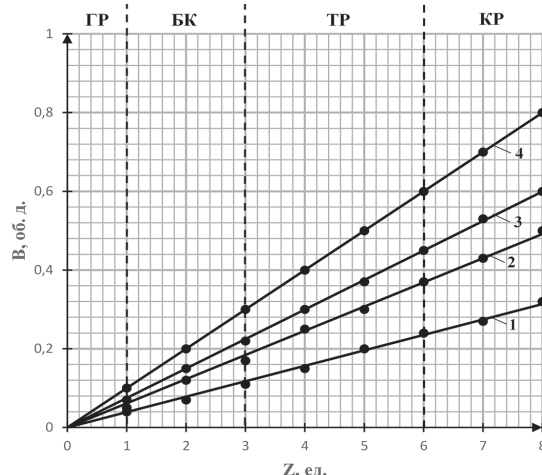


Рис. 2. Зависимость обобщенного параметра B от координационного числа с Z_{8-1} . 1 – $\varphi_{mi} = 0,68$; 2 – $\varphi_{mi} = 0,50$; 3 – $\varphi_{mi} = 0,40$; 4 – $\varphi_{mi} = 0,20$ об.д.

Расчетное значение параметра B при уменьшении значения φ_{mi} с 0,68 до 0,20 возрастает с 0,32 до 0,80 об.д. Это указывает на формирование структуры решеток из агломератов частиц сложного строения.

В настоящее время практически нет надежных данных о строении агломератов в полимерных матрицах и распределении полимерной матрицы (B и Θ) в структуре агломератов.

Максимальная доля полимерной матрицы $B_{\max}$ достигается для $Z_m = 8$ при содержании наполнителя $\varphi_{ni} = \varphi_{mi}$ и $\Theta = 0$ и уменьшается при снижении концентрации наполнителя от φ_{mi} до $\varphi_{ni, \min}$ и Z_{mi} от 7 до 1.

ДНПКМ с ВНС и КР, $B_{\max}$ и Z_8 , и $\varphi_{ni} = \varphi_{mi}$ являются системами малоподвижными, практически не текучими, которые трудно перерабатываются различными методами, за исключением метода прессования или пресс-литья.

Построение всех типов структур ДНПКМ начинается, как показано в работе [3], с максимально плотной упаковки частиц в пространстве (КР и ВНС) путем расширения системы ($a_{cp} > 0$).

При переходе к другим типам решеток и дисперсной структуры доля полимерной матрицы B снижается при $\varphi_{ni} < \varphi_{mi}$ и зависит от содержания дисперсного наполнителя (φ_{ni}) и максимальной упаковки частиц (параметр φ_{mi}) в ДНПКМ с разными типами решеток (КР, ТР, БК и ГР) и дисперсных структур (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) (рис. 3). Следует отметить, что максимальная доля B возрастает при уменьшении значения φ_{mi} и, соответственно, размера частиц. Образование крупных и достаточно рыхлых агломератов из наночастиц в полимерной матрице и распределение доли B и Θ для таких наполненных систем требует более детального анализа и экспериментального подтверждения.

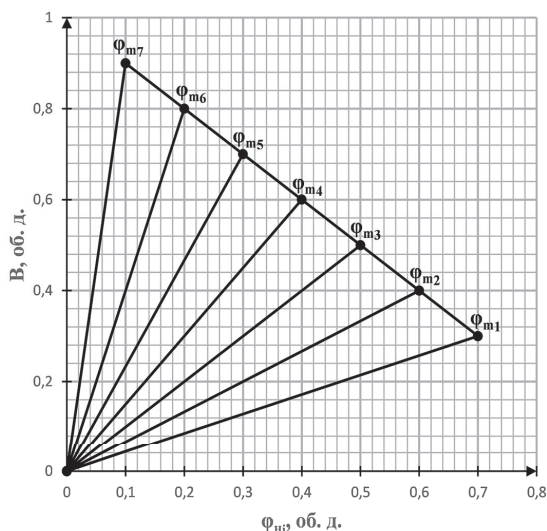


Рис. 3. Зависимость обобщенного параметра B от содержания наполнителя (φ_{ni}) с различным значением параметра φ_{mi} : $\varphi_{m1} = 0,68$, $\varphi_{m2} = 0,60$, $\varphi_{m3} = 0,50$, $\varphi_{m4} = 0,40$, $\varphi_{m5} = 0,30$, $\varphi_{m6} = 0,20$ и $\varphi_{m7} = 0,10$.

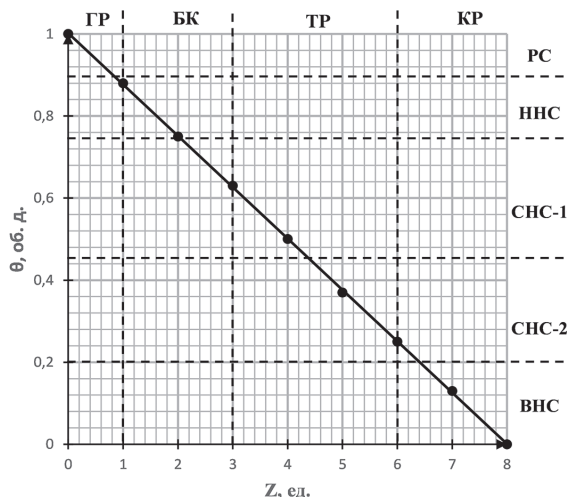


Рис. 4. Зависимость обобщенного параметра Θ для ДНПКМ с разным типом дисперсной структуры от координационного числа Z_{8-1} различных решеток.

При $\varphi_{ni} < \varphi_{mi}$ частицы наполнителя раздвигаются на расстояние a_{cp} , возрастает доля полимерной матрицы Θ от нуля до максимума (в пределе $\rightarrow 1,0$), а $B_{\max}$ снижается до $B_{\min}$ (в пределе $\rightarrow 0$).

Обобщенный параметр Θ для ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры связан с построением различного типа решеток и с координационным числом Z_i (рис. 4).

Линейная функция обобщенного параметра $\Theta = f(Z_{8-1})$ позволяет связать воедино структуры решеток (КР, ТР, БК и ГР) и дисперсной структуры ДНПКМ (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) в единое целое, а также описывать технологические и эксплуатационные свойства как в координатах от обобщенного параметра Θ , так и от координационного числа Z_{8-1} .

Для создания составов ДНПКМ с разными типами дисперсной структуры и решеток необходимо определить требуемое содержание дисперсного наполнителя с известным значением максимальной плотности упаковки частиц $k_{уп,mi}(\varphi_{mi})$.

На рис. 5 приведены зависимости обобщенного параметра Θ от содержания дисперсного наполнителя с разным размером частиц и упаковкой φ_{mi} с указанием типа структуры ДНПКМ.

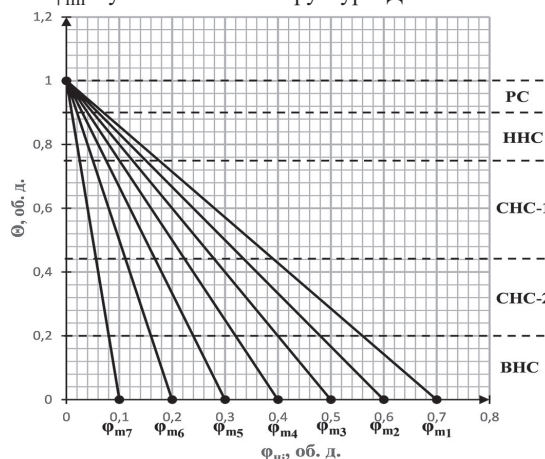


Рис. 5. Зависимость обобщенного параметра Θ от содержания наполнителя с известным значением параметра φ_{mi} : 1 — $\varphi_{m1} = 0,68$; 2 — $\varphi_{m2} = 0,60$; 3 — $\varphi_{m3} = 0,50$; 4 — $\varphi_{m4} = 0,40$; 5 — $\varphi_{m5} = 0,30$; 6 — $\varphi_{m6} = 0,20$; 7 — $\varphi_{m7} = 0,10$.

Содержание дисперсного наполнителя φ_{ni} для создания каждого типа структуры ДНПКМ (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС) снижается при уменьшении диаметра частиц и параметра максимальной плотности упаковки φ_{mi} . Это еще раз подтверждает, что при постоянном содержании наполнителя в ДНПКМ нельзя судить о типе и параметрах дисперсной структуры.

Рассчитать содержание дисперсного наполнителя для каждого типа решетки и дисперсной структуры ДНПКМ можно по двум основным формулам:

формула 1 — по координационному числу Z_i и типу решетки (КР, ТР, БК и ГР):

$$\varphi_{ni} = \varphi_{mi} \times Z_{8-1} / Z_8 \quad (14)$$

формула 2 — по обобщенному параметру Θ и типу структуры ДНПКМ (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС):

$$\varphi_{ni} = (1 - \Theta) \varphi_{mi} \quad (15)$$

Примем, что $Z_4 = 4$ и тип решетки — тетраэдрическая (ТР) для наполнителя с макрочастицами (диаметр около 50 мкм) с $\varphi_{mi} = 0,60$.

Тогда содержание дисперсного наполнителя по формуле (14) будет равно:

$$\varphi_{ni} = \varphi_{mi} \cdot Z_{1-8} / Z_8 = 0,60 \cdot 4 / 8 = 0,30 \text{ об.д.}$$

Содержание дисперсного наполнителя с $\varphi_{mi} = 0,60$ и $\Theta = 0,50$ (СНС-1) при $Z_4 = 4$ (ТР) (рис. 4) по формуле (15) будет равно:

$$\varphi_{ni} = (1 - \Theta) \cdot \varphi_{mi} = (1 - 0,50) \cdot 0,60 = 0,30 \text{ об.д.}$$

Расчеты по формулам (14) и (15) дают одинаковые результаты по содержанию наполнителя φ_{ni} , что подтверждает единство структуры дисперсного наполнителя (решетки) и структуры монолитного ДНПКМ, которое базируется на установленной связи между координационным числом Z_i (от 8 до 1) решетки и обобщенными параметрами B и Θ при $Z_m = 8$ (через свободный объем).

На рис. 6 приведены зависимости содержания дисперсного наполнителя в ДНПКМ с разными типами решеток и дисперсных

структур от координационного числа решетки Z_i и обобщенного параметра Θ при разных значениях максимальной упаковки частиц φ_{mi} .

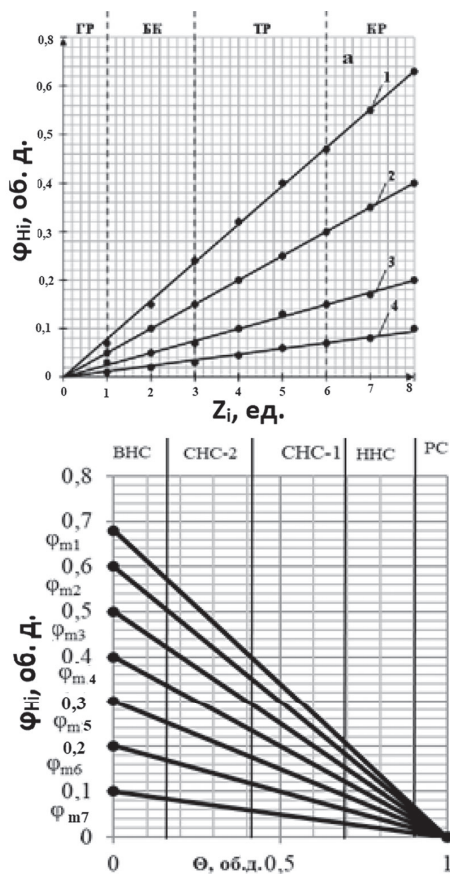


Рис. 6. Зависимость содержания дисперсного наполнителя (φ_{mi}) для создания различного типа решеток (а) и дисперсных структур (б) в ДНПКМ от Z_{8-1} (а) и Θ (б). 1 – $\varphi_{m1} = 0,68$ об.д.; 2 – $\varphi_{m2} = 0,60$ об.д.; 3 – $\varphi_{m3} = 0,50$ об.д.; 4 – $\varphi_{m4} = 0,40$ об.д.; 5 – $\varphi_{m5} = 0,30$ об.д.; 6 – $\varphi_{m6} = 0,20$ об.д.; 7 – $\varphi_{m7} = 0,10$ об.д.

Анализ построения решеток и дисперсных структур позволил нам предложить унифицированную классификацию ДНПКМ по структурному принципу, в которой в единую монолитную систему объединяются основные компоненты наполненных систем – полимерная матрица и дисперсный наполнитель (рис. 7).

Впервые обобщенная классификация позволяет на количественном уровне описать различные типы структур ДНПКМ в па-

раметрической форме с учетом максимальной упаковки частиц и содержания наполнителя.

Состав, тип и параметры структуры ДНПКМ оказывают влияние на комплекс как технологических (реологических), так и эксплуатационных характеристик.

Рассмотрим в качестве примера только два принципиально различных случая влияния типа и параметров структуры ДНПКМ: 1 – на реологические (вязкость) свойства; 2 – на электрофизические свойства.

Объемное течение и переработка ДНПКМ в изделия обеспечивается текучестью полимерной матрицы (обобщенные параметры B и Θ), а удельное объемное сопротивление – числом касаний дисперсных частиц в объеме (координационное число Z_m и Z_i).

Для исследования использовали ДНПКМ на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с разными типами структур и наполнителями, которые существенно различались параметрами упаковки и размером дисперсных частиц – стеклошарики марки ШСО-30 (ТУ 6-48-00204949-15-92), крупные макрочастицы с размером около 30 мкм и $\varphi_{mi} = 0,50$ об.д., а также наночастицы белой сажи марки БС-50 (ГОСТ 18307-78) с размером частиц около 50 нм и $\varphi_{mi} = 0,16$ об.д. (два крайних случая) [6].

Проведенные расчеты по представленным формулам (14) и (15) позволили определить содержание дисперсных наполнителей для каждого типа решетки (КР, ТР, БК и ГР) и дисперсной структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС).

На рис. 8 приведены зависимости относительной вязкости ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО и ПЭНП + БС-50 ($\eta_{отн} = \eta_{км}/\eta_{пэмп}$) в традиционных координатах от содержания дисперсного наполнителя (в об.д.).

Как следует из рис. 8, кривые в традиционных координатах существенно различаются, и для ДНПКМ с БС-50 (наночастицы) резкое нарастание вязкости происходит при 10 об.%, что примерно в 3 раза меньше, чем для крупных частиц ШСО-30 (около 30 об.%).

Зависимости относительной вязкости от содержания наполнителя в этом случае не отражают влияния типа и параметров решеток и дисперсной структуры на вязкостные свойства ДНПКМ. В связи с этим представленные зависимости относительной вязкости ДНПКМ были пересчитаны и перестроены в координатах от параметров Z_i и Θ , которые описывают построение разных типов решеток и дисперсных структур.

За вязкостные свойства в структуре ДНПКМ отвечает полимерная матрица и ее обобщенные параметры B и Θ , соотношение которых изменяется в зависимости от типа и параметров структуры [7].

С увеличением доли полимерной матрицы Θ и уменьшением координационного числа решетки Z_i с 8 до 1, а также доли B ,

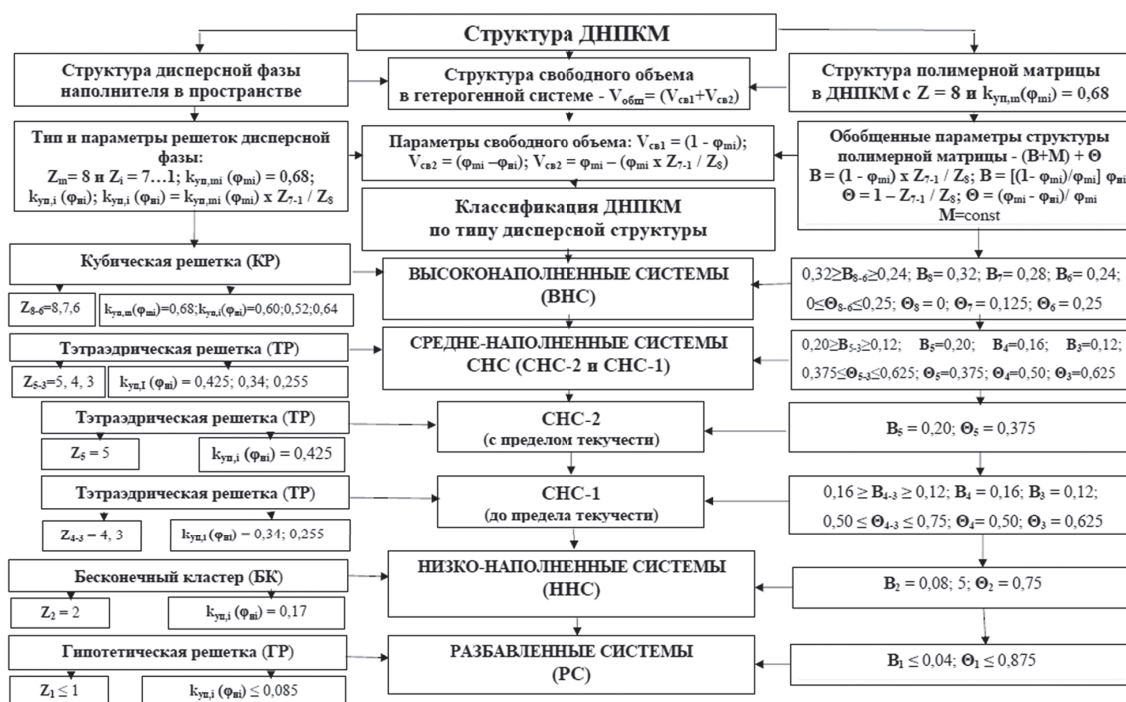


Рис. 7. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) по структурному принципу.

возрастает подвижность дисперсной системы, снижается вязкость и улучшается ее перерабатываемость различными методами в изделия сложной конфигурации.

На рис. 9 представлена зависимость относительной вязкости для дисперсных систем ПЭНП + ШСО-50 и ПЭНП + БС-50 от обобщенного параметра Θ и координационного числа Z_i с 8 до 1 с указанием типа решетки и дисперсной структуры ДНПКМ.

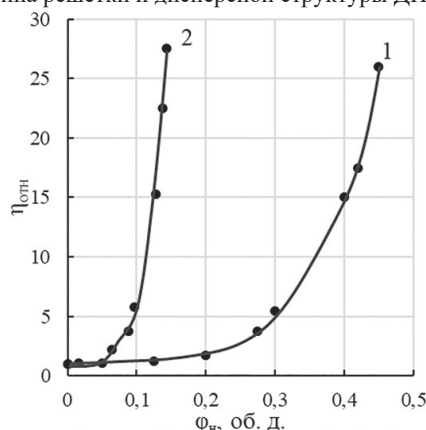


Рис. 8. Зависимость $\eta_{отн}$ ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 (1) с $\phi_m = 0,50$ и ПЭНП + БС-50 (2) с $\phi_m = 0,16$ от содержания наполнителя ϕ_n .

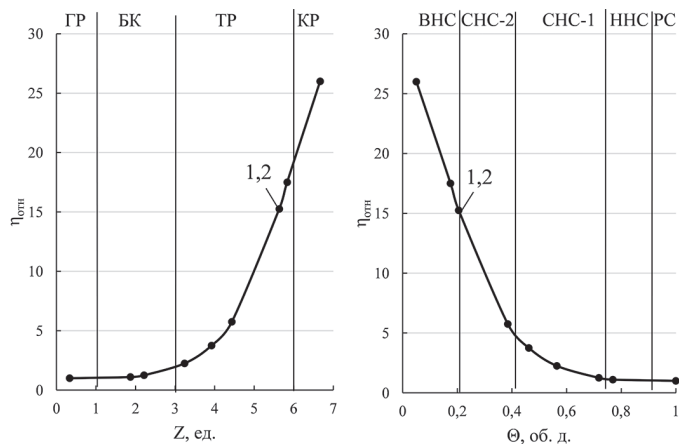


Рис. 9. Зависимость $\eta_{отн}$ ДНПКМ на основе ПЭНП + ШСО-30 (1) и ПЭНП + БС-50 (2) от Θ (а) с разными типами дисперсной структуры и от Z (б) для разных типов решеток.

Если на рис. 8 можно было видеть различие в реологическом поведении ДНПКМ, то в обобщенных параметрах (рис. 9) этого различия практически не наблюдается. Как установлено, в пределах доверительного интервала эти две зависимости для одного и того же типа структуры различных ДНПКМ на основе ПЭНП практически совпадают.

Впервые показано, что для дисперсных систем с макро- и наночастицами, различающихся упаковкой частиц более, чем в 3 раза, на полимерной матрице из ПЭНП при одинаковом типе структуры и параметре Θ , а также координационном числе решетки Z_i , относительная вязкость практически одинакова при сравнительно небольших напряжениях и скоростях сдвига (до 10^2 с⁻¹). Это доказывает, что основной тезис полимерного материаловедения – структура и ее параметры определяют свойства – всегда верен!

Впервые можно проследить влияние числа контактов между частицами (координационное число Z_i) на вязкость ДНПКМ на основе ПЭНП с разными наполнителями и типами решеток. Частицы твердого наполнителя при контакте между собой оказывают значительное сопротивление при течении, особенно при $Z_i > 4$ (ТР, КР). В этом случае дисперсные частицы в объеме ДНПКМ формируют квазинепрерывный каркас (появляется предел текучести), для разрушения которого необходимо затратить достаточную энергию.

Полученные зависимости позволяют проектировать составы и типы дисперсных структур и решеток для создания высокотехнологичных легко перерабатываемых ДНПКМ ($Z_i \leq 4$ и $\Theta \geq 0,5$ об. д.), а также выбирать наиболее эффективный метод переработки ДНПКМ в тонкостенные изделия сложной конфигурации.

Накопленный опыт работы с ДНПКМ и анализ типа их структуры и её параметров позволяет рекомендовать для производства высокотехнологичных полимерных композитов оптимальный тип структуры СНС-1 с $\Theta \approx 0,50$ – $0,60$ об. д. и тип решетки – ТР с $Z_i = 3$ – 4 .

Ниже приведены данные по влиянию типа и параметров решеток и дисперсной структуры на электрофизические свойства ДНПКМ на основе ПЭВП и технического углерода (ТУ) разных марок. Для ТУ разных марок была экспериментально определена максимальная плотность упаковки (параметр ϕ_m) различными методами [8].

На рис. 10 приведены зависимости $\lg \rho_v$ от содержания ТУ с разным размером (от 250 до 45 нм), удельной поверхностью (примерно от 12,6 до 70 м²/г) и максимальной плотностью упаковки частиц (от 0,40 до 0,20 об. д.).

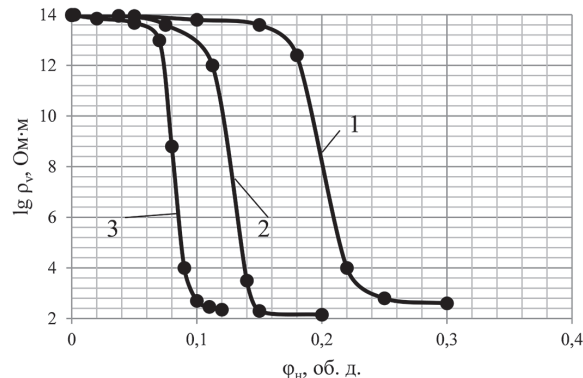


Рис. 10. Зависимость удельного объёмного электрического сопротивления композитов на основе ПЭВП от содержания (об. д.) разных марок ТУ: 1 – Т-900 ($\phi_m = 0,40$ об. д.; $d_{ср} = 250$ нм); 2 – П-803 ($\phi_m = 0,30$ об. д.; $d_{ср} = 180$ нм); 3 – N-550 ($\phi_m = 0,20$ об. д.; $d_{ср} = 45$ нм).

С уменьшением максимальной плотности упаковки частиц ТУ разных марок с 0,40 до 0,20 об. д. (примерно в 2 раза) кривые зависимости $\lg \rho_v = f(\phi_n)$ сдвигаются влево, в область более низких концентраций.

Зависимости $\lg \rho_v = f(\phi_n)$ и в этом случае не отражают влияния типа и параметров решеток и дисперсной структуры на электрофизические свойства ДНПКМ. Представленные зависимости были пересчитаны и перестроены в координатах $\lg \rho_v = f(Z_i)$ и $\lg \rho_v = f(\Theta)$, которые описывают построение разных типов решеток и дисперсных структур ДНПКМ (рис. 11 и 12).

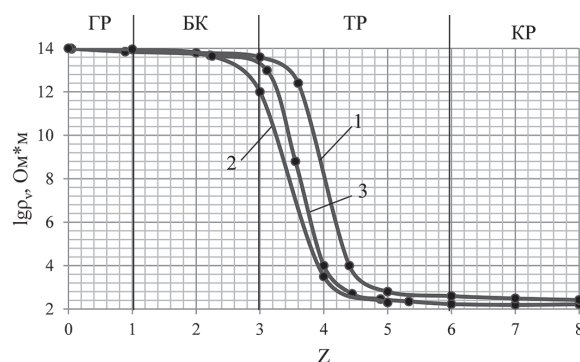


Рис. 11. Зависимость удельного объёмного электрического сопротивления композитов на основе ПЭВП от Z разных марок ТУ: 1 – Т-900 ($\phi_m = 0,40$ об. д.; $d_{ср} = 250$ нм); 2 – П-803 ($\phi_m = 0,30$ об. д.; $d_{ср} = 180$ нм); 3 – N-550 ($\phi_m = 0,20$ об. д.; $d_{ср} = 45$ нм).

За изменение электропроводности структуры ДНПКМ отвечает гетерогенная структура решеток и их параметры (Z_i , при $Z_m = 8$), а полимерная матрица и ее обобщенные параметры B и Θ являются изоляторами.

С увеличением числа контактов (Z_i с 8 до 1) между электропроводящими частицами ТУ в объеме ДНПКМ возрастает электропроводимость и снижается электрическое сопротивление.

На рис. 11 и 12 представлены зависимости $\lg \rho_v$ ДНПКМ с ТУ различных марок от координационного числа Z_i и обобщенного параметра Θ с указанием типа решетки и дисперсной структуры согласно принятой классификации. Если на рис. 10 можно было видеть различие в электрофизических характеристиках ДНПКМ, то в обобщенных параметрах (рис. 11 и 12) этого различия прак-

тически не наблюдается. В пределах доверительного интервала эти зависимости для одного и того же типа структуры различных ДНПКМ на основе ПЭНП+ТУ практически совпадают.

Экспериментально установлено, что для дисперсных систем, различающихся максимальной упаковкой частиц более, чем в 2 раза, на полимерной матрице из ПЭНП при одинаковом типе и координационном числе решетки Z_i , типе дисперсной структуры и обобщенном параметре Θ , зависимости $\lg \rho_v = f(Z_i, \Theta)$ сближаются. Некоторое несовпадение кривых можно объяснить различной открытой внутренней пористостью агломератов из наночастиц ТУ различных марок. Вопросы определения максимальной плотности упаковки наночастиц в полимерной матрице все еще остаются дискуссионными, требующими более тщательных исследований. Однако общая тенденция поведения таких дисперсных систем проявляется в сближении кривых в координатах «свойство – обобщенный параметр структуры Θ » или «свойство – координационное число Z_i ».

Впервые удалось проследить влияние числа контактов между частицами (координационное число Z_i) на значение электросопротивления ДНПКМ на основе ПЭНП с разными наполнителями и типами решеток. Частицы жесткого ТУ при контакте между собой оказывают значительное влияние на снижение электросопротивления. Основное снижение $\lg \rho_v$ ДНПКМ наблюдается при $Z_i \geq 3 \div 5$ (ТР). При $Z_i > 5$ (ТР) и $6 \div 8$ (КР) дисперсные частицы ТУ в объеме ДНПКМ формируют квазинепрерывный объемный каркас, и достигается минимальное значение электросопротивления, которое определяется свойствами ТУ данной марки.

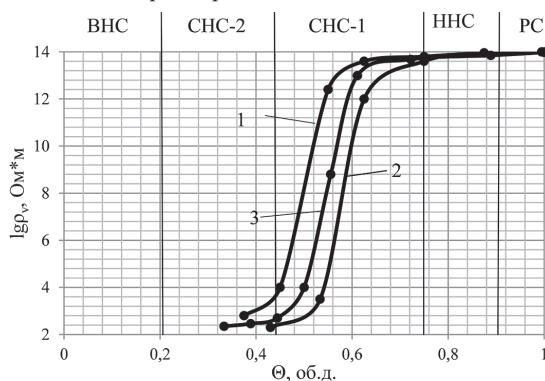


Рис. 12. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления композитов на основе ПЭВП от Θ (об.д.) разных марок ТУ: 1 – Т-900 ($\varphi_m = 0,40$ об.д.; $d_{cp} = 250$ нм); 2 – П-803 ($\varphi_m = 0,30$ об.д.; $d_{cp} = 180$ нм); 3 – N-550 ($\varphi_m = 0,20$ об.д.; $d_{cp} = 45$ нм).

На рис. 12 можно проследить изменение зависимости $\lg \rho_v = f(\Theta)$ для дисперсных систем ПЭВП + ТУ с учетом типа структуры (ВНС, СНС-2, СНС-1, ННС и РС).

Полученные зависимости позволяют проектировать составы и типы решеток и дисперсных структур для создания электропроводящих ДНПКМ с заданным уровнем проводимости.

Разработанный общий подход к построению различных типов решеток и дисперсных структур и проектированию составов ДНПКМ с комплексом заданных свойств открывает новые возможности по обобщению большого объема данных и проведению цифровизации ДНПКМ по структуре и свойствам с привлечением программ искусственного интеллекта (ИИ).

Установленные закономерности построения дисперсных систем с заданным типом решеток и структур носят общий характер, и их можно успешно использовать при разработке композиционных материалов на основе не только полимерных, а также металлических и керамических матриц.

Литература

1. Симонов-Емельянов И.Д. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов. СПб: Профессия, 2024. 280 с.
2. Резниченко Д.С., Симонов-Емельянов И.Д. Построение гетерогенной структуры из дисперсных частиц наполнителя в виде решеток для создания наполненных полимерных материалов // Пластические массы, 2025. №2–3. С. 10–15. DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-10-15.
3. 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.2024681.11.
4. 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.
5. Симонов-Емельянов И.Д. Классификация дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов по типу решеток и структурному принципу // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. №1. С. 8–13. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-1-8-13.
6. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И. Размер частиц наполнителя, упаковка и составы наполненных полимерных композитов с разным типом структуры и свойствами // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, №6, С. 1–7. DOI: 10.31857/S0040357120060214.
7. Павлючкова Е.А., Малкин А.Я., Корнев Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Распределение наполнителя в полимерных композитах. Роль размера частиц и концентрации // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2023. Т. 66, №1. С. 70–77. DOI:10.31857/S2308112024010078.
8. Симонов-Емельянов И.Д., Харламова К.И., Дергунова Е.Р. Маслосемкость дисперсных порошков и определение максимального содержания наполнителей в полимерных композиционных материалах // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. №3. С. 18–24. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-3-18-24.