

Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур

Calculation of compositions of dispersed-filled polymer composites with different structures and properties

И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ

I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV

«МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)
MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

simonov@mitht.ru

Впервые представлены расчеты составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с заданными параметрами структуры, которые учитывают построение бесконечного кластера, различных типов и параметров решеток – координационное число (Z), плотность упаковки ($k_{уп}$), согласно модели Де Жена – Шкловского, а также обобщенные параметры дисперсной структуры (Θ), форму, размеры, максимальную упаковку (φ_m) и содержание дисперсного наполнителя (φ_n).

Предложено проектировать составы ДНПКМ с разными типами решеток (гипотетическая, бесконечный кластер, тетраэдрическая и кубическая) и структурами дисперсных систем (разбавленные, низконаполненные, средненаполненные, высоконаполненные и сверхвысоконаполненные).

Приведен алгоритм расчета содержания наполнителя для создания дисперсных структур с различной решеткой и типом структуры согласно их классификации.

Ключевые слова: полимеры, дисперсные наполнители, типы решеток, упаковка частиц, обобщенные параметры, структура, полимерные композиционные материалы

For the first time, calculations of compositions of dispersion-filled polymer composites with given structure parameters are presented, which take into account the construction of an infinite cluster, various types of lattices, the main parameters of lattices - coordination number (Z) and packing density ($k_{уп}$) according to the De Gennes – Shklovsky model, as well as generalized parameters of structures (Θ), shape, size, maximum packaging (φ_m) and content of dispersed filler (φ_n).

The dependencies and tabular data on the relationship of lattice parameters (Z , $k_{уп}$) with the generalized parameter Θ (the proportion of the polymer matrix for the formation of a continuous interlayer between dispersed particles) of the composite structure are given, which determine the content of the filler to create a dispersed structure with specified parameters and properties.

Keywords: polymers, dispersed fillers, compositions, structures, polymer composite materials, types of lattices, particle packaging, generalized parameters of dispersed structures

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-1-2-4-7

Исследователи и технологи проектируют и рассчитывают различные составы дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) на основе полимерных матриц с твердыми, эластичными, жидкими, газообразными наполнителями разной природы, структуры и пористости для получения различного комплекса технологических и эксплуатационных свойств [1, 2].

Выбор полимерной матрицы и наполнителя требует анализа комплекса требуемых свойств, определения метода переработки, назначения и конструкции изделия и его эксплуатационных характеристик. Если полимерная матрица и вид наполнителя определены, то технологические и эксплуатационные свойства ДНПКМ зависят от его структуры и ее параметров.

Для описания гетерогенной гетерофазной структуры ДНПКМ в рамках теории решеток и модели Де Жена – Шкловского используются параметры, отражающие переход структуры от гипотетической решетки и бесконечного кластера к различным типам решеток и упаковкам при увеличении содержания дисперсной фазы в объеме полимерной матрицы [3, 4]. Теория протекания по касальным сферам направлена на решение и описание критических явлений в системах, структура которых состоит из топологически неупорядоченных элементов, к которым относятся ДНПКМ.

Топология дисперсной структуры, согласно модели Де Жена – Шкловского, а, следовательно, структура ДНПКМ, определяется значением параметра – координационного числа (Z) и плотности упаковки ($k_{уп}$) дисперсной фазы.

К основным параметрам в модели Де Жена – Шкловского можно отнести координационное число решетки (Z), т.е. число касаний сфер в единицу объема, и плотность упаковки ($k_{уп}$) дисперсных частиц, которое рассчитывается как отношение насыпной к истинной плотности:

$$k_{уп,m} = \rho_{нас} / \rho_{ист}$$

Отношение координационных чисел (Z) для двух различных типов решеток практически равно отношению плотности упаковок:

$$Z_i / Z_k \approx k_{уп,i} / k_{уп,m}$$

В такую закономерность вписываются все типы решеток с $Z = 1-8$, а начиная с $Z = 9$ эта зависимость нарушается.

Связь $k_{уп,i}$ с координационным числом Z описываются следующими зависимостями:

- для свободного заполнения с координационным числом Z от 1 до 8

$$k_{уп,i} = 0,085 Z_{1-8}$$

- для принудительного заполнения с координационным числом Z от 9 до 12

$$k_{уп,i} = 0,68 + 0,015 Z_{9-12}$$

Решетку с $Z \geq 9$ практически невозможно получить из решетки с $Z = 8$ методом 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.

Как следует из зависимости $k_{уп} = f(Z)$, эти параметры связаны между собой до $Z = 8$ и $k_{уп} = 0,68$ линейной функцией.

Так, при $Z < 1$ и $k_{уп} < 0,076$ формируется структура ДНПКМ с гипотетической решеткой (ГР) – отсутствие решетки, а при $Z = 1-2$ и $k_{уп} = 0,076-0,16$ образуется структура бесконечного кластера (БК).

Структурный переход от бесконечного кластера к первой тетраэдрической решетке (ТР) происходит в переходной области (ПО) при изменении параметра Z от 2 до 3 и $k_{уп}$ от 0,16 до 0,255.

Дальнейшее увеличение концентрации дисперсных частиц приводит к созданию тетраэдрической решетки (ТР), структура которой характеризуется координационным числом Z , равным 3, 4 и 5, и плотностью упаковки $k_{уп} - 0,255, 0,34$ и $0,43$.

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

Кубическая решетка дисперсной системы (простая, гранцентрированная, объемно-центрированная) характеризуется $Z = 6, 7$ и 8 , упаковкой частиц $k_{уп} = 0,52, 0,637$ и $0,68$.

Для дисперсных наполнителей для пластмасс в традиционных процессах смешения и переработки практически можно реализовать только решетки до значения $Z = 8$ ($k_{уп} = 0,68$). Дальнейшее совершенствование упаковки и решеток возможно только при использовании сверхвысоких давлений с наложением сдвиговых деформаций, разработки специальных плотных составов для наполнителей с высоким значением $k_{уп}$ (до $\sim 0,85$) или при использовании деформирующегося под давлением дисперсного наполнителя.

Модель гетерогенной дисперсной структуры с учетом построения полимерной матрицы (связующего) в ДНПКМ и ее описание в терминах обобщенных параметров была рассмотрена в работах [5-7]. Гетерогенная дисперсная система в этом случае представлена как монолитная система, а полимерная фаза-матрица (связующее) (ϕ_n) – в виде трех составляющих (Θ, B и M), выполняющих различную функциональную роль при формировании структуры ДНПКМ:

$$\phi_n = \Theta + B + M$$

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

Обобщенный параметр структуры Θ непосредственно связан с формированием полимерной прослойки между частицами в объеме системы, который можно рассчитать по формуле [7]:

$$\Theta = (\phi_m - f^3\phi_n) / \phi_n \quad (1)$$

где ϕ_m – максимальная упаковка дисперсного наполнителя; ϕ_n – содержание дисперсного наполнителя; $f^3 = (1 + 2\delta/d)$ – коэффициент учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ) к диаметру (d) дисперсной частицы.

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

$$\Theta = (\phi_m - \phi_n) / \phi_m \quad (2)$$

Для заполнения объема между дисперсными частицами в ДНПКМ доля полимерной матрицы (связующего) будет составлять:

$$B = [(1 - \phi_m) / \phi_m] / f^3\phi_n \quad (3)$$

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

$$M = (f^3\phi_n - 1)\phi_n \quad (4)$$

Геометрический параметр δ является результатом физико-химического взаимодействия двух компонентов, приведенных в молекулярный контакт с образованием межфазного слоя (M), размеры которого могут изменяться для полимерных систем в пределах от $\sim 0,01$ до $0,5$ мкм [8].

Следует отметить, что при значении обобщенного параметра $\Theta \rightarrow 0$ непрерывная полимерная прослойка в зависимости от ее вязкости начинает разрушаться с образованием капель с потерей монолитности (пористость) полимерного материала.

Совместное рассмотрение основных положений теории решеток, упаковок и модельных представлений о монолитной структуре

ДНПКМ в обобщенных параметрах позволяет провести классификацию всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу и представить количественные соотношения.

Нами впервые установлена корреляция между обобщенным параметром Θ структуры ДНПКМ и фундаментальными параметрами (Z и $k_{уп}$) для различных типов решеток – ГР, БК, ТР и КР (рис. 1).

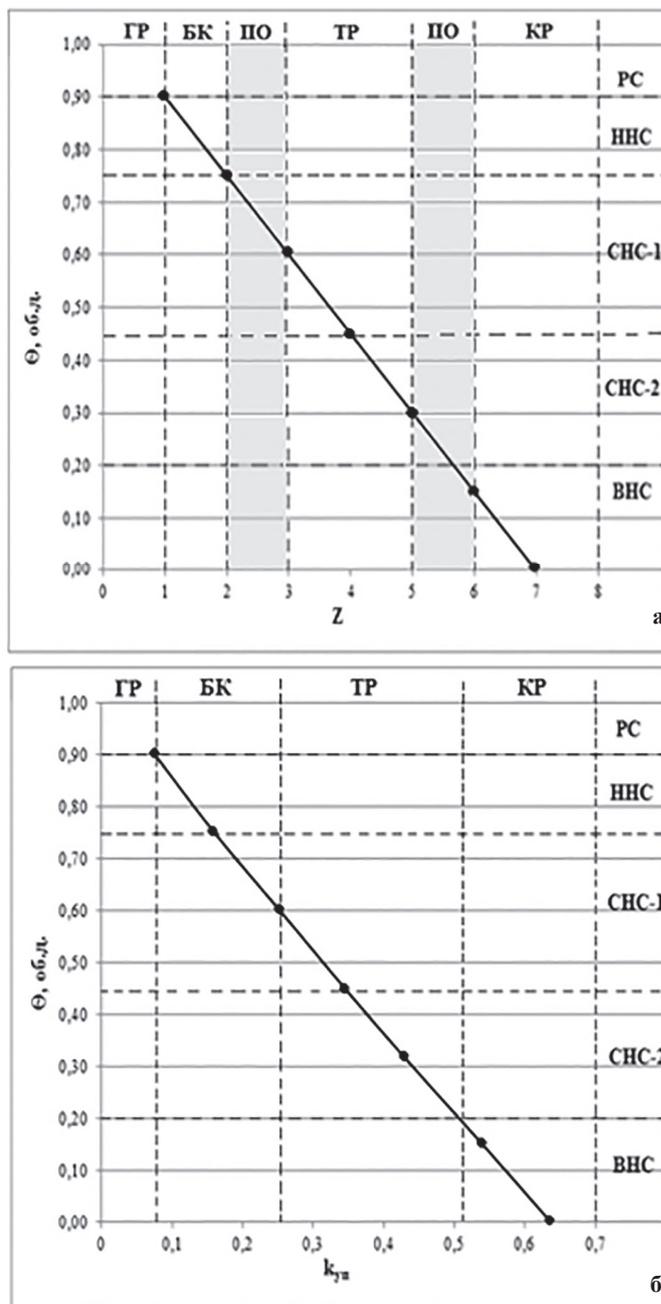


Рис. 1. Зависимость обобщенного параметра Θ для ДНПКМ от координационного числа Z (а) и плотности упаковки $k_{уп}$ (б) для различных типов решеток.

Представленная корреляционная зависимость позволила провести классификацию всех ДНПКМ по структурному принципу: РС – разбавленные системы – $Z \leq 1$; $k_{уп} \leq 0,076$ и $1,0 \geq \Theta \geq 0,90$ об.д. (гипотетическая решетка – ГР); ННС – низконаполненные системы – $1 \leq Z \leq 2$; $0,076 \leq k_{уп} \leq 0,16$ и $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д. (бесконечный кластер – БК); СНС – средне-наполненные системы – $3 \leq Z \leq 5$; $0,255 \leq k_{уп} \leq 0,43$ и $0,60 \geq \Theta \geq 0,30$ об.д. (тетраэдрическая решетка – ТР); СНС-1 (до предела текучести) – $3 < Z < 4$; $0,255 < k_{уп} < 0,34$ и $0,60 > \Theta > 0,45$ об.д.; СНС-2 (с пределом текучести) – $4 \leq Z \leq 5$; $0,34 \leq k_{уп} \leq 0,43$ и $0,45 \geq \Theta \geq 0,30$ об.д. ; ВНС – высоконаполненные системы – $6 \leq Z \leq 7-8$; $0,52 \leq k_{уп} \leq 0,64-0,68$ и $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об.д. (кубическая решетка – КР); СВНС – сверхвысоконаполненные системы – $\Theta < 0,0$ об.д. (кубическая решетка – КР).

Таблица 1. Тип и параметры пространственных решеток, упаковка и обобщенные параметры структуры ДНПКМ. Классификация ДНПКМ по структурному принципу.

| № | Тип решетки | Координационное число, Z (число касаний сфер) | Плотность упаковки, $k_{уп}$ | Обобщенный параметр Θ , об.д. | Классификация ДНПКМ |
|-----|------------------------------|--|------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| 1 | Гипотетическая решетка (ГР) | < 1 | < 0,076 | < 0,90 | РС |
| 2 | Бесконечный кластер (БК) | 1 | 0,076 | 0,90 | ННС |
| | | 2 | 0,16 | 0,75 | ННС |
| 3 | Тетраэдрическая (ТР) | 3 | 0,255 | 0,60 | СНС-1 |
| | | 4 | 0,34 | 0,45 | СНС-2 |
| | | 5 | 0,43 | 0,30 | СНС-2 |
| 4 | Кубическая (КР) | | | | |
| 4.1 | простая (хаотическая) (КПР) | 6 | 0,52 | 0,20 | ВНС |
| | | 7 | 0,6 | 0,01 | ВНС |
| 4.2 | гранцентрированная (КГР) | 7 | 0,637 | 0,0 | ВНС |
| 4.3 | объемно-центрированная (КЦР) | 8 | 0,68 | 0,0 | ВНС |
| 5 | Кубическая плотная | – | – | < 0,0 | СВНС |

Таким образом, удается связать параметры решеток (Z и $k_{уп}$) с обобщенными параметрами (Θ) для 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 (таблица 1).

Зависимости свойств разных видов дисперсно-наполненных систем, как показано в работах [7, 8–10], определяются типом структуры и ее параметрами и хорошо описываются в координатах от обобщенного параметра Θ , координационного числа решетки Z и $k_{уп}$.

Алгоритм построения различных типов решеток, структур и расчет составов ДНПКМ с заданными свойствами представлен ниже: - экспериментально по известным методикам для конкретного дисперсного наполнителя определяют максимальный параметр упаковки – ϕ_m об.д. (по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по трем концентрациям) [11];

- определяют тип структуры (ГР, БК, ТР и КР) и, соответственно, параметры решетки Z , плотность упаковки $k_{уп}$ для проектируемого ДНПКМ;

- по корреляционной зависимости $\Theta = f(Z, k_{уп})$ находят значение обобщенного параметра Θ , соответствующее выбранным значениям параметра Z ($k_{уп}$) и типу структуры ДНПКМ (РС, ННС, СНС, ВНС); - по установленному значению обобщенного параметра Θ при известном параметре ϕ_m для исследуемого наполнителя и размера частиц рассчитывают по формулам (1) или (2) содержание наполнителя в объемных единицах (ϕ_n , об.д.);

- проектирование состава ДНПКМ с заданным типом структуры и параметрами решетки – по рассчитанному значению содержания наполнителя (ϕ_n) определяют объемную долю полимерной матрицы (ϕ_m) как: $\phi_m = 1 - \phi_n$.

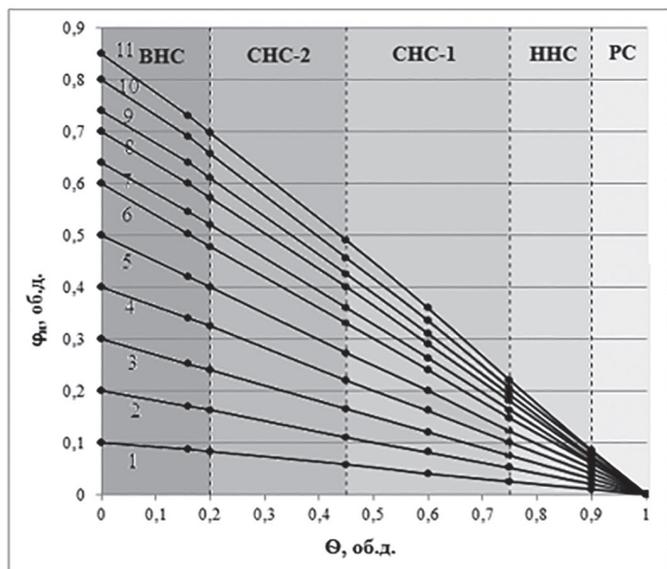
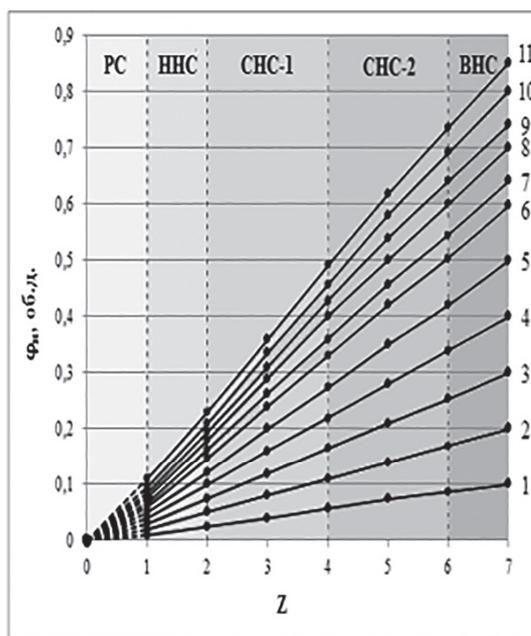
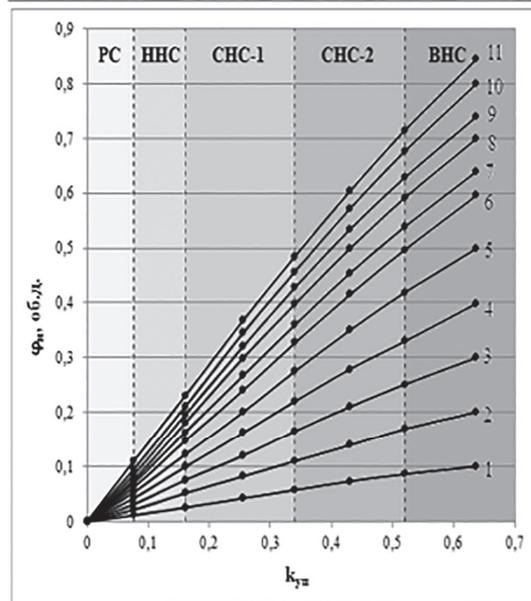


Рис. 2. Зависимость содержания наполнителя (ϕ_n) в ДНПКМ от обобщенного параметра Θ при разных значениях ϕ_m (об.д.): 0,1 об.д. (1), 0,20 (2), 0,3 (3), 0,4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,64 (7), 0,7 (8), 0,74 (9), 0,8 (10) и 0,85 об.д. (11) для разных видов дисперсных систем.



а



б

Рис. 3. Зависимость содержания наполнителя (ϕ_n) в ДНПКМ от координационного числа Z (а) и плотности упаковки $k_{уп}$ (б) при разных значениях ϕ_m (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.

Можно решить и обратную задачу: при известном содержании дисперсного наполнителя в ДНПКМ (в объемных долях), его геометрических параметров (d) и максимальной упаковки (ϕ_m) определяют значение обобщенного параметра Θ , а затем параметры решеток Z и $k_{уп}$ и тип решетки.

В работе [7] приведены таблицы, разработанные для проектирования всех возможных составов ДНПКМ для данного конкретного наполнителя с любыми полимерными матрицами.

Для расчета навесок при получении ДНПКМ следует пересчитать содержание исходных компонентов, выраженное в объемных единицах, в массовые (масс.% или масс.д.).

Впервые нами предлагается проектировать (конструировать) составы ДНПКМ с учетом параметров решеток (Z , $k_{уп}$) и обобщенных параметров (Θ).

На рисунках 2 и 3 приведены расчетные данные по составам ДНПКМ и зависимости содержания наполнителя (ϕ_n) от обобщенного параметра Θ , координационного числа решетки Z и плотности упаковки $k_{уп}$ для дисперсных наполнителей с разной максимальной упаковкой частиц ϕ_m .

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 ϕ_m (об.д.).

Зависимости $\phi_n = f(Z, k_{уп})$ на рис. 3 можно представить для разных типов решеток (ГР, БК, ТР и КР).

Для определения содержания конкретного наполнителя, который обеспечит заданные параметры прогнозируемой структуры ДНПКМ (Z , $k_{уп}$, и Θ), следует экспериментально по известным методикам (по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по трем концентрациям) найти значение максимальной упаковки наполнителя (параметр ϕ_m) [11].

При исследовании влияния наполнителей и параметров структуры на комплекс технологических и эксплуатационных свойств ДНПКМ экспериментальные зависимости можно представить в различных координатах: от содержания наполнителя (в об.д. или об.%), обобщенного параметра Θ и параметров различных типов решеток Z и $k_{уп}$.

Как показано в работах [8–10], свойства ДНПКМ определяют их гетерогенная гетерофазная структура, которую можно описать только с учетом теории решеток, упаковок и обобщенных параметров дисперсной структуры.

Результаты экспериментов по оценке влияния различных видов наполнителей на свойства ДНПКМ можно сравнивать, рассматривая зависимости в обобщенных параметрах, параметрах решеток (Z и $k_{уп}$), а также соотносить их с параметрами различных типов дисперсных структур согласно классификации (РС, ННС, СНС и ВНС) и типами решеток (ГР, БК, ТР и КР).

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

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

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие) под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски, М.: Химия, 1981 с. 736.
2. Липатов Ю.С. / Физическая химия наполненных полимеров // М.: Химия, 1977 с. 204.
3. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров – М. Мир. 1982 с. 368.
4. Шкловский Б.И. / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975 – Т. 117 – Вып. 3 с. 401.
5. Симонов-Емельянов, И.Д. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров / И.Д. Симонов-Емельянов, Л.З. Трофимичева, В.Н. Кулезнев // Пластические массы. – 1989. – № 1. – с. 19–22.
6. Полимерные композиционные материалы. Состав. Структура. Свойства. Под ред. акад. А.А. Берлина, гл. 7 «Технология получения дисперсно-наполненных пластических масс» / И.Д. Симонов-Емельянов. – СПб.: Профессия, 2009. – 314–354 с.
7. И.Д. Симонов-Емельянов И.Д. / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы. – 2015. – № 9–10 С.29–36.
8. Симонов-Емельянов И.Д. Обобщенные параметры структуры, составы и свойства дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов со стеклянными шариками / Аpekсимов Н.В., Зарубина А.Ю., Зубков С.Б., Симонов-Емельянов И.Д. // Пластические массы. – 2012. – № 5, с. 52–57.
9. Симонов-Емельянов И. Д. Структурообразование, составы, и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов» / Аpekсимов Н.В., Трофимов А.Н., Золкина И. Ю., Андреева Т.И., Петров О.О., Симонов-Емельянов И. Д. // Пластические массы. – 2012. – № 6, С. 7–13.
- Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. / Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки BC-50 // Тонкие химические технологии. – 2016. – №4 с. 63–68.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. /Сборник «Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов» // М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. – 130 с.