

УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПОЛНЕННЫХ
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ЖЕЛЕЗОМ ПОЛИМЕРОВ
В РАМКАХ ТЕОРИИ ПРОТЕКАНИЯ**

**Абдурахманов У., Зайнутдинов А. Х., Камилов Ш. Х.,
Магрупов М. А.**

В рамках теории протекания рассмотрена структура наполненных композиций с высокодисперсным железом. Определены плотность бесконечного кластера, объемные доли скелета и мертвых концов, а также их зависимости от концентрации компонентов. Вблизи порога протекания объемная доля скелета составляет ничтожную долю полного объема.

В литературе имеется много работ [1–3], посвященных получению и исследованию различных свойств электропроводящих композиционных материалов. Характер зависимости электропроводимости σ полимерных композитов от концентрации электропроводящего наполнителя может быть описан формулами, полученными в рамках теории протекания [1, 4]. Однако возможность применения последней для изучения структуры наполненных полимеров практически не изучена. Настоящая работа посвящена этому вопросу.

Объектами исследования служили композиты на основе фторопласта марки Ф-42, ПЭ марки П4070, блочного ПС марки Т и высокодисперсного (диаметр частиц $\leq 1,5$ мкм) карбонильного железа. Объемную долю V_1 наполнителя в композиции варьировали от 0,02 до 0,75. Композиции готовили двумя способами: А – перемешиванием полимера и наполнителя в агатовой шаровой мельнице в течение 7 ч; Б – из раствора. В последнем случае готовили 3–5-ный раствор полимера, в него добавляли наполнитель. При постоянном перемешивании выпаривали растворитель. Во избежание агрегации частиц наполнителя и выпадения их в осадок раствор до достижения высокой вязкости обрабатывали ультразвуком на диспергаторе УЗДН-1. Затем полученную смесь сушили в вакууме до постоянного веса при 120°. Электрические измерения проводили на образцах цилиндрической формы диаметром 1,5 см и высотой 2 мм, полученных при давлении 30 МПа методом горячего прессования. Композиции на основе ПЭ получены методом А, ПС – методом Б, а композиции на основе полимера Ф-42 обоими методами.

Обработку полученных зависимостей $\sigma(V_1)$ образцов проводили на основе результатов теории протекания. С помощью аналогового моделирования и расчетов на ЭВМ получено [5, 6], что σ в двухфазных системах, состоящих из компонент с резко отличающимися проводимостями, описываются степенными формулами

$$\sigma(V_1) = \sigma_2 \left(\frac{V_c - V_1}{V_c} \right)^{-q}, \quad V_1 < V_c \quad (1)$$

$$\sigma(V_1) = \sigma_1 \left(\frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^t, \quad V_1 > V_c \quad (2)$$

$$\sigma(V_1) = h^s \sigma_1, \quad V_1 = V_c, \quad (3)$$

где σ_1 – проводимость наполнителя, σ_2 – проводимость связующего, $h = \sigma_2/\sigma_1$, V_c – критическая концентрация (порог протекания), при которой впервые образуется бесконечный кластер из частиц наполнителя. Показатели степени t , q , s в формулах (1), (2) и (3), как и в теории фазовых переходов названы критическими индексами, значение которых для трехмерных систем соответственно равны 1,7; 0,98 и 0,62. Между критическими индексами существует соотношение

$$q = t \left(\frac{1}{s} - 1 \right), \quad (4)$$

аналогичное соотношениям теории подобия и фазовых переходов.

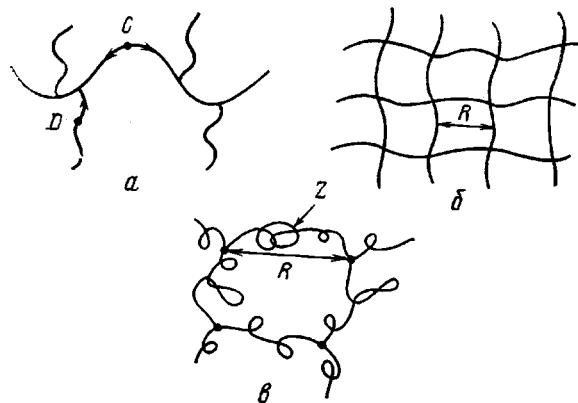


Рис. 1. Топология бесконечного кластера [6]: *а* – фрагмент кластера, *б* – скелет, *в* – скелет БК с учетом извилистости

Определение значения объемной доли V_c показало [6], что для всех видов решеток одной размерности она имеет приблизительно одинаковое значение, для трехмерных систем $V_c=0,15\pm 0,01$.

Методы теории протекания позволяют установить топологию сетки со-противления (топологию бесконечного кластера). Одной из характеристик неоднородных систем является плотность бесконечного кластера $P(V_1)$. Вблизи порога протекания $P(V_1)$ имеет вид [7]

$$P(V_1)=D(V_1-V_c)^\beta, \quad (5)$$

где D – численный коэффициент порядка единицы, β – критический индекс, для трехмерных систем, равный 0,4. Величина $P(V_1)$ характеризует долю узлов, принадлежащих бесконечному кластеру. При $V_1 < V_c$ $P(V_1)=0$, так как бесконечный кластер отсутствует. С увеличением $V_1 \geq V_c$ значение $P(V_1)$ возрастает, при $V_1=1$ $P(V_1)$ также должна равняться единице. Для выполнения этого условия преобразуем выражение (5) к виду

$$P(V_1)=D\left(\frac{V_1-V_c}{1-V_c}\right)^\beta \quad (6)$$

Бесконечный кластер имеет скелет и мертвые концы. Считается (рис. 1, *a*), что точка С принадлежит скелету, если по крайней мере два пути, выходящие из нее в разные стороны, позволяют уйти на бесконечное расстояние [5, 6]. Если только один путь, выходящий из точки, ведет на бесконечное расстояние, эта точка (например, точка Д) принадлежит мертвому концу. В $P(V_1)$ дают вклад все узлы кластера, и принадлежащие скелету, и принадлежащие мертвым концам.

Для определения длины скелета Шкловским предложена модель бесконечного кластера. Для плоской задачи эта модель [6] представляет собой нечто вроде очень большой рыболовной (одножильной) сети (рис. 1, *б*). Характерный линейный размер ячейки этой сети называется радиусом корреляции и выражается формулой

$$R=l\left(\frac{V_1-V_c}{1-V_c}\right)^{-v}, \quad (7)$$

где l – длина, равная по порядку величины периоду решетки, v – критический индекс радиуса корреляции (в трехмерном случае $v=0,9$). На основе этой модели показано [7], что если проволочка, образующая скелет, имеет извилистость (рис. 1, *в* – расстояние между точками их пересечения по-прежнему равно R), то Z – длина проволочки между точками пересечений, больше R и выражается формулой

$$Z=l\left(\frac{V_1-V_c}{1-V_c}\right)^{-\xi}, \quad (8)$$

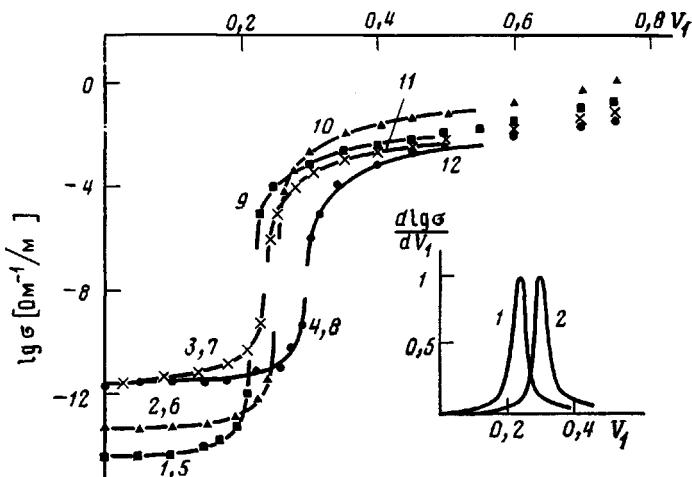


Рис. 2

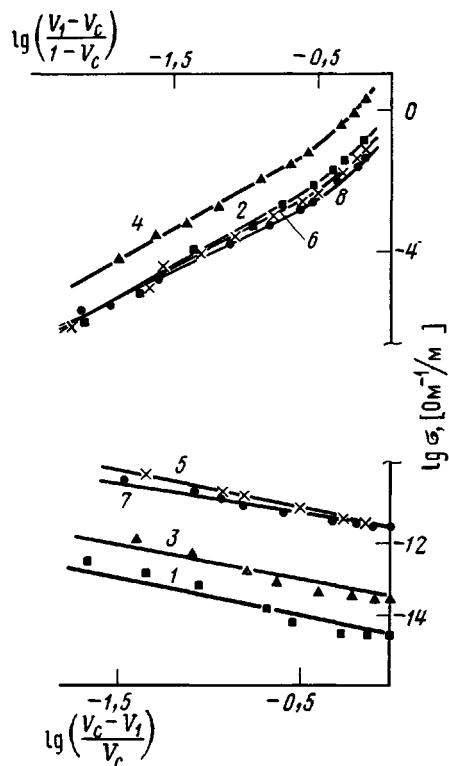


Рис. 3

где ξ — критический индекс. Величина

$$\frac{Z}{R} = \left(\frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)^{-(\xi - v)} \quad (9)$$

показывает, во сколько раз длина скелета больше, чем R за счет извилистости. Критические индексы t , ξ и v связаны между собой соотношением [7] $\xi = t - v$ и $t > 1,7$ вследствие извилистости скелета.

Как видно из рис. 2, с повышением концентрации наполнителя σ композиции увеличивается от значения σ полимера до σ наполнителя. Критическая концентрация V_c , при которой из частиц наполнителя впервые образуется бесконечный кластер, определена дифференцированием $\lg \sigma$ композита по V_1 (рис. 2, a); ее значения для композиций на основе ПЭ 0,215; ПС 0,250; Φ-42 0,235 (метод А) или 0,295 (метод Б).

Рис. 2. Зависимость электропроводности σ от объемного содержания V_1 композитов на основе ПЭ (1, 5, 9), ПС (2, 6, 10) и Φ-42, полученного по методам А (3, 7, 11) и Б (4, 8, 12). 1–4 — экспериментальные значения, 5–12 — расчетные значения по формулам (1) (5–8) и (2) (9–12); 5, 9 — $q=1,03$; $t=2,2$; $\sigma_1=0,1 \text{ Ом}^{-1}/\text{м}$; 6, 10 — $q=0,91$; $t=2,18$; $\sigma_1=0,89 \text{ Ом}^{-1}/\text{м}$; 7, 11 — $q=1,02$; $t=2,1$; $\sigma_1=0,056 \text{ Ом}^{-1}/\text{м}$; 8, 12 — $q=0,85$; $t=1,93$; $\sigma_1=0,026 \text{ Ом}^{-1}/\text{м}$. Приведена также зависимость $d \lg \sigma / d V_1$ от V_1 для композитов на основе Φ-42, полученного по методам А (1) и Б (2)

Рис. 3. Зависимости $\lg \left(\frac{V_c - V_1}{V_c} \right)$ и $\lg \left(\frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)$ от $\lg \sigma$ для композитов, на основе ПЭ (1, 2), ПС (3, 4) и Φ-42, полученного по методам А (5, 6) и Б (7, 8)

Для определения параметров (1) и (2) экспериментальные результаты строили в координатах $\lg \sigma - \lg \left(\frac{V_c - V_1}{V_c} \right)$ и $\lg \sigma - \lg \left(\frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)$ (рис. 3). Из наклона зависимости $\lg \sigma$ от $\lg \left(\frac{V_c - V_1}{V_c} \right)$ определен критический индекс q , значения которого для композитов на основе ПЭ, ПС и Ф-42, соответственно равны 1,03; 0,91 и 1,02 (метод А) или 0,85 (метод Б). При этих значениях q , как видно из рис. 2, значения σ , рассчитанные по формуле (1), хорошо совпадают с экспериментальными результатами. Для образцов ПЭ, ПС и Ф-42 содержащих наполнитель соответственно в интервалах: $0,215 < V_1 \leq 0,450$; $0,250 < V_1 \leq 0,500$; $0,235 < V_1 \leq 0,450$; (метод А), $0,295 < V_1 \leq 0,500$ (метод Б); зависимость $\lg \sigma - \lg \left(\frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)$ имеет линейный характер (рис. 3). Из наклона зависимости определены значения t , составляющие для композитов на основе ПЭ 2,20; ПС 2,18; Ф-42 2,10 (А) или 1,93 (Б). Эти величины несколько отличаются от приведенных в работах [6, 8] значений, но вместе с тем как в работах [6, 8], так и в нашей работе соотношение (4) выполняется с точностью, не выходящей за пределы точности расчета самих индексов.

Пороговое содержание наполнителя в исследованных нами материалах намного больше теоретического $V_c = 0,15$. Аналогичное явление наблюдали в работе [9] при исследовании системы эпоксидополимер ПЭ-933 – порошок металла группы I. Используя основные представления теории процесса структурирования коллоидных частиц в растворах или расплавах полимера, авторы работы [9] объяснили несовпадение экспериментального значения V_c с расчетным образованием в композите устойчивых периодических коллоидных структур. Для таких систем величина пороговой концентрации $V_c' \geq V_c = 0,15$ и справедливо уравнение [9]

$$\sigma(V_1) \sim (V_1 - V_c')^t, \quad (10)$$

где $V_c' = \frac{V_c}{\alpha}$, α – коэффициент, показывающий вероятность принадлежности узла к классу проводящих. С учетом соотношения (10) можно заключить, что для наших систем $V_c' = 0,215$ (ПЭ), 0,250 (ПС), 0,235 (Ф-42 для метода А) и 0,295 (для метода Б). Экстраполяция прямолинейного участка зависимости $\lg \sigma - \lg \left(\frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \right)$ (рис. 3) к $V_1 \rightarrow 1$ позволяет определить σ БК в композициях на основе ПЭ, ПС, Ф-42 (А) и Ф-42 (Б), значения которых соответственно оказались $\sigma_1 = 0,10; 0,89; 0,056$ (А) и $0,026 \text{ Ом}^{-1}/\text{м}$ (Б), значение σ прессованного порошка карбонильного железа, полученного при давлении 30 МПа, равно $130 \text{ Ом}^{-1}/\text{м}$. То, что полученные значения σ_1 более низкие по сравнению с σ прессованного порошка карбонильного железа, объясняется контактным сопротивлением между частицами наполнителя, так как при формировании композита на поверхности большинства частиц порошка металла образуются полимерные и оксидные пленки [2].

Таким образом, в полимерных композиционных материалах σ в основном определяется свойствами изолирующих (полимерных, оксидных) пленок между контактирующими частицами наполнителя. В таких системах в отличие от модельных систем, рассматриваемых в задачах теории протекания, где контактное сопротивление между соприкасающимися элементами проводящих частиц не учитывается (узельное протекание), наблюдается так называемое «контактное протекание» [10]. В этом случае вблизи порога протекания $\sigma(V_1)$ двухкомпонентных систем также, как было показано выше, описывается формулами (1), (2) и (3). Близость экспериментально найденных значений критических индексов с расчетными показывает, что представления о топологии бесконечного кластера [6] могут быть использованы и в случае контактного протекания.

Зависимость параметров, характеризующих структуру бесконечного кластера от объемной доли наполнителя V_1 для композиций на основе Ф-42, полученных по методу А

V_1	V_1'	$P(V_1)$	Z/R	V_1''	V_1'''	V_1	V_1'	$P(V_1)$	Z/R	V_1''	V_1'''
0,250	0,019	0,205	3,28	0,002	0,017	0,320	0,111	0,415	1,93	0,041	0,070
0,255	0,026	0,232	2,99	0,004	0,022	0,350	0,150	0,468	1,77	0,070	0,080
0,270	0,046	0,292	2,52	0,010	0,036	0,400	0,216	0,542	1,58	0,107	0,109
0,300	0,085	0,373	2,09	0,032	0,053	0,450	0,281	0,602	1,46	0,151	0,130

В качестве примера в таблице приведены значения $P(V_1)$ вычисленная по формуле (6), и объемная доля, вычисленная по формуле [11],

$$V_1' = \frac{V_1 - V_c}{1 - V_c} \quad (11)$$

в зависимости от V_1 для композитов на основе Ф-42 (метод А). Значение $P(V_1)$ при удалении от порога протекания в сторону больших V_1 , возрастает (таблица). Это означает, что бесконечный кластер постепенно присоединяя конечные кластеры, образованные между частицами карбонильного железа, становится все более «густым». Величина V_1' как видно из таблицы, вблизи порога протекания составляет ничтожную часть V_1 .

Значения Z/R , вычисленные по формуле (9), при $t=2,1$ (таблица) показывает, что вблизи порога протекания бесконечный кластер очень извилисти. Зная длину скелета, σ_1 и r – сопротивление композиций, по формуле $S' = \frac{1}{r} \frac{l'}{\sigma_1}$ вычислили среднее сечение бесконечного кластера, где

$l' = \frac{Z}{R} l$ ($l=2$ мм – толщина образца) и объемную долю скелета в объеме $S l$, где S – сечение образца. Значение объемной доли скелета V_1'' в единичном объеме и доля мертвых концов $V_1''' = V_1' - V_1''$ для образцов на основе Ф-42 приведены в таблице. Вблизи порога протекания объемная доля скелета, принадлежащего бесконечному кластеру, составляет всего 1–5% по сравнению с долей мертвых концов. Аналогичные результаты были получены и для композиций на основе ПЭ и ПС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Магрупов М. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1981. 270 с.
2. Гуль В. Е., Шекфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. 210 с.
3. Филиппов П. Г., Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Бендерский В. А. Овчинников А. А. Химическая промышленность и промышленность по производству минеральных удобрений. Серия общеотраслевые вопросы. Вып. 1 (219). М., 1984. С. 1.
4. Ахмедов У. Х., Магрупов М. А., Файзиев А. Р. // Пласт. массы. 1984. № 3. С. 50.
5. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401.
6. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 406 с.
7. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. Вып. 19. М., 1984. 175 с.
8. Виноградов А. П., Каримов А. М., Кунавик А. Т., Лагарьков А. Н., Сарычев А. К., Стембер Н. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 590.
9. Колосова Н. Н., Бойцов К. А. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 8. С. 2314.
10. Ottavi H., Clerc J., Giraud G., Rousseng J., Guyon E., Mitescu C. D. J. Phys. C. 1978. V. 11. P. 1311.
11. Дульнеев Г. Н. Коэффициент переноса в неоднородных средах. Л., 1979. 64 с.