

УДК 541.64:539.2

ВЕРОЯТНОСТНО-ДЕТЕРМИНИРОВАННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО ОРИЕНТИРОВАННЫХ СТРУКТУР В ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2000 г. Н. Н. Минакова*, В. Я. Ушаков**

*Научно-исследовательский институт высоких напряжений
634050 Томск, пр. Ленина, 2а

**Томский политехнический университет
634004 Томск, пр. Ленина, 30

Поступила в редакцию 02.12.1999 г.
Принята в печать 07.02.2000 г.

Предложена вероятностно-детерминированная модель геометрии макроструктуры дисперсно наполненных полимерных материалов. Она рассматривает количественные характеристики распределения дисперсного наполнителя в виде правильных сфер случайной упаковки. Развитие и совершенствование подхода связано с использованием представлений об инвариантности коэффициентов упаковки агломератов наполнителя. Данный коэффициент использован в качестве своеобразного перекрестного параметра, позволяющего учесть свойства как дисперсного наполнителя, так и полимера. Это позволило рассчитать расстояние между частицами при произвольном способе их укладки, численно описать процессы агломерации–деагломерации наполнителей сложной структуры и неравномерное распределение частиц наполнителя в объеме матрицы, проанализировать условия появления и усиления разброса свойств. Предложенная модель не противоречит физике моделируемых процессов. Она позволила выявить новые закономерности, связанные с поведением дисперсно наполненных материалов.

Дисперсно наполненные высокомолекулярные соединения имеют широкий спектр применения. Рабочими характеристиками могут выступать электрофизические, теплофизические, механические свойства.

К многокомпонентным полимерным материалам с подтвержденной потребительской ценностью относятся, в частности, каучуки, наполненные металлическими порошками и техническим углеродом [1]. В настоящее время расширилось их применение в качестве резистивных материалов благодаря удачному сочетанию хорошо отработанной промышленной технологии изготовления с возможностью многофункционального применения. По совокупности свойств электротехнические изделия на базе таких материалов способны совмещать функции статических и заземляющих устройств, заземлителей и фундамента, антистатических, экранирующих и нагревательных устройств при высокой надежности и безопасности эксплуатации [1].

Экспериментальному исследованию способов формирования свойств многокомпонентных полимерных материалов посвящено большое количество публикаций [1–4]. Однако одной из приоритетных задач становится проблема разработки теоретических решений, приводящих в систему экспериментальные результаты.

Для выявления закономерностей формирования свойств и прогнозных оценок поведения материала используются возможности аналитического описания пространственного состояния системы [1, 4, 5].

Разработанные модели можно сгруппировать следующим образом: основанные на принципе обобщенной проводимости и позволяющие рассчитать объемное сопротивление модельной системы [1, 5, 6]; рассчитывающие расстояние между частицами, пропорциональное объемному сопротивлению [7, 9–12]; использующие несколько подходов совместно [5, 8].

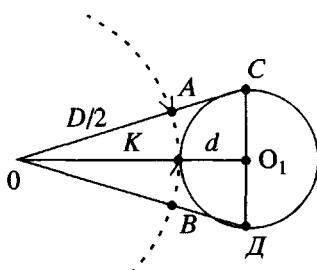


Рис. 1. Формирование агломерата путем послойного наращивания частиц.

Реальные многокомпонентные полимерные материалы в значительной степени отличаются от исследуемых модельных регулярных структур. Например, технический углерод склонен к статистическому образованию агломератов, равно как и к статистически случайному их разделению [13].

Нами была поставлена задача разработки расчетной модели для полимеров с агломерированными наполнителями, позволяющей производить оценку геометрии макроструктуры с учетом ее детерминированно-стохастической природы.

В отличие от имеющихся моделей предлагается подход к решению поставленной задачи, основанный на многоуровневом применении представлений о случайно упакованных сферах, которые распространяются на описания пространственного состояния агломерированного наполнителя с учетом распределенности его параметров.

Исходными данными в расчетной модели служат объемная концентрация c при известном диаметре агломерата D и диаметре образующих его частиц d .

Предположим, что при равномерном распределении частиц по объему расстояние между ними h . Введем в рассмотрение "псевдочастицы" диаметром $(D + h)$, распределенные без зазора в объеме V . Тогда с учетом коэффициента упаковки v

$$\frac{\pi(D+h)^3}{6}N = vV \quad (1)$$

$$\frac{\pi D^3}{6}N = cV, \quad (2)$$

где N – общее число сферических частиц в объеме V .

$$(D+h)^3 = \frac{v}{c}D^3 \rightarrow h = \left(\sqrt[3]{\frac{v}{c}} - 1\right)D \quad (3)$$

Выражение (3) совпадает с имеющимися в литературе формулами для дискретных упаковок моночастиц, например для кубической упаковки с $v = \pi/6$ [9].

Предположим, что в формуле (3) D – диаметр агломерата. Численный учет эффекта агломерации–дезагломерации требует знания количества частиц, составляющих агломерат [1]. Число частиц в агломерате F определим на основании следующих допущений: частицы, образующие агломерат, имеют сферическую форму и одинаковый размер; агломерат образуется на базе одной частицы путем наращивания вокруг нее полного слоя частиц, поверхность которого считается гладкой; объем композиционного материала аддитивно складывается из объемов дисперсной фазы и полимерной матрицы.

Частица диаметра d , формирующая новый слой агломерата диаметром D , видна из его центра в качестве "пятна" AB на его поверхности (рис. 1). Считая "пятно" плоским кругом, имеем

$$\frac{AB}{D} = \frac{d}{(D+d)} \quad (4)$$

Предполагая, что суммарная площадь поверхности частиц, формирующих слой, зависит от коэффициента упаковки, с учетом формулы (4) получаем выражение для количества элементарных частиц f , расположенных на внешнем слое частицы диаметра D

$$f = 4v\left(\frac{D}{d} - 1\right)^2 \quad (5)$$

Расчет общего количества частиц в агломерате не может быть выполнен путем интегрального суммирования по слоям, так как составляющие агломерат частицы имеют вполне определенный диаметр d , соизмеримый с диаметром агломератов. Поэтому используем определение коэффициента упаковки, отнесенного к объему слоя агломерата. Тогда среднестатистическое количество частиц в агломерате диаметром D с учетом выражения (5) составляет

$$F_D = v\left(\frac{D}{d}\right)^3 \quad (6)$$

В общем случае скопления агломератов имеют различный коэффициент упаковки. Если полагать, что разброс плотностей упаковок подчиняется правилу 3σ , то с учетом инвариантности плотностей упаковок в анализируемой гетерогенной системе при вероятности $P \geq 0.95$ получаем

следующее выражение для количества частиц в агломерате:

$$F_D = (v \pm \sigma \times 1.96) \left(\frac{D}{d} \right)^3 \quad (7)$$

Для проверки справедливости формулы (7) расчетное число частиц в агломерате сопоставляли с экспериментальными данными, определенными по результатам электронно-микроскопических исследований [14]. Обнаружено удовлетворительное соответствие параметров, которое составило, например для ПМ-75В, 13% [14].

Графики зависимости расстояний между частицами от их числа в агломерате приведены на рис. 2. В таблице представлены скорости изменения расстояний в зависимости от диаметра частиц и коэффициента упаковки при двух значениях чисел частиц в агломерате. Данные относятся к концентрации дисперсного наполнителя $c = 0.4$. Углы наклона прямой, используемые для характеристики скорости изменения параметра, получены из значения углового коэффициента a аппроксимационной зависимости $y = ax + b$ расчетных графиков $h = F(v)$, $h = F(d)$. Коэффициенты корреляции при представлении расчетных зависимостей прямыми линиями указаны в таблице.

Количественную оценку эффекта агломерации–дезагломерации для наполнителя сложной структуры построим на базе характеристики эффекта фракционности – коэффициента интенсивности отслоения ζ .

В дополнение к изложенным выше допущениям примем, что отслоившиеся частицы распределяются по свободному объему в виде как отдельных частиц, так и агломератов разного размера; для каждого агломерата, независимо от его природы и технологии, соблюдается единый закон распределения по размерам; изменение размера агломерата происходит дискретно с шагом, равным диаметру моночастиц; разделение агломерированного наполнителя на диаметры меньшего размера ограничено только диаметром моночастиц, образующих агломерат.

Расчет построим на гипотезе инвариантности плотности упаковок дисперсного наполнителя. Объем, занятый агломератами после отслоения от них ζ частиц V_k , составляет в общем объеме V величину

$$V_k = V \frac{c - \zeta c}{v} \quad (8)$$

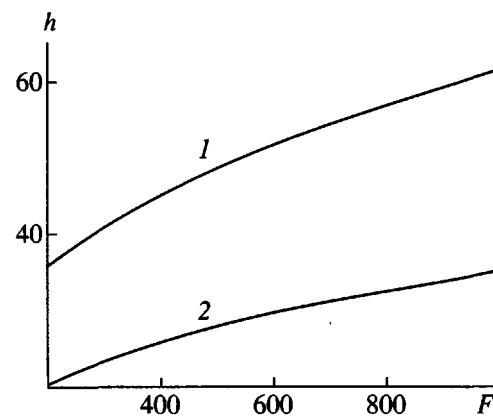


Рис. 2. Зависимости расстояний между частицами от количества частиц в агломерате при различных коэффициентах упаковки. $c = 0.4$; $d = 20$ нм; $v = 0.74$ (1) и 0.52 (2).

Объем, свободный от агломератов, по которому могут быть распределены отслоившиеся частицы

$$V_{cb} = \left(1 - \frac{c - \zeta c}{v} \right) V \quad (9)$$

Концентрация отслоившихся частиц в свободном объеме пространства в среднем составляет

$$c_{cv} = \frac{\zeta c V}{V_{cb}} \quad (10)$$

Отклонение случайных значений концентраций отслоившихся частиц в каждом элементе объема пространства от средней величины может быть рассчитано, если задать закон распределения. При условии нормального закона для нахождения количественных характеристик распределения достаточно

Скорости изменения расстояний между частицами в зависимости от структурообразующих факторов

Исходные параметры		Угол наклона прямой (коэффициент корреляции R^2)	
d , нм	v	$F = 400$	$F = 2000$
20–80	0.52	58°(1)	72.99°(1)
20–80	0.68	71.66°(1)	82.68°(1)
20–80	0.74	75.54°(1)	83.98°(1)
25	0.52–0.74	99.41°(0.98)	99.66°(0.98)
40	0.52–0.74	99.63°(0.98)	99.78°(0.98)
60	0.52–0.74	99.75°(0.98)	99.85°(0.98)

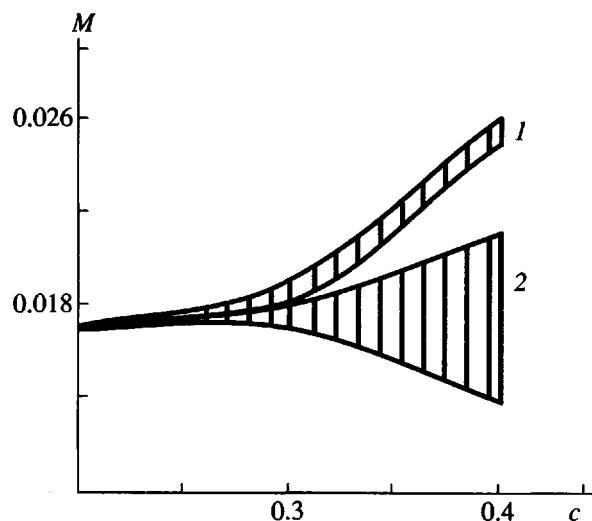


Рис. 3. Зависимости доли отслоившихся частиц от концентрации дисперсного наполнителя при различных коэффициентах упаковки. Коэффициент интенсивности отслоения $\zeta = 0.05$. $v = 0.74$ (1) и 0.52 (2).

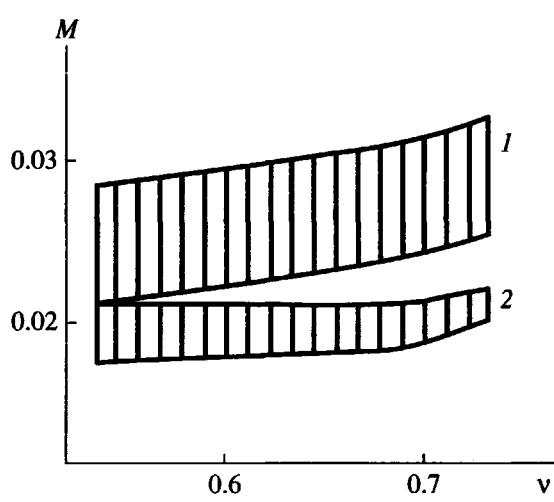


Рис. 4. Зависимости доли отслоившихся частиц от коэффициента упаковки при различных коэффициентах интенсивности отслоения. Концентрация наполнителя 30%. $\zeta = 0.3$ (1) и 0.1 (2).

известного математического ожидания и среднеквадратичного отклонения. Можно полагать, что практически все ситуации в сторону увеличения концентрации частиц в микрообъеме по отношению к среднему (формула (10)) укладываются в полуинтервал $[c_1 - v_{\max}]$. Тогда нормальный закон отклонения концентрации частиц в микрообъеме от среднего значения характеризуется математическим ожиданием $a = c_1$ и среднеквадратичным отклонением, полученным из условия $3\sigma = v_{\max} - c_1$.

Для распознавания уровня агломерирования среди отслоившихся частиц используем представления о возможных комбинаторных конфигурациях элементов [15]. В любом локальном объеме агломерат может образовываться при достижении уровня концентрации в нем, допускающего непосредственное соприкосновение частиц между собой. Границей этого состояния служит величина $v = 0.52$, соответствующая рыхлой упаковке. Тогда вероятность того, что в наугад взятом микрообъеме отслоившиеся частицы образуют агломерат разной плотности упаковки, равна вероятности попадания в интервал $v_{\min} - v_{\max}$ [15].

$$P_k = P(v_{\min} \leq c \leq v_{\max}) = P(0.52 \leq c \leq 0 < 0.74) =$$

$$= \bar{\Phi}(x_2) - \bar{\Phi}(x_1) \quad (11)$$

$$\bar{\Phi}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x e^{-x^2/2} dx$$

Величина x_1 может колебаться

$$\text{от } x_{1\min} = \frac{v_{\min} - c_1 v_{\min}}{\sigma} \text{ до } x_{1\max} = \frac{v_{\max} - c_1 v_{\max}}{\sigma} \quad (12)$$

Соответственно

$$\text{от } x_{2\min} = \frac{v_{\max} - c_1 v_{\min}}{\sigma} \text{ до } x_{2\max} = \frac{v_{\max} - c_1 v_{\max}}{\sigma} \quad (13)$$

Тогда

$$P_{k\min} = \bar{\Phi}(x_{2\min}) - \bar{\Phi}(x_{1\min}) \quad (14)$$

$$P_{k\max} = \bar{\Phi}(x_{2\max}) - \bar{\Phi}(x_{1\max}) \quad (15)$$

Доля агломератов среди отслоившихся частиц при различных характеристиках гетерогенной системы, рассчитанная по формулам (11)–(15), приведена на рис. 3 и 4.

Характер распределения агломератов наполнителей по диаметрам задает детерминированную составляющую отклонения расстояний между его частицами от среднего значения. Дозирование компонентов в равных объемах материала характеризуется неустранимыми случайными погрешностями. Оценим этот эффект через разброс концентраций скоплений частиц по объему. Отклонение концентрации дисперсного наполнителя от

среднего значения в произвольном микрообъеме является случайной величиной. Если полагать ее подчиняющейся нормальному закону распределения, то функция плотности вероятностей выражается как [15]

$$f(c) = \frac{1}{\sigma_c \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(c - c_0)^2}{2\sigma_c^2}},$$

где c_0 – математическое ожидание.

Функция плотностей вероятностей распределения для среднего расстояния \bar{h}

$$\bar{h}(c) = \left(\sqrt[3]{\frac{v}{c}} - 1 \right) \bar{D} \rightarrow c(\bar{h}) = \frac{v}{\left(\frac{\bar{h}}{\bar{D}} + 1 \right)^3}$$

$$|c'(\bar{h})| = \frac{3v\bar{D}^3}{(\bar{h} + \bar{D})^4}$$

Функция плотности вероятности отклонений расстояний между частицами от среднего значения

$$g(\bar{h}) = f(c(\bar{h})) |c'(\bar{h})| = \\ = \frac{3v\bar{D}^3}{(\bar{h} + \bar{D})^4} \frac{1}{\sigma_c \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left[\frac{v\bar{D}^3}{(\bar{h} + \bar{D})^3} - c_0 \right]^2}{2\sigma_c^2}} \quad (16)$$

Расчет вероятности появления случайного значения расстояния между частицами, отличающегося от среднего, может быть конкретизирован по функциям плотности вероятности случайных значений либо плотности упаковок, либо средних диаметров с учетом доли отслоившихся частиц, либо отклонения концентраций в равных микрообъемах от среднего значения.

В случае увеличения или уменьшения случайным образом концентрации в данном локальном объеме (Δc) по сравнению с c_0 , изменяется в соответствии с Δc расстояние между частицами. Среднее расстояние между частицами в материале определяется по величине исходной концентрации c_0 (формула (3)). Можно полагать, что законы распределения случайных значений концентраций дисперсного наполнителя в микрообъемах и расстояний между частицами идентичны. При усло-

вии, что отклонение общей концентрации частиц в микрообъеме от средней величины подчиняется нормальному закону распределения с математическим ожиданием c_0 и среднеквадратическим отклонением σ , получим

$$P(c) = 1/\sigma F(x)\Delta c, \quad (17)$$

$$\text{где } x = \frac{c - c_0}{\sigma}.$$

Среднеквадратическое отклонение определяется из условия

$$6\sigma = (v - 0) \rightarrow \sigma = v/6$$

Покажем на примере наполненных техническим углеродом каучуков, что рассчитанные таким образом характеристики не противоречат экспериментальным закономерностям. К структурообразующим показателям, численная оценка влияния которых на расстояние между дисперсными частицами произведена на базе предложенных моделей, относится степень упорядоченности частиц в агломерате, уровень агломерирования среди отслоившихся частиц, а также разброс диэлектрических зазоров между частицами дисперсного наполнителя.

Вытекающее из результатов расчетов (формулы (3) и (7)) увеличение расстояния при возрастании числа частиц в агломерате (рис. 2), соответственно увеличения его размера, согласуется с выводом о затруднении формирования непрерывной проводящей структуры в случае образования большого числа агломератов частиц наполнителя [1]. Приведенные формулы объясняют отсутствие прямой пропорциональности между объемным сопротивлением материала и концентрацией наполнителя (рис. 2, таблица).

Возрастание доли отслоившихся частиц, соответственно уменьшение среднего размера агломерата, согласно формуле (16), приводит к увеличению расстояния между частицами и его разбросу (формула (3)). Это моделирует действие экспериментально выявленного эффекта дезагломерации дисперсных частиц, который “задает в процессе смешения неоднородность распределения электропроводящих включений при возрастающей величине объемного сопротивления” [1].

Полученные результаты (рис. 2–4) не противоречат имеющимся представлениям о вкладе свойств полимера в формирование детерминированной составляющей пространственного состояния дисперсных частиц в гетерогенной системе. Из имеющихся экспериментальных данных по электропроводности следует, что разница в надмолекулярной организации структуры полимеров действует своеобразным регулятором степени уплотнения дисперсных частиц [2]. Можно считать, что расстояние между агломератами (соответственно проводимость) является функцией объема аморфной части полимера, в которой распределены дисперсные частицы. Его варьирование адекватно изменению коэффициента упаковки частиц в агломераты. Подтверждением корректности расчетных закономерностей (рис. 4) служат также результаты электронно-микроскопических исследований [16].

Роль полимера в размещении дисперсных частиц идентична назначению определенного коэффициента упаковки. При этом, в соответствии с данными таблицы, скорость изменения $h = F(v)$ выше, чем зависимости $h = F(d)$. Такая корреляционная связь укладывается в представления об образовании глобул из свободных зон полимера в модели [9]. Для кристаллического каучука увеличение диаметра глобул можно связать с возрастанием коэффициента упаковки частиц в агломерате и соответственно с уменьшением диаметра агломерата. Отмеченное экспериментально снижение объемного сопротивления согласуется с формулой (3). Кроме того, повышение коэффициента упаковки приводит к снижению объемного сопротивления самого дисперсного наполнителя. Таким образом, коэффициент упаковки служит своего рода перекрестным параметром, отражающим не только свойства полимера, но и известную зависимость объемного сопротивления порошка технического углерода от его плотности упаковки.

Расширение числа расчетных параметров и возможность анализа при непрерывном их изменении позволили получить новые результаты. Так, предложенное приближение показывает, что детерминированная составляющая неравномерности пространственного распределения наполнителя по объему является одной из причин эффекта, связанного с возможностью резкого изменения проводимости среды при постоянной концентрации дисперсного наполнителя [17].

Авторы благодарят И.И. Фикса за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
- Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.
- Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
- Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.
- Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991.
- Аникеев В.Н., Журавлев В.С. // Коллоид. журн. 1979. Т. 16. № 6. С. 1157.
- Колупаев Б.С. Физико-химия полимеров: Практикум / Под. ред. и с доп. Френкеля С.Я. Львов: Вища школа, 1978.
- Каспаров М.Н., Лепилин В.Н. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 48. № 11. С. 2556.
- Polley M.H., Boonstra B.B. // Rubb. Chem. Technol. 1957. V. 30. № 1. P. 170.
- Усиление эластомеров / Под ред. Крауса Дж. М.: Химия, 1968.
- Amin M., Hassan H.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 11. P. 2651.
- Hassan H.H., El-Mansy M.K. // Gummi-Asbest-Kunststoffe. 1983. V. 36. № 5. P. 204.
- Ким В.С., Скачков В.В. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс. М.: Химия, 1988.
- Золкина А.Е., Цыганкова Э.И., Лежнев Н.Н. // Пути развития промышленности технического углерода: Сб. статей НИИШП / Под ред. Суровикина В.Ф., Лежнева Н.Н. М., 1976. С. 54.
- Математическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1984. Т. 4; 1985. Т. 5.
- Шуплецов В.Г., Орехов С.В., Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1192.
- Минакова Н.Н., Сквицкая И.И., Ушаков В.Я. // Электричество. 1986. № 5. С. 59.

Stochastic and Deterministic Modeling of Spatially Oriented Structures in Dispersion-Filled Polymers

N. N. Minakova* and V. Ya. Ushakov**

**Research Institute of High-Voltage Equipment,
pr. Lenina 2a, Tomsk, 634050 Russia*

***Tomsk Polytechnical University,
pr. Lenina 30, Tomsk, 634004 Russia*

Abstract—A stochastic and deterministic model is proposed for the macrostructure geometry of polymer materials containing dispersed fillers. The quantitative characteristics of distribution of a dispersed-filler representing randomly packed perfect spheres were obtained. The approach was developed and improved by using the concept of invariance of the agglomerated filler packing factor. This factor was used as a cross parameter allowing one to take into account the properties of both the dispersed filler and polymer. This made it possible to calculate the distance between particles for an arbitrary packing, mode numerically describe the agglomeration-deagglomeration processes for fillers of complex structure and the inhomogeneous distribution of filler particles in matrix volume, and analyze conditions of the appearance of certain properties and the increase of their scatter. The proposed model, consistent with the physics of simulated processes, revealed new regularities in the behavior of materials containing dispersed fillers.