

А.Ю. Бортников, Н.Н. Минакова

Компьютерное моделирование процесса образования агрегатов наполнителя в расплаве полимерной матрицы

В настоящее время разработано большое количество моделей, описывающих процессы ассоциации дисперсных частиц, образование гелей и т.д. Первая модель диффузионно-ограниченной агрегации была предложена Витеном и Сандером [1]. Она предполагала наличие центра агрегации и свободной частицы, которая совершает броуновское движение из бесконечности и при столкновении с центром агрегации прилипает к нему. После чего из бесконечности начинает двигаться другая частица и при столкновении с первыми двумя прилипает к ним. Процесс повторяется многократно, в результате чего образуется фрактальный агрегат.

Эта модель также успешно применяется для описания других процессов, например, электрического пробоя диэлектриков [2], механического разрушения [3] и т.д.

Модель построения фрактального агрегата по алгоритму ДОО была выбрана для описания формирования агрегатов дисперсного наполнителя в расплаве полимера из нескольких соображений. Во-первых,

экспериментальные исследования [4] показывают, что агрегатам дисперсного наполнителя в полимерной матрице присущи фрактальные свойства. Во-вторых, агрегаты дисперсного углеродного наполнителя в полимере [5] визуально похожи на фрактальные кластеры, получаемые по алгоритму ДОО (рис. 1).

Цель данной работы – разработка на базе ДОО компьютерной технологии, позволяющей проанализировать влияние на параметры фрактального кластера широкого спектра структурообразующих характеристик.

В модели ДОО, представленной в данной работе, все свободные частицы распределяются по нормальному закону и вбрасываются в пространство одновременно. Такое распределение свободных частиц в пространстве оправдано. При добавлении дисперсного наполнителя в расплав полимера и перемешивании также происходит его нормальное распределение по объему. [6] Так как в модели взаимодействие между частицами отсутствует, рассматривается только взаимодействие свободной частицы и неподвижного

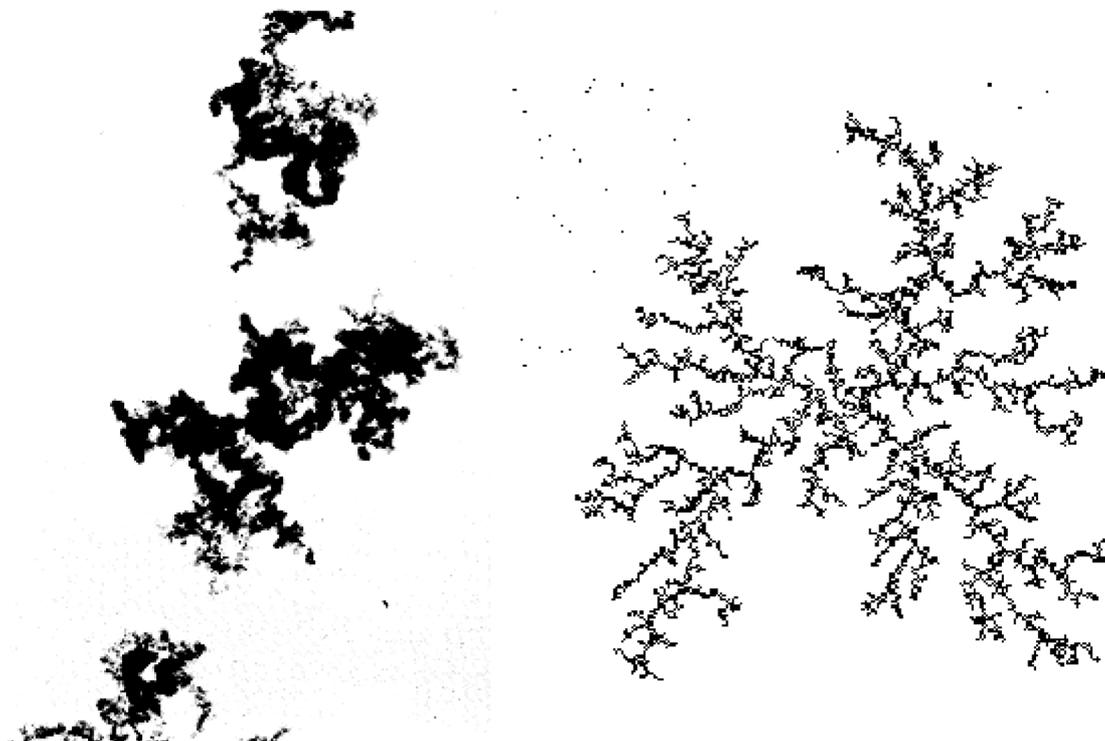


Рис. 1. Агрегаты сажи Vulcan XC-72R в полимере, увеличение 20 000 раз [5] (слева); агрегат, построенный по модели ДОО с вероятностью прилипания частиц 30% (справа)

кластера. Центры роста агрегатов вбрасываются в пространство случайным образом. Можно считать, что каждая частица единственна в пространстве.

Входными параметрами модели являются:

1. Объемная концентрация свободных частиц, характеризует объемную концентрацию дисперсного углеродного наполнителя в расплаве полимера.
2. Количество центров агрегации;
3. Вероятность прилипания свободной частицы к агрегату. Этот параметр является численной характеристикой структурности дисперсного наполнителя.
4. Скорость перемещения свободных частиц. Этот параметр моделирует влияние вязкости расплава полимерной матрицы на формирование агрегатов дисперсного наполнителя.

Для полученных структур вычислялись фрактальные размерности методом сетки [7].

На рисунке 2 представлен график зависимости фрактальной размерности реальных и модельных агрегатов от концентрации свободных частиц. В качестве реальных структур были взяты микрофотографии материалов на основе бутилкаучука БК-2055 с добавлением технического углерода П-234. Объемная концентрация изменялась в диапазоне от 1,6 до 27%. В реальных структурах при объемной концентрации до 20% изменение количества свободных частиц имеет большее влияние, которое ослабевает с увеличением концентрации свободных частиц. При малом количестве наполнителя в расплаве образуются агрегаты более разнообразной топологии, чем в случае с высоким наполнением, что отражается большим разбросом фрактальных размерностей для реальных агрегатов.

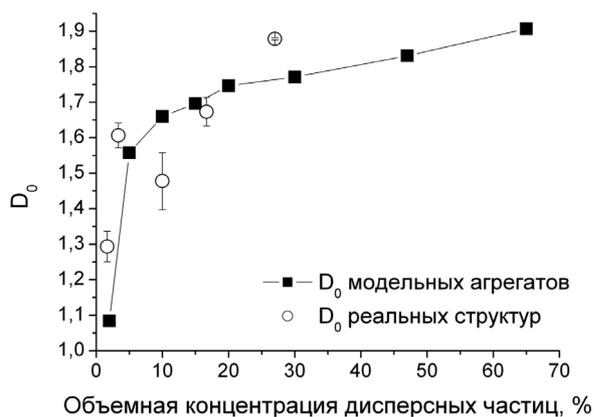


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности реальных и модельных агрегатов от концентрации свободных частиц

При концентрации свободных частиц, равной 15%, модель ДОА дает размерность фрактального агрегата, равную 1,69, что очень близко к 1,70 – фрактальной размерности кластера ДОА, рассмотренного другими

авторами [8, 9]. В свою очередь реальные структуры при объемной концентрации 16% дают фрактальную размерность, равную $1,67 \pm 0,04$. На графике видно, что наблюдается схожее изменение значений фрактальных размерностей модельных и реальных агрегатов при варьировании концентрации частиц. Эти предварительные оценки позволяют предположить, что, во-первых, модель корректно реализует алгоритм ДОА, и, во-вторых, модельные агрегаты адекватно соотносятся со структурами реальных агрегатов углеродного наполнителя в полимерной матрице.

Далее было рассмотрено влияние вероятности прилипания частиц к агрегату на его фрактальную размерность. С этой целью были построены модельные структуры с различной вероятностью прилипания частиц и вычислялись фрактальные размерности как для самих агрегатов, так и для их границ, а также определялся параметр D_{1b} для границ агрегатов по разработанной ранее методике [10].

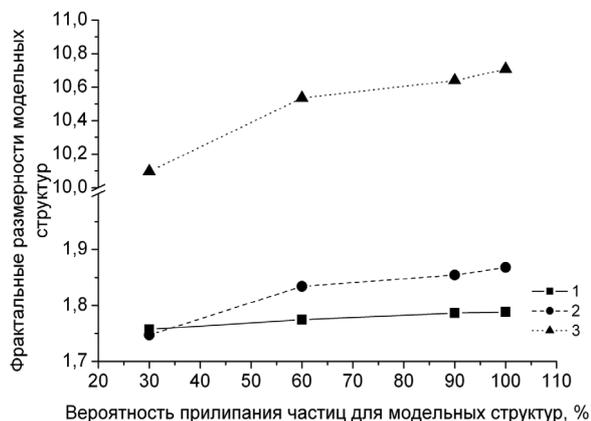


Рис. 3. Зависимость фрактальной (Хаусдорфовой) размерности от вероятности присоединения частиц. Объемная концентрация свободных частиц составляет 30%. 1 – фрактальная размерность модельных агрегатов; 2 – фрактальная размерность границы модельных агрегатов; 3 – параметр D_{1b} для границ модельных агрегатов

Из графика видно, что характеристики границ агрегатов сильнее реагируют на вероятность прилипания частиц, чем фрактальная размерность самих агрегатов. Также было замечено, что с увеличением вероятности прилипания частиц фрактальные характеристики границ увеличиваются. Это означает, что происходит формирование более рыхлых агрегатов, а при уменьшении вероятности прилипания – более компактных. Можно полагать, что при невысокой вероятности прилипания частиц свободные частицы легче проникают к центру кластера и происходит его уплотнение. При увеличении вероятности прилипания начинает сказываться влияние ветвей кластера, что приводит к осаждению частиц на края кластера и препятствует их проникновению к центру агрегата.

В реальности технический углерод большей структурности также образует более рыхлые и разветвленные кластеры, чем технический углерод с меньшей структурностью [6].

При увеличении количества центров агрегации изменение фрактальной размерности модельных агрегатов и их границ практически не наблюдается. Значения параметра D_{1b} не реагирует на изменение количества центров агрегации. Это подтверждает график на рисунке 4.

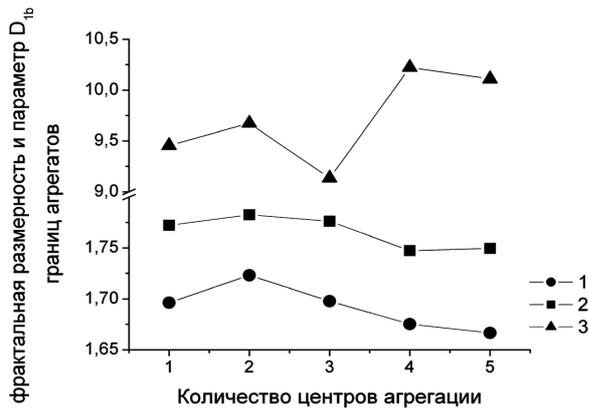


Рис. 4. Зависимость фрактальных размерностей и параметра D_{1b} от количества точек роста. Объемная концентрация 15%. 1 – фрактальная размерность агрегатов; 2 – фрактальная размерность границ агрегатов; 3 – параметр D_{1b} , вычисленный для границ агрегатов

Такое поведение параметров модельных структур можно объяснить тем, что при формировании фрактальных агрегатов их взаимное влияние очень мало.

При увеличении скорости перемещения свободных частиц образуются более компактные агрегаты, соответственно фрактальные размерности границ уменьшаются (рис. 5).

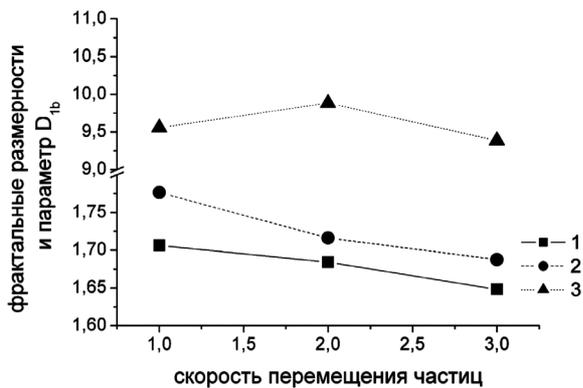


Рис. 5. Зависимость фрактальных размерностей и параметра D_{1b} от скорости перемещения свободных частиц при концентрации 15%. 1 – фрактальная размерность модельных агрегатов; 2 – фрактальная размерность границ агрегатов; 3 – параметр D_{1b} для границ модельных агрегатов

Это объясняется тем, что частицы становятся более подвижными, в их траекториях перемещения появляются более протяженные прямолинейные участки. Вследствие этого частицы легче проникают к центру агрегатов, что приводит к их уплотнению.

Таким образом, построенная модель диффузионно-ограниченной агрегации позволяет, регулируя параметры модели, формировать структуры, схожие по своим фрактальным свойствам с реальными агрегатами дисперсного наполнителя в полимерной матрице. Далее эта модель использована для анализа взаимосвязей «структура–свойства».

На рисунке 6 представлен график зависимости фрактальной размерности агрегатов от объемной концентрации частиц и вероятности прилипания.

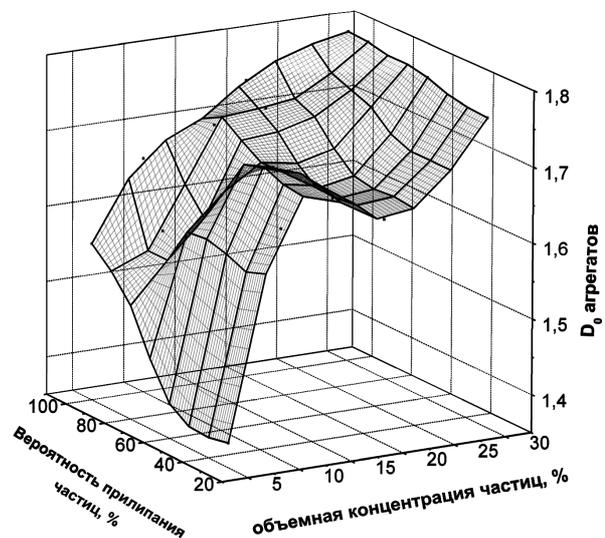


Рис. 6. Зависимость фрактальной размерности агрегатов от концентрации частиц и вероятности прилипания частиц для модельных структур

Из графика видно, что влияние концентрации преобладает над влиянием вероятности прилипания частиц. Также было замечено, что при увеличении концентрации фрактальная размерность агрегатов слабее реагирует на изменение вероятности прилипания частиц. При объемной концентрации, равной 30%, фрактальная размерность практически не реагирует на изменение вероятности прилипания. Этот эффект наблюдается и при исследовании реальных структур полимерных композитов. Он делает практически невозможным изучение структуры высоконаполненных полимеров с помощью прямых методов исследования. Для исследования таких структур нами предложено определять параметры не самих агрегатов, а их границ. Одним из таких параметров границ был принят показатель D_{1b} , который вычисляется для границ фрактальных агрегатов по разработанной ранее методике [10]. График зависимости этого параметра представлен на рисунке 7.

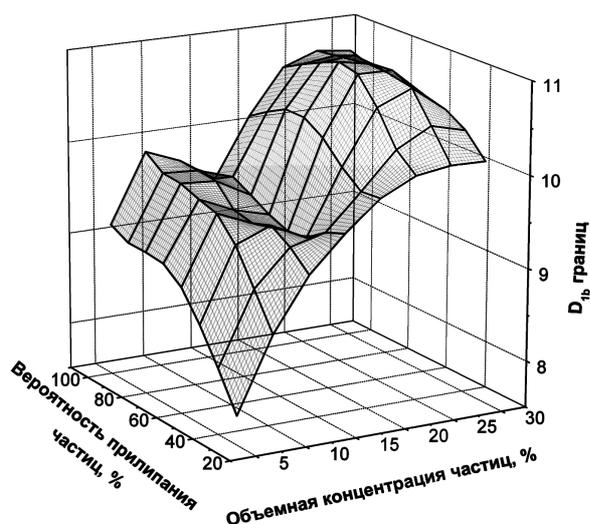


Рис. 7. Зависимость параметра D_{1b} для границ агрегатов от вероятности прилипания частиц и объемной концентрации наполнителя

Параметр D_{1b} является характеристикой хаотичности границ агрегатов. Он реагирует на изрезанность границ и их разветвленность. Для сравнения значения фрактальной размерности агрегатов и параметра D_{1b} границ при объемной концентрации частиц 30% сведены в таблицу.

Фрактальные размерности модельных агрегатов и параметр D_{1b} при объемной концентрации частиц 30%

Вероятность прилипания частиц, %	Фрактальная размерность D_0	D_{1b}
30	1,75761	10,097
60	1,7748	10,53499
90	1,78662	10,6394
100	1,78842	10,70781

Видно, что параметр D_{1b} различает даже незначительные изменения вероятности прилипания частиц в окрестности 100%.

Полученные результаты позволяют считать, что для исследования отдельных структурообразующих факторов целесообразно использовать разные параметры фрактальной структуры. Например, изменение концентрации дисперсных частиц лучше всего характеризуется фрактальной размерностью агрегатов, а вероятность прилипания частиц лучше видна на характеристике границ фрактальных агрегатов.

Таким образом, разработанная модель формирования агрегатов дисперсного наполнителя в расплаве полимерной матрицы дает возможность определить влияние различных факторов на структуру агрегатов. С помощью модельных агрегатов также можно выбрать метод обработки изображений реальных структур, который будет наиболее информативным в данном конкретном случае.

Библиографический список

1. Witten, T.A. Diffusion-limited aggregation as a kinetical critical phenomena / T.A. Witten, L.M. Sander // Phys. Rev. Lett. – 1981. – V. 47, №19.
2. Niemeyer, L. Fractal dimension of dielectric breakdown / L. Niemeyer, L. Pietronero, H.J. Wiesman // Phys. Rev. Lett. – 1984 – V. 52, №13.
3. Meakin, P. A simple two-dimensional model for crack propagation / P. Meakin, G. Li, L.M. Sander, E. Louis, F. Guinca // J. Phys. A: Math. Gen. – 1989. – V. 22, №9.
4. Шамурина М.В., Ролдугин В.И., Прямова Т.Д., Высоккий В.В. // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56, №3.
5. Hanchett V.E., Geiss R.H. // IBM J. Res. Develop. – 1983. – Vol. 27, №4.
6. Гуль, В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. – М., 1984.
7. Олемской А. И., Флат А. Я. // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163, №12.
8. Жюльен Р. // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157, №2.
9. Смирнов Б.М. // Успехи физических наук. – Т. 149, №2.
10. Бортников А.Ю., Минакова Н.Н. // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309, №6.