

УДК 541.64

Моделирование топологии макроструктуры полимеров при агломерированном наполнителе

Н.Н. Минакова, М.Ю. Шаталов

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Modeling of Polymers Macrostructure Topology with an Agglomerated Filler

N.N. Minakova, M.Yu. Shatalov

Altai State University (Barnaul, Russia)

Показано, что при решении проблемы конструирования резистивных полимерных композиционных материалов с заданными свойствами важная роль отводится моделированию топологии макроструктуры таких материалов.

Предложены и реализованы подходы к моделированию топологии макроструктуры полимеров при агломерированном наполнителе, позволяющему обеспечить соблюдение физических принципов образования структуры; идентифицировать связь вида проводящей сетки с исходными параметрами основных компонентов.

Вклад материала матрицы в формирование пространственной сетки наполнителя, связанный с эффектом агломерирования, моделируется подбором статистических характеристик формирования частиц в соответствии с заданным законом распределения и изменением плотности упаковки скоплений частиц, распределяемых в различном по объему пространстве.

Апробация полученных результатов показала, что в рамках предложенного моделирования топологии макроструктуры можно оценивать эффективность регулирования состояния ориентированных структур в условиях постоянной концентрации электропроводящего наполнителя за счет возможностей целенаправленного изменения эффекта агломерирования, что важно для конструирования материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: топология, макроструктура, агломерированный наполнитель, объемное электрическое сопротивление.

This paper demonstrates the importance of macrostructure topology modeling in a design of resistive polymer composite materials with predetermined properties. New approaches to macrostructure topology modeling of a polymer with an agglomerated filler are proposed and implemented. The techniques provide full compliance with physical principles of structure formation. Also, it is possible to identify the relationship between the type of conductive mesh and initial parameters of major components.

The contribution of matrix material in a creation of a filler spatial grid under the agglomeration effect is modeled with selection of statistical parameters of particle formation in accordance with a predetermined distribution law and packing density variation of particle clusters distributed in various volumes.

Practical implementation of the obtained results demonstrates the capabilities of the proposed modeling to evaluate the control effectiveness of oriented structures under conductive filler constant concentration through targeted changes of the agglomeration effect. It is very important for the design of high-performance materials.

Key words: topology, macrostructure, agglomerated filler, volume electrical resistance.

DOI 10.14258/izvasu(2014)1.2-34

Резистивные полимерные композиционные материалы применяются для решения самых разнообразных задач: в качестве резисторов, нагревателей, заземляющих устройств и т.д. Это обуславливает разнообразный

спектр требований, обеспечение которых во многом зависит от вклада электропроводящего наполнителя.

Выявление вклада электропроводящего наполнителя в формирование свойств композиционного

материала с необходимыми характеристиками на стадии проектирования рецептуры во многом определяется созданием теоретических и методических основ структурного анализа. В этом аспекте работы ведутся по многим направлениям, в том числе совершенствуется модельное описание макроструктуры в части его максимального приближения к реальной.

По имеющимся модельным представлениям многокомпонентный материал рассматривается как однородный с усредненными эффективными характеристиками. Формулы описывают проводимость четко зафиксированных структур гетерогенных сред (замкнутые включения, взаимопроникающие компоненты). Практически не учитывается эффект агломерирования наполнителя, не используется аппарат случайных процессов.

Поставлена задача моделирования топологии макроструктуры с учетом эффекта агломерирования наполнителя. В этой связи представляется рациональным принцип имитационного моделирования с использованием эвристического метода для моделирования зафиксированного технологическим процессом взаимного расположения основных компонентов системы и эволюции конфигурации в зависимости от определяющих факторов с доказательством адекватности модельной макроструктуры верификационным путем.

Результаты экспериментальных исследований показывают, что макроструктура наполненных техническим углеродом полимеров формируется в результате реализации следующих структурообразующих процессов [1]:

- агломерирование технического углерода, характеризующееся широким диапазоном распределения его частиц по размерам в объеме матрицы;

- случайное распределение электропроводящих частиц в матрице, заложенное самим ходом технологического процесса (при этом определенная часть частиц электропроводящего наполнителя разделяется тонкими прослойками матрицы с параметрами, определяемыми видом исходных компонентов и характером технологического процесса);

- физико-химические процессы наполнения полимеров, характер которых отличается для аморфных и кристаллизующихся полимеров из-за доступности для распределения наполнителя различных объемов даже при условии одинаковой концентрации;

- статистическое распределение параметров, задаваемое неоднородностью структуры, которые в существенной степени определяют свойства изделия;

- видоизменение процесса агломерирования технического углерода, увеличение статистического беспорядка в его распределении по элементарным объемам, определяемые не только характером технологического процесса, но и природой полимера, предоставляющего наполнителю для распределения тот или иной объем.

Для построения модели структуры используется соотношение проводящего и связующего компонентов с описанием их характеристик. Выбор размера фрагмента модельной структуры осуществлен из условия локальной представительности. Построение модельной структуры базируется на следующих положениях [1, 2]:

1. Матрица представляет собой единое поле, доступное внедрению электропроводящего наполнителя, либо имеет распределенные по всему объему области, в которые электропроводящий наполнитель не в состоянии попасть вследствие кристаллической или другой неоднородной структуры.

2. Дисперсный наполнитель может существовать в широком спектре структур: отдельные частицы; структуры усложненного типа за счет перегруппировки в агломераты, условно разделенные при моделировании на «первичную — вторичную структуру»; ансамбль в виде совокупности агломератов различного размера и отдельных частиц. Первичная структура существует как неделимое скопление частиц, вторичная — как делимое скопление частиц. При образовании сквозных путей проводимости частицы первичной и вторичной структуры играют одинаковую роль.

3. В процессе смешения происходит стохастическое образование сквозных каналов и статистически случайное деление частиц во вторичных структурах.

Электропроводность в системе существует не только при непосредственном контактировании дисперсных частиц, но и при контактировании через зазор определенного размера. В качестве критерия выделения электропроводящего кластера с прослойками матрицы приняты геометрические размеры зазора, согласованные с реализуемыми в рассматриваемых материалах механизмами электропроводности.

При разработке алгоритма распределения электропроводящего наполнителя в матрице использованы [2, 3]:

- теория случайных блужданий без самопересечений по алгоритму, так как она вытекает из скейлингового подхода в физике полимеров;

- теория оккупирующей перколяции с моделированием канонического ансамбля по методу Монте-Карло по алгоритму;

- теория перколяции с привлечением модели Эдена.

В основу построения модельной структуры положены следующие принципы: схожесть морфологии и геометрии макроструктуры реального и модельного срезов; соответствие характера зависимостей сопротивления реального материала и модели от структурных факторов при статистическом характере формирования свойств, присущем реальным системам.

По модельной структуре определяется величина удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v). При выборе алгоритма его расчета

учитывалось следующее. Поскольку для определения ρ_v резистивных композитов не существует адекватных математических формул расчета, данная задача решалась алгоритмически. Условная модельная величина ρ_v определяется по числу сквозных каналов и величинам диэлектрических зазоров в них. Было разработано несколько алгоритмов выделения сквозных каналов проводимости и нахождения ρ_v по ним [2]. Расчет ρ_v осуществлялся способами «параллельного спуска»; отслеживания вертикально-горизонтальных каналов; методом «проводки по ближайшим точкам»; временных задержек, поставленных в соответствие с общеизвестными представлениями о последовательно-параллельном соединении и их связи с величиной сопротивления и т.д.

Полученная таким образом модельная условная величина ρ_v отличается от реальной, однако позволяет оценить вклад основных компонентов в электропроводность резистивного композита и провести сравнительный анализ моделируемых материалов.

Предусмотрена возможность настройки условных значений на структуру и величину ρ_v конкретного материала по специально разработанной методике [4]. Обработка такой модельной структуры включает также следующее:

- расчет числа сквозных каналов проводимости с целью получения представлений о густоте электропроводящей сетки;
- график распределения диэлектрических зазоров в макроструктуре с указанием количества частиц, контактирующих через зазоры определенного размера;
- гистограмму каналов омической проводимости с плавающим курсором, указывающим число каналов определенного размера;
- гистограмму диэлектрических зазоров в определенной цепочке;
- число диэлектрических зазоров в цепочке максимальной и минимальной длины.

Изменение параметров системы, формирование и расчет новой структуры возможны на любой стадии, что позволяет исследовать их влияние на структурообразование. При каждом шаге входных параметров сброс структуры и расчеты по ней заложены не менее пяти раз с последующим усреднением, благодаря чему учитывался стохастический характер исследуемого явления и процесса.

Результаты исследований сопоставлялись с собственными экспериментальными данными и с результатами других авторов. Адекватность установлена по ряду признаков. На рисунке 1 приведены экспериментальные и расчетные зависимости величины ρ_v композиционного материала и разброса его значений в партии изделий от концентрации электропроводящего компонента для саженанополненных каучуков. Расчетные зависимости получены с помощью разработанного алгоритма «проводки сквозно-

го канала» путем настройки на реальное ρ_v с помощью алгоритма пересчета условного значения [3]. Как видим, максимальная величина несоответствия расчетных и экспериментальных значений не превышает 8%, что для многокомпонентных систем является вполне приемлемым.

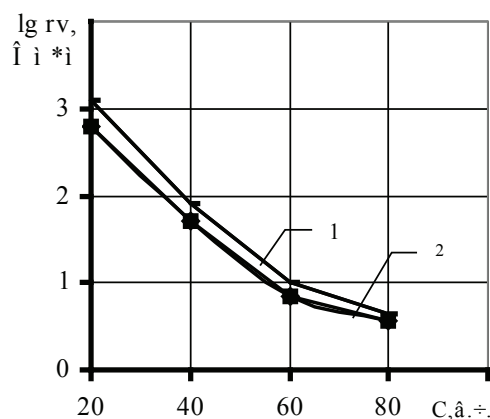


Рис. 1. Зависимость удельного объемного сопротивления от концентрации электропроводящего компонента. БК-2045, П-234: 1 — эксперимент; 2 — расчет

Полученные в результате расчетов по структурной модели зависимости разброса диэлектрических зазоров от концентрации электропроводящего компонента при различных размерах электропроводящих частиц также соответствуют известным закономерностям, вытекающим из физикохимии полимеров [1]. Нормальность закона распределения величины ρ_v подтверждена для партии модельных значений по критерию Пирсона с уровнем надежности не ниже 0,95.

Модельная структура позволяет учитывать морфологию системы так же, как теории протекания, эффективной среды, обобщенной проводимости. Вместе с тем она обладает преимуществом — позволяет учесть широкий спектр статистических законов характера формирования свойств, характерных для реальных систем.

Апробирован второй вариант моделирования топологии макроструктуры — вклад материала матрицы в формирование пространственной сетки наполнителя осуществлялось изменением плотности упаковки скоплений частиц, распределяемых в различном по объему пространстве. При задании пространства, выделяемого для заполнения проводящим наполнителем, использована детерминированно-стохастическая аналитическая модель распределения наполнителя по объему матрицы [5].

В структурной модели исходными рецептурными параметрами дисперсного наполнителя используется степень объемного наполнения, размер моночастиц,

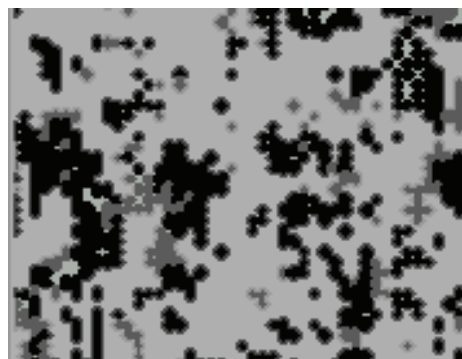
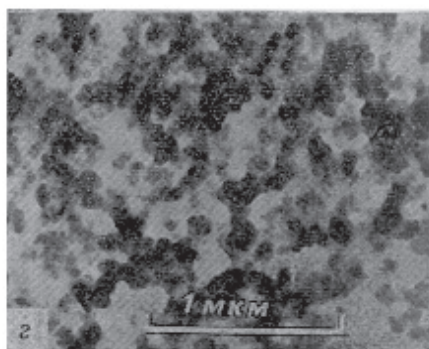
исходного агломерата, доля отслоившихся от агломерата частиц. Эффект агломерации-деагломерации на наполнителя учитывался изменением по случайному закону величины коэффициента отслоения (ζ), определяемого в виде отношения количества отслоившихся частиц к общему числу частиц в агломерате.

Критерий выделения сквозных кластеров и алгоритм расчета сопротивления соответствует принятым в предыдущей имитационной модели. Исходные данные при моделировании: диаметр $D_{\text{ц}}$ и высота H изделия (цилиндра), концентрация проводящего компонента C , средний диаметр его частиц d и агломератов D (при наличии), объемное сопротивление матрицы ρ , коэффициент отслоения частиц от агломерата ζ , коэффициент упаковки частиц в агломератах v , предельная величина зазора между частицами, который может считаться электропроводящим δ .

Выходные характеристики приняты такими же, как и в предыдущей модели: модельное сопротив-

ление многокомпонентного материала в условных единицах; гистограмма распределения зазоров между частицами в проводящих цепях по размерам и т.д. Для сравнительных оценок в некоторых случаях использован коэффициент $K_{\text{н}}$, определяемый как доля в исходной объемной концентрации проводящего компонента, участвующего в образовании сквозных путей проводимости. Модельное сопротивление между двумя соседними частицами учитывается величиной зазора и удельным объемным сопротивлением связующей матрицы; сопротивление проводящего компонента не учитывается, так как оно много меньше сопротивления матрицы.

Результаты сравнения позволяют отметить удовлетворительное совпадение полученных данных с результатами экспериментальных оценок. Корректность моделирования подтверждается также сходством срезов макроструктуры, подтвержденным характеристикой энтропии текстурного признака (рис. 2).



БК-2055, ПМ-234 при $v=49$

Микрофотографии срезов макроструктур взяты из [6]

Рис. 2. Сравнение реальных и компьютерных плоских срезов

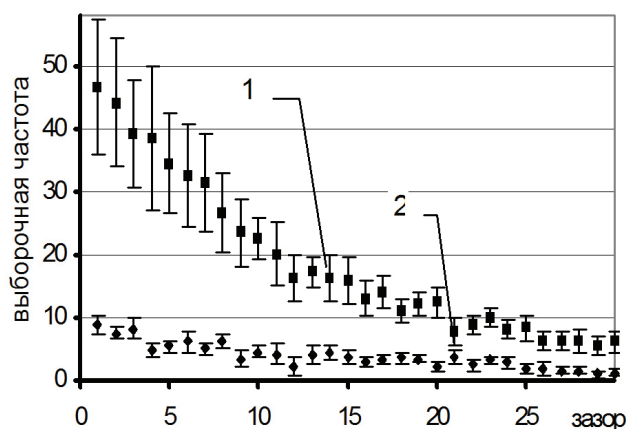


Рис. 3. Зависимость гистограммы зазоров между проводящими частицами от коэффициента упаковки их в агломераты: $d = 25$ нм, $D = 200$ нм, $\zeta = 20\text{--}25\%$, $C = 30\%$; 1 — $v = 0,52$; 2 — $v = 0,78$

На рисунке 3 приведена зависимость гистограммы зазоров между проводящими частицами от коэффициента упаковки их в агломераты. Корректность моделирования эффекта влияния полимера на геометрию макроструктуры многокомпонентного материала изменяемым коэффициентом упаковки частиц в агломераты подтверждается удовлетворительным значением коэффициента корреляции ($R^2 = 0,87$) между случайными выборками величин r_v , полученными для кристаллических и аморфных каучуков, и объемных модельных сопротивлений при выбранных коэффициентах упаковки.

Адекватность модельных данных для представленных вариантов моделирования материала матрицы подтверждена качественным совпадением модельных и экспериментальных зависимостей «состав — структура — свойство»:

- идентичным экспериментальному характером зависимости модельного сопротивления от концентрации — при увеличении концентрации проводящего наполнителя значение модельного сопротивления уменьшается;

- снижением модельного сопротивления при использовании в материале высокодисперсного наполнителя;

- ухудшением воспроизводимости модельного сопротивления и величин зазоров по размерам при серийных испытаниях в случае снижения концентрации наполнителя;

- наличием корреляции между характеристиками модельных зазоров и зависимостями размеров диэлектрических зазоров от диаметра частицы проводящего компонента, полученными по хорошо апробированным расчетным моделям. Так, сопоставление математического ожидания величин модельных зазоров с расчетными значениями по модели [5] при различных концентрациях проводящего компонента и размерах его частиц позволило получить коэффициент корреляции в пределах 0,79–0,86;

- получением при моделировании различных ступеней эффекта структурности результатов по изменению величины сопротивления и его разброса, идентичных экспериментальным закономерностям для материалов с техническим углеродом марок П-514, П-234, П-366Э, различающихся уровнем структурности;

- увеличением размера зазоров и их разброса при повышении объемного сопротивления материала, что на основании положений [5] коррелирует с широко известным экспериментальным фактом — ухудшением стабильности высокоомного материала в области повышенных температур.

Таким образом, предложенные подходы к моделированию топологии макроструктуры применимы для полимеров при изменении исходных морфологических характеристик электропроводящего наполнителя от отдельных частиц различной дисперсности до агломерированных частиц при любой их комбинации и размерах.

Библиографический список

1. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. — М., 1991.
2. Minakova N., Ushakov V., Skvirskaya I. Filled Elastomers for High-Voltage Resistors /43 Internationales Wissenschaftliches Kolloquium 21. — 24.-9.1998. Technische universitaet Ilmenau Thuringen.
3. П. Де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров / под ред. И.М. Лифшица. — М., 1982.
4. Минакова Н.Н. Расчетные модели прогноза свойств и анализа проводимости структурно-неоднородных ком-

позиционных материалов // Электротехника. — 2000. — №9.

5. Minakova N.N., Ushakov V.Ya. Stochastic and Deterministic Modeling of Spatially Oriented Structures in Dispersion-Filled Polymers // Polymer Science, Ser. A. — 2000. — Vol. 42, №9.

6. Щуплецов В.Г., Орехов С.В., Кулезнев В.Н. Исследование распределения сажи в полимерах методом электронной микроскопии // Высокомолек. соед. Сер. А. — 1981. — Т. XXIII, №6.