

УДК 678.5 : 691.175

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

СТРУКТУРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННЫХ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

При создании дисперсно наполненных ПКМ существует два принципиально различных способа подбора гранулометрического состава плотных многокомпонентных систем: с прерывистым и непрерывистым гранулометрическим составом [1]. Экономическим целесообразным является подбор составов с использованием прерывистой гранулометрии. В практике материаловедения принято рассматривать [1–4] три случая упаковки частиц наполнителя сферической формы в единице объема: ромбоэдрическая упаковка (коэффициент заполнения объема 0,7405), кубическая упаковка (0,5236) и статистическая упаковка частиц наполнителя (коэффициент – 0,637).

Представляло интерес исследовать влияние характера упаковки дисперсных частиц (наполнителя) на структурно-топологические параметры фурано-эпоксидных полимеров, наполненных кварцевым песком и кварцевой мукой.

Дисперсно-неупорядоченные статистически (случайно) упакованные системы являются одним из основных типов при формировании ПКМ. На практике гранулометрический состав дисперсной фазы имеет существенный разброс по размерам.

Сферические частицы наполнителя диаметром D_o заполняют исходный объем композита $V_o = 1$ (в относительных единицах объема) с плотностью упаковки $v_o = 0,637$, которая соответствует статистически неупорядоченной упаковке частиц. Параметр v_o характеризует относительное содержание сфер в объеме V_o и равен:

$$v_o = \frac{N_o \cdot \pi \cdot D_o^3}{6 \cdot V_o},$$

где N_o – число частиц наполнителя в объеме V_o .

Оставшийся свободный объем, составляющий в относительных единицах объема $(1 - 0,637)$, заполняют сферы диаметром $D_1 = 0,1547 D_o$ (случай, когда в свободном пространстве между тремя плотно сомкнутыми сферами D_o размещается касающаяся их сфера D_1) с плотностью упаковки 0,637. Сферические частицы наполнителя диаметром D_1 занимают относительный объем $v_1 = 0,637 (1 - 0,637) = 0,231$. Концентрация частиц наполнителя диаметром D_1 составляет:

$$N_1 = \frac{6 \cdot v_1}{\pi \cdot D_1^3}.$$

Общий занятый частицами наполнителя объем составляет $0,637 + 0,231 = 0,868$. Оставшийся объем $(1 - 0,868)$ заполняется сферами диаметра $D_2 = 0,1547 D_1 = 0,1547^2 D_o$ с плотностью упаковки 0,637, которые заполняют объем $v_2 = (1 - 0,868) 0,637 = 0,084$. Количество частиц наполнителя диаметром D_2 можно оценить по формуле:

$$N_2 = \frac{6 \cdot v_2}{\pi \cdot D_2^3}.$$

Дальнейшее заполнение оставшегося объема частицами D_3, D_4 и т.д. осуществляется в рамках определенной закономерности, которая выражается в автомодельности заполнения оставшихся пустых объемов (подмножеств низшего уровня иерархии).

На рис. 1 представлены последовательные этапы заполнения начального объема частицами наполнителя различных фракций.

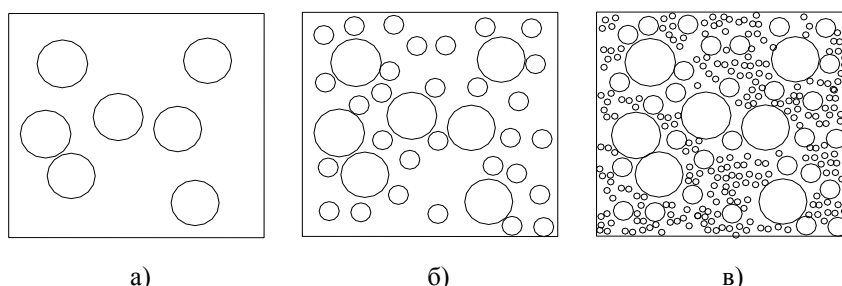


Рисунок 1 – Схема заполнения объема композита полифракционным наполнителем:
а) фракция D_0 ; б) смесь фракций D_0+D_1 ; в) смесь фракций $D_0+D_1+D_2$

Автомодельное отношение для частиц соседних подмножеств составляет $z = D_n/D_{n-1}$. В свою очередь, отношение заполняющих соседние подмножества сфер равно $p = N_n/N_{n-1} = v_n/v_{n-1} \cdot z^3$, при условии, что $n \gg 1$.

Фрактальная размерность рассматриваемых систем d_m (размерность Хаусдорфа-Безиковича) можно определить по формуле $d_m = \ln p / \ln(1/z)$.

В табл. 1–4 приведены параметры, характеризующие рациональный подбор фракций наполнителя (кварцевые песок и мука), при формировании структуры фурано-эпоксидных композитов при различных типах упаковки.

Дробное значение размерности d_m характеризует фрактальный характер композиционной системы при упаковке полидисперсных частиц наполнителя. Так как $3 > d > 2$, то свойства полимерного композита с фрактальной структурой в значительной мере определяются шероховатостью поверхности частиц наполнителя. В целом структура композита представляет собой пространственное образование с размерностью 3. Фрактальность системы проявляется в некоторой степени больше при статистической упаковке частиц наполнителя ($d_m = 2,47$), чем в случае ромбоэдрической и кубической упаковки (d_m соответственно 2,62 и 2,61).

При статистической упаковке частиц наполнителя при определенной концентрации N_c в композите формируется каркас, в которой частицы чередуются с пленочной фазой матрицы или находятся в контакте между собой, т.е. возникает смешанный перекрывающийся кластер из касающихся (D) и перекрывающихся (D_t) сфер [1].

Минимальную критическую концентрацию частиц наполнителя N_c в объеме композита, необходимую для формирования первичного каркаса, можно оценить из формулы: $N_c = 0,96/(\pi \cdot D^3)$, а диаметр D_t – из зависимости $D_t = (1,28 \pm 0,01) \cdot D$. Средний оптимальный размер пленочной структуры фурано-эпоксидной матрицы (h_o), необходимый для формирования первичного каркаса в композите можно оценить из соотношения: $h_o = (0,14 \pm 0,01) \cdot D$. Расстояние между частицами наполнителя h в объеме фурано-эпоксидного композита при различной решетчатой упаковке (статистическая, ромбоэдрическая, кубическая) определяется размером частиц D , объемным содержанием v , плотностью упаковки η :

$$h = D \cdot [(\eta/v)^{1/3} - 1],$$

а диаметр перекрывающихся сфер D_i можно оценить, исходя из зависимости:
 $D_i = D \cdot (\eta/\nu)^{1/3}$ [1].

Таблица 1 – Параметры гранулометрического состава смесей

Наименование параметра	Значение параметра при D_o (мм)				
	1	2	3	5	10
Статистическая упаковка частиц наполнителя					
$D_1=D_o 0,1547^1$, мм	0,155	0,310	0,465	0,775	1,547
$D_2=D_o 0,1547^2$, мм	0,024	0,048	0,072	0,120	0,240
$D_3=D_o 0,1547^3$, мм	0,004	0,008	0,012	0,020	0,037
$D_4=D_o 0,1547^4$, мм	0,001	0,001	0,002	0,003	0,006
$N_o, 10^3, м^{-3}$	1217	152,1	45,08	9,437	1,217
$N_1, 10^3, м^{-3}$	441,4	55,17	16,35	3,531	0,441
$N_2, 10^3, м^{-3}$	160,5	20,06	5,945	1,284	0,160
$N_3, 10^3, м^{-3}$	58,47	7,309	2,165	0,468	0,058
$N_4, 10^3, м^{-3}$	21,21	2,651	0,785	0,170	0,021
Ромбоэдрическая упаковка частиц наполнителя					
$D_1=D_o 0,225^1$, мм	0,225	0,450	0,675	1,125	2,250
$D_2=D_o 0,225^2$, мм	0,051	0,102	0,152	0,253	0,506
$D_3=D_o 0,225^3$, мм	0,011	0,022	0,034	0,056	0,114
$D_4=D_o 0,225^4$, мм	0,003	0,006	0,008	0,013	0,026
$N_o, 10^3, м^{-3}$	1000	125,1	37,05	8,004	1,000
$N_1, 10^3, м^{-3}$	476,5	59,57	17,65	3,812	0,476
$N_2, 10^3, м^{-3}$	227,2	28,40	8,414	1,817	0,227
$N_3, 10^3, м^{-3}$	108,1	13,52	4,005	0,865	0,108
$N_4, 10^3, м^{-3}$	57,71	7,213	2,137	0,417	0,058
Кубическая упаковка частиц наполнителя					
$D_1=D_o 0,414^1$, мм	0,414	0,828	1,242	2,070	4,140
$D_2=D_o 0,414^2$, мм	0,171	0,343	0,514	0,857	1,714
$D_3=D_o 0,414^3$, мм	0,071	0,142	0,213	0,355	0,710
$D_4=D_o 0,414^4$, мм	0,029	0,060	0,088	0,147	0,294
$N_o, 10^3, м^{-3}$	1415	176,9	52,41	11,32	1,415
$N_1, 10^3, м^{-3}$	366,5	45,81	13,57	2,932	0,366
$N_2, 10^3, м^{-3}$	96,31	12,04	3,567	0,770	0,096
$N_3, 10^3, м^{-3}$	24,84	3,105	0,920	0,199	0,025
$N_4, 10^3, м^{-3}$	6,497	0,812	0,241	0,052	0,006

Таблица 2 – Объем, занимаемый фракциями и пустотность системы

Вид упаковки частиц наполнителя	Параметры структуры с фракциями				
	D_o	D_1	D_2	D_3	D_4
Статистическая	<u>0,637</u>	<u>0,231</u>	<u>0,084</u>	<u>0,0306</u>	<u>0,0111</u>
	0,363	0,132	0,048	0,0174	0,0063
Ромбоэдрическая	<u>0,5236</u>	<u>0,2494</u>	<u>0,1189</u>	<u>0,0566</u>	<u>0,0302</u>
	0,4764	0,2270	0,1081	0,0515	0,0213
Кубическая	<u>0,7405</u>	<u>0,1918</u>	<u>0,0501</u>	<u>0,0130</u>	<u>0,0034</u>
	0,2591	0,0677	0,0176	0,0046	0,0012

Примечание: числитель – объем, занимаемый фракцией D_i (v_i); знаменатель – оставшийся свободный объем. Параметры выражены в относительных единицах объема.

Таблица 3 – Параметры фрактальной структуры сформированной дисперсной фазы

Вид упаковки частиц наполнителя	z	p	d_m
Статистическая	0,1547	≈ 100	2,47
Ромбоэдрическая	0,225	≈ 50	2,62
Кубическая	0,414	≈ 10	2,61

Таблица 4 – Структурно-топологические параметры анализируемых композитов

Наименование параметра	Значение параметра при D (мкм)							
	1	10	20	50	100	200	500	1000
D_t , мкм	1,28	12,8	25,6	64	128	256	640	1280
h_o , мкм	0,14	1,4	2,8	7	14	28	70	140

Минимальная критическая концентрация N_c в анализируемом диапазоне содержания дисперсного наполнителя (1 – 1000 мкм) составляет $0,30573 \cdot 10^{18} - 0,30573 \cdot 10^9 \text{ м}^{-3}$.

Для монодисперсного (монофракционного) наполнителя максимально возможная плотность упаковки равна $\eta = 0,7405$ (соответствует кубической гранецентрированной решетке), для полидисперсного наполнителя со статистической упаковкой – $\eta = 0,868$. Это соответствует плотности упаковки частиц диаметром D_o и D_l (табл. 2). Доля оставшегося незаполненного объема 0,132 меньше порога протекания по касающимся сферам – 0,16 [2] и фракция наполнителя с диаметром частиц D_2 не имеет непрерывной связности в композите, т.е. не образует бесконечного кластера.

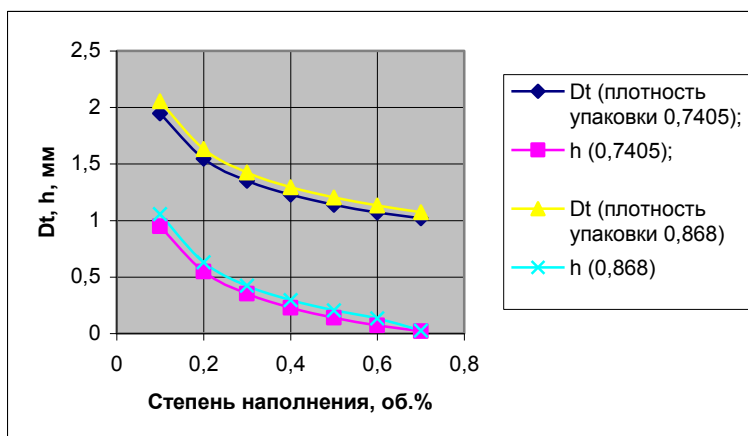


Рисунок 2 – Зависимость диаметра перекрывающихся сфер D_t и средней толщины полимерной пленки h от степени заполнения

При практическом использовании полученных результатов следует учитывать фактическую анизометрию и шероховатость частиц наполнителя, что в определенной мере требует корректировки фракционного состава с целью получения максимально плотной упаковки.

При топологическом анализе структуры полимерных композитов в рамках теории перколяции (протекание по касающимся и перекрывающимся сферам) можно оце-

нить необходимое количество дисперсной фазы (наполнителя) в объеме композиционной системы.

В случае топологического анализа структуры фурано-эпоксидных композитов в изделиях, когда его толщина существенно меньше других геометрических параметров (например, защитные покрытия на поверхности стальных и бетонных конструкций), целесообразно использовать плоские решетки, в остальных случаях – объемные. При упорядоченной упаковке частиц в объеме можно выделить следующие типы объемных решеток: простая кубическая, объемноцентрированная кубическая, гранецентрированная кубическая; при упаковке частиц на плоскости – треугольная, квадратная и шестиугольная решетки [5].

Для решения задач перколяции на плоскости и в объеме применимы следующие эмпирические формулы [5]:

– плоская решетка: $Z \cdot X_{cv} \approx 2$; $f \cdot X_y \approx 0,5$;

– объемная решетка: $Z \cdot X_{cv} \approx 1,5$; $f \cdot X_y \approx 0,16$,

где Z – координационное число; X_{cv} и X_y – пороги перколяции соответственно по узлам и связям; f – коэффициент заполнения.

Учитывая, что в реальных условиях наполнения фурано-эпоксидных полимеров при упаковке дисперсной фазы (кварцевого песка и кварцевой муки) в той или иной мере проявляются все типы решеток, целесообразно ввести усредненные параметры Z и f (среднегеометрические величины):

$$Z_{пл} = \sqrt[3]{Z_m \cdot Z_k \cdot Z_u}; Z_{об} = \sqrt[3]{Z_{нк} \cdot Z_{ок} \cdot Z_{зк}}; f_{пл} = \sqrt[3]{f_m \cdot f_k \cdot f_u}; f_{об} = \sqrt[3]{f_{нк} \cdot f_{ок} \cdot f_{зк}},$$

где $Z_{пл}$, $Z_{об}$, $f_{пл}$, $f_{об}$ – среднегеометрические значения координационного числа и коэффициента заполнения для плоской и объемной решетки соответственно; $Z_m, Z_k, Z_u, f_m, f_k, f_u$ – значения координационного числа и коэффициента заполнения для треугольной, квадратной, шестиугольной плоской решетки соответственно; $Z_{нк}, Z_{ок}, Z_{зк}, f_{нк}, f_{ок}, f_{зк}$ – значения координационного числа и коэффициента заполнения для простой кубической, объемноцентрированной кубической, гранецентрированной кубической объемной решетки соответственно.

Значения порогов перколяции для различных типов решеток, характерных для упорядоченных упаковок частиц наполнителя в объеме, приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Структурно-топологические параметры композита в рамках теории перколяции

Тип решетки	X_{cv}	X_y	Z	f
Плоские решетки				
Треугольная	0,35	0,50	6	0,91
Квадратная	0,50	0,59	4	0,79
Шестиугольная	0,65	0,70	3	0,61
Объемные решетки				
Простая кубическая	0,25	0,31	6	0,52
Объемноцентрированная кубическая	0,18	0,25	8	0,68
Гранецентрированная кубическая	0,12	0,20	12	0,74

В табл. 6 представлены структурно-топологические параметры для наполненных композиционных систем для усредненного типа решетки

Таблица 6 – Структурно-топологические характеристики анализируемого композита

Решетка	X_{ce}	X_y	Z	f
Плоская решетка	0,48065	0,6581	4,1605	0,7597
Объемная решетка	0,18027	0,2502	8,3208	0,6395

Значения X_{ce} и X_y в первом приближении характеризует минимальное количество монофракционного наполнителя для формирования рациональной структуры фурано-эпоксидного полимерного композита. Очевидно, что порог перколяции монотонно уменьшается с увеличением размерности пространства (табл. 6).

Таким образом, в результате проведенного анализа определены оптимальные структурно-топологические характеристики структуры фурано-эпоксидных полимеров, наполненных кварцевой мукой и кварцевым песком, позволяющие формировать композиционные системы с регулируемым комплексом прочностных, технологических и эксплуатационных свойств.

Литература

1. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов / Под ред. В.И. Соломатова.– Липецк, НПО ОРИУС, 1994.– 151 с.
2. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова.– М.: Стройиздат, 1988.– 312 с.
3. Патуроев В.В. Полимербетоны.– М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
4. Кузмин В.И., Оболдуев А.Т. К вопросу оптимизации начального состава полимербетона // Известия вузов. Строительство. – 1994, № 5,6. – С. 40–44.
5. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка.– М.: Наука, 1982.– 176 с.

УДК 678.5 : 691.175

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

СТРУКТУРНО-ТОПОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ДИСПЕРСНО НАПОВНЕНИХ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ

В статті наведена оцінка структурно-топологічних параметрів дисперсно наповнених фурано-епоксидних композитів. Здійснено підбір фракційного складу дисперсного наповнювача для фурано-епоксидних композитів з різними схемами ущільнення дисперсної фази (статистичною, ромбоєдричною, кубічною).