

*МИРЭА - Российский технологический университет
Институт тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова*

**КАФЕДРА
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС
и ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ
(ХТПП и ПК)**



Бакалавриат (академический)

Направление подготовки:

18.03.01 «Химическая технология»

Профиль: «Технология и переработка полимеров»

Дисциплина:

Б1.В.ДВ.10.3 «Принципы создания полимерных композиционных материалов»

Лектор:

доктор технических наук, профессор

Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич

**Лекция 5. Построение структур,
обобщенные параметры,
классификация и расчет
составов ДНПКМ**

**доктор технических наук,
профессор
И. Д. Симонов-Емельянов**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПКМ

ПКМ – гетерогенные, гетерофазные монолитные материалы, полученные из 2-х и более компонентов, имеющие границу раздела фаз и непрерывную в объеме фазу-матрицу, обладающие новой структурой и технологическими и эксплуатационными свойствами

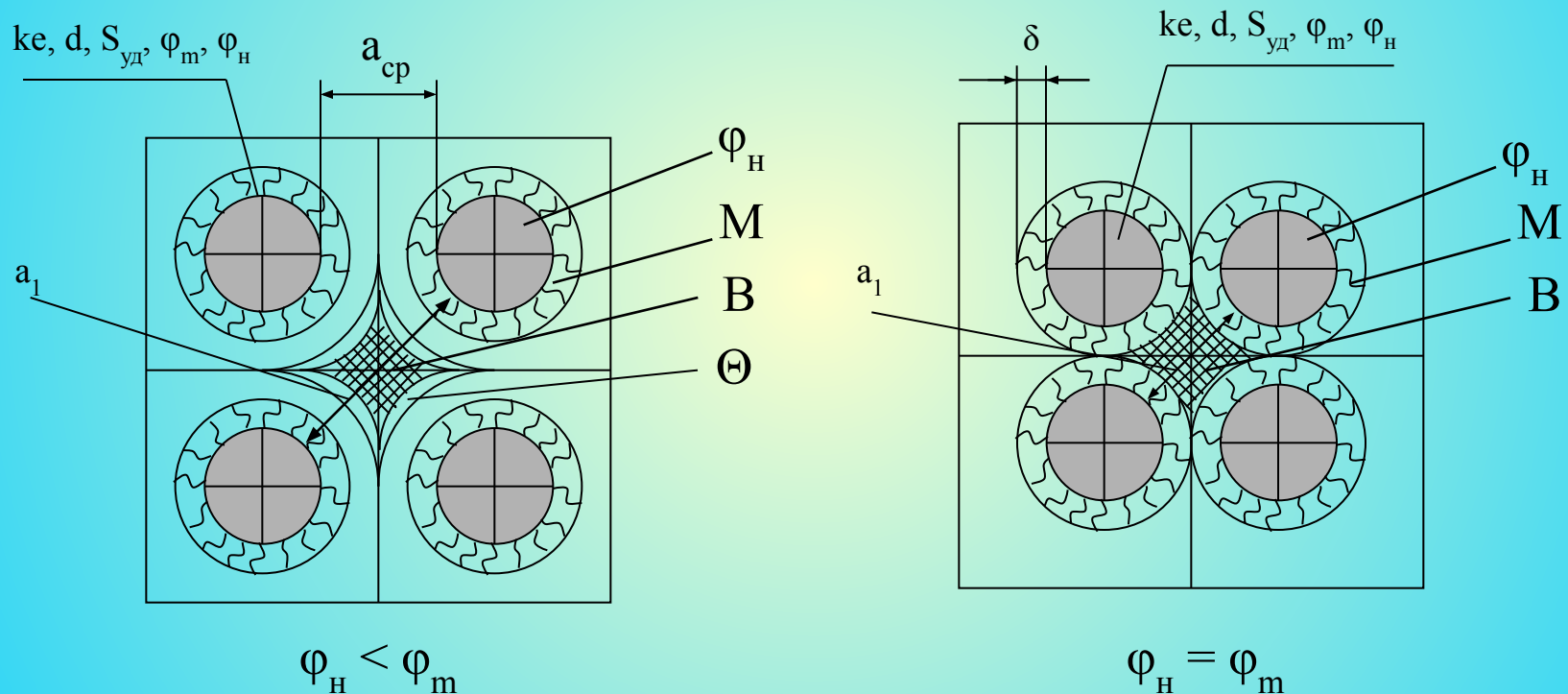
Модель структуры ДНПКМ

Модель структуры ДНПКМ включает рассмотрение:

- **геометрических параметров**, определяемых геометрией, размерами дисперсной фазы различных включений (наполнителей), их распределением и упаковкой в объеме полимерной матрицы;
- **физико-химических параметров**, которые зависят от взаимодействия на границе раздела, приводимых в молекулярный контакт исходных фаз и образования граничных (межфазных) слоев;
- **обобщенных параметров**, характеризующих структуру ДНПКМ и деление полимерного связующего (матрицы) на три функциональных элемента ($\varphi_{\text{п}} = \Theta + \mathbf{B} + \mathbf{M}$) при условии сохранения сплошности (монолитности) дисперсно-наполненного материала:
 - $\varphi_{\text{п}} + \varphi_{\text{н}} = 1$ или $\Theta + \mathbf{B} + \mathbf{M} + \varphi_{\text{н}} = 1$.

Модель структуры ДНПКМ в обобщенных параметрах

Обобщенные параметры структуры ДНПКМ - это параметры для расчета, которых используют несколько основных параметров



Θ — доля полимерной матрицы (связующего) для формирования прослоек между частицами;
 B — доля полимерной матрицы (связующего) для заполнения объема между частицами с прослойками;
 M — доля полимерной матрицы в граничном слое с толщиной δ ;
 a_{cp} — среднестатистическое расстояние между частицами или a_{cp} / d .

Основные характеристики наполнителей для создания ДНПКМ:

- форма частиц – коэффициент формы частиц – k_e ; $\eta_c = \eta_0(1 + k_e \varphi_n)$
- размер частиц – диаметр – d (или диаметр эквивалентной сферы – $d_{эс}$);
- короткие волокна – диаметр (d), длина (L) и критическая длина волокна ($L_{кр}$);
- распределение частиц по размерам (дифференциальная или интегральная кривые распределения частиц) – гранулометрический состав наполнителя;
- удельная поверхность наполнителя – $S_{уд}$ (общая – $S_{об}$, внутренняя – $S_{вн}$ и геометрическая – $S_{г}$); рН - поверхности
- пористость частиц наполнителя (суммарный объем пор – $V_{п}$, размер пор – r);
- упаковка частиц, максимальная доля наполнителя в ДНПКМ – φ_m ;
- плотность: истинная – $\rho_{и}$, кажущаяся – $\rho_{каж}$ и насыпная – $\rho_{нас}$;
- специальные характеристики, необходимые для получения требуемых свойств ДНПКМ

**Обобщенные параметры
дисперсно-наполненных
полимерных композиционных
материалов (ДНПКМ)**

Расчетные формулы для определения обобщенных параметров дисперсной структуры ДНПКМ

Обобщенные параметры структуры ДНПКМ - это параметры для расчета, которых используют несколько основных параметров

Основное условие монолитности ДНПКМ:

$$\varphi_n + \varphi_m = 1 \quad \text{и} \quad \varphi_n = \Theta + B + M$$

Обобщенные параметры структуры ДНПКМ:

• a_{cp} – среднестатистическое расстояние между частицами наполнителя:

$$a_{\text{cp}} = d [(\varphi_m / \varphi_n)^{1/3} - 1];$$

• - отношение $a_{\text{cp}} / d = [(\varphi_m / \varphi_n)^{1/3} - 1];$

• Θ – доля полимерной матрицы для формирования прослойки между частицами:

$$\Theta = [(\varphi_m - f^3 \varphi_n) / \varphi_m],$$

где: $f^3 = (1 + 2\delta/d)$ и δ - толщина граничного слоя;

• B – доля полимерной матрицы для заполнения объема между частицами:

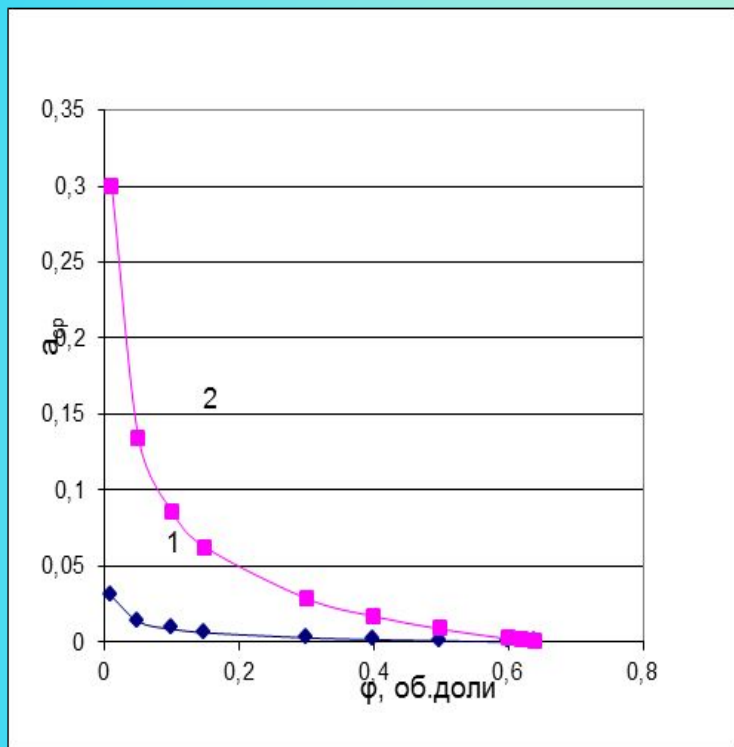
$$B = [(1 - \varphi_m) / \varphi_m] f^3 \varphi_n$$

• M – доля полимерной матрицы в граничном слое - $M = (f^3 - 1) \varphi_n$

Обобщенный параметр a_{cp} для ПКМ с разным размером частиц

а)

Наноккомпозит



б)

ПКМ фазовой структуры

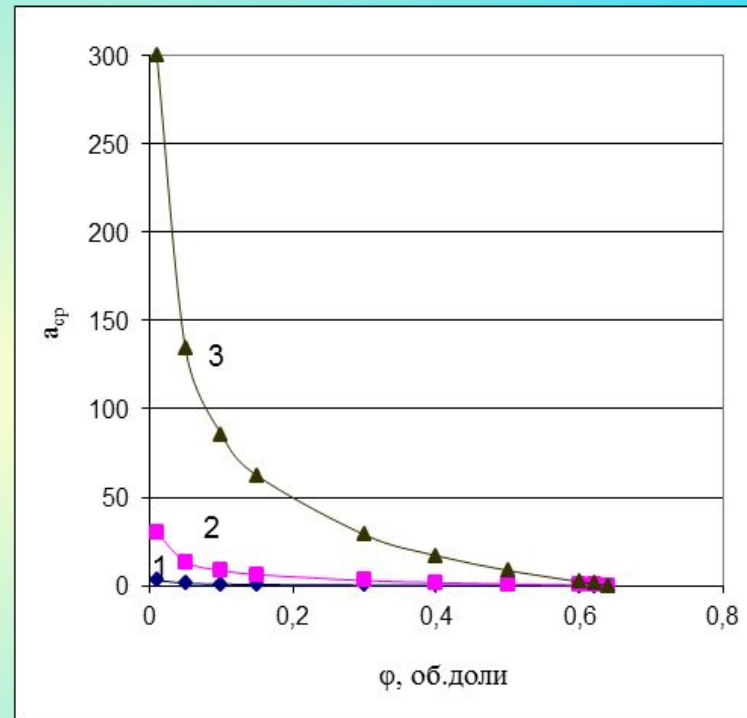
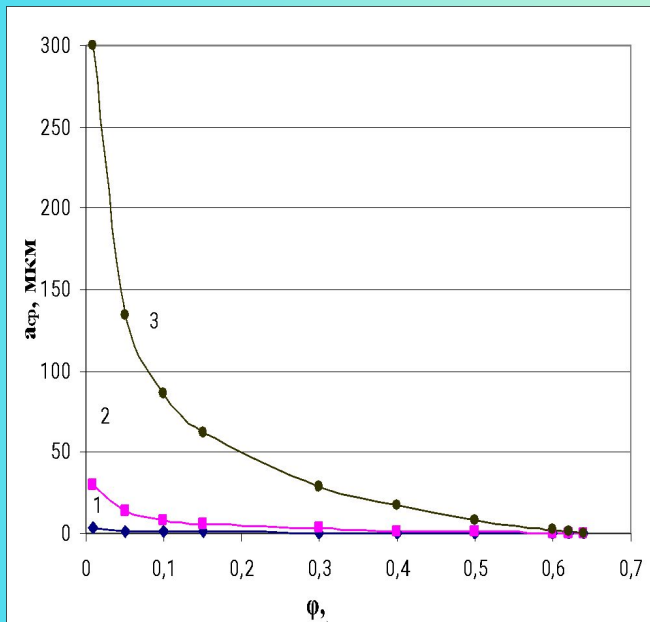


Рис. Зависимость a_{cp} в КМ при $\phi_{\max} = 0,64$ об. д от содержания наполнителя и разным диаметре частиц:

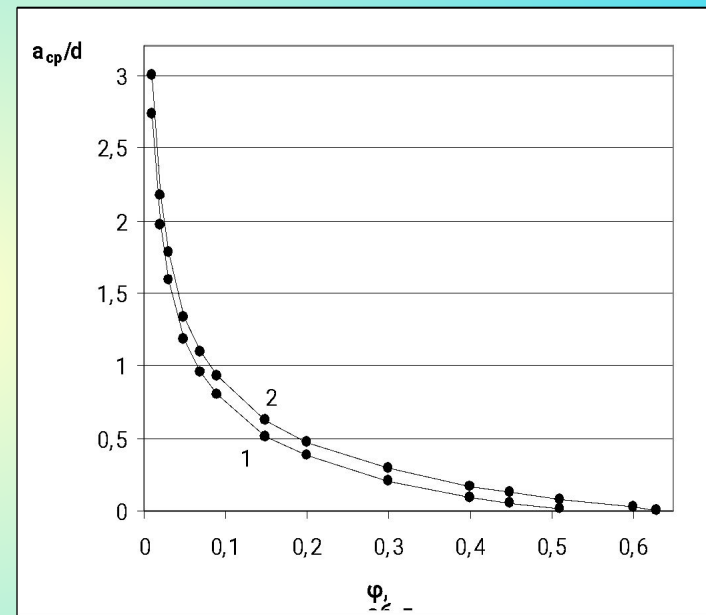
а - 1 – 10 нм и 2 – 100нм ;

б) - 1 – 1мкм; 2 - 10 и 3 - 100мкм. от содержания частиц

Зависимость a_{cp} между микрочастицами при разном диаметре от содержания наполнителя в дисперсно-наполненных ПКМ (ДНПКМ)



Диаметр (d): 1 – 1 мкм; 2 - 10 и 3 - 100 мкм,
при $\varphi_m=0,64$ об. д.



Зависимость отношения среднестатистического расстояния между частицами к диаметру частиц дисперсно-наполненных ПКМ от объемной доли наполнителя при φ_m 1 – 0,52 об. д., 2 – 0,64 об. д

Зависимость геометрического параметра a_{cp}/d от
обобщенного параметра Θ для ДНПКМ

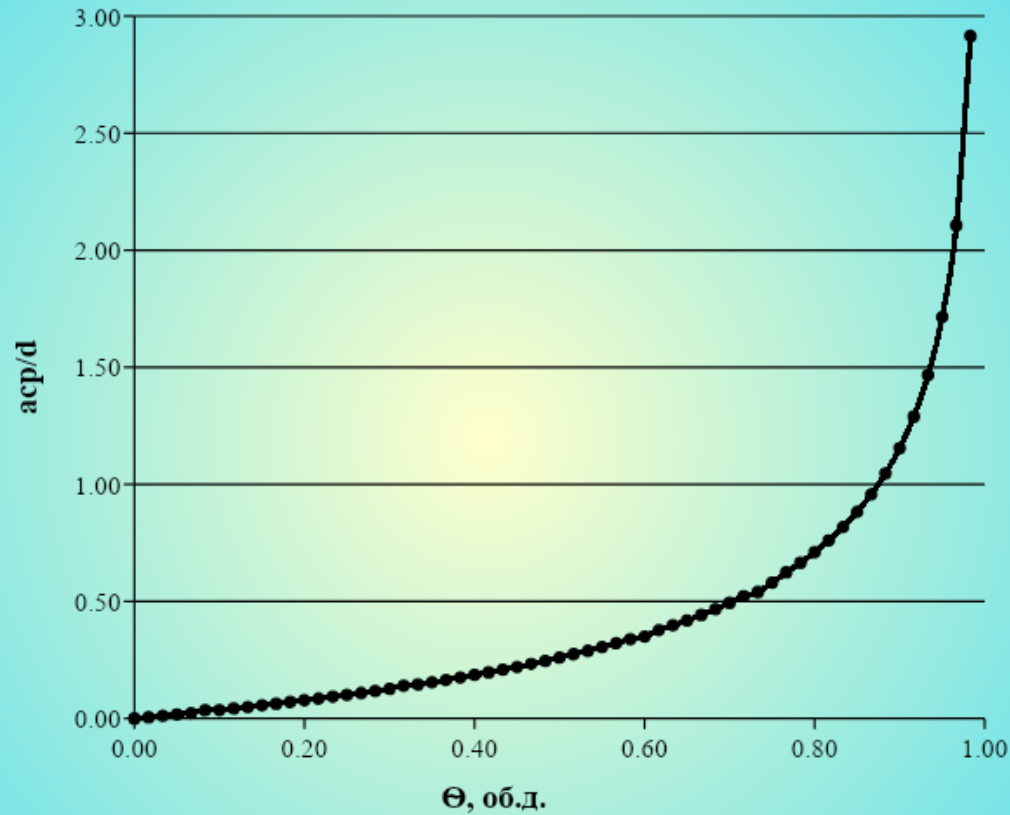
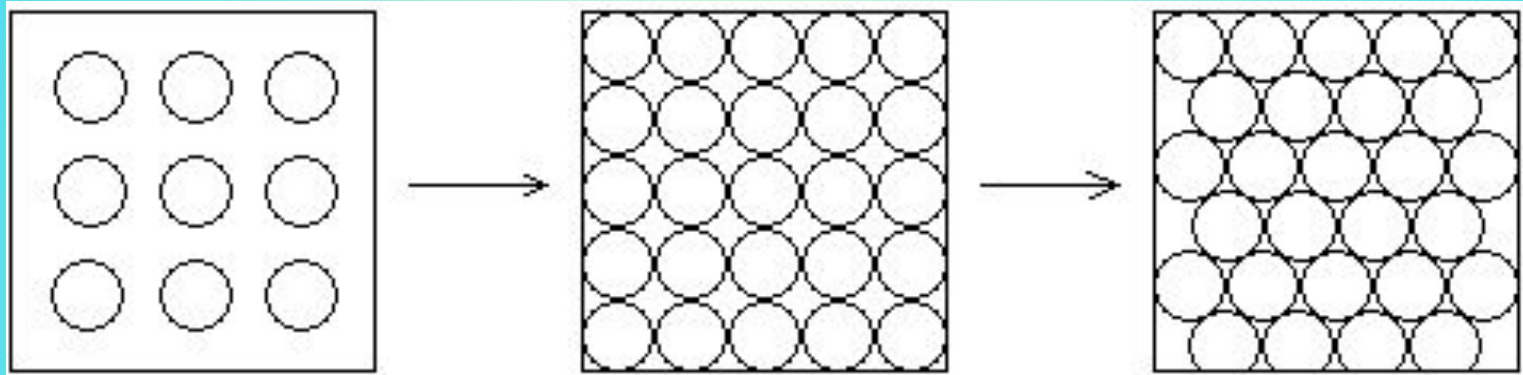


Рисунок — Зависимость геометрического обобщенного параметра a_{cp}/d от параметра Θ

Классификация по структурному принципу дисперсных систем

- *разбавленные системы (РС)* - с $1,0 \geq \Theta \geq 0,90$ об. д.
- *низко-наполненные (ННС)* - с $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д.
- *средне-наполненные (СНС)* - с $0,75 > \Theta \geq 0,20$ об. д.
 - СНС-1* – $0,75 > \Theta > 0,45$ об. д. (до предела текучести)
 - СНС-2* – $0,45 > \Theta > 0,20$ об. д. (с пределом текучести)
- *высоконаполненные (ВНС)* – с $0,20 \geq \Theta \geq 0$ об. д.
- *сверх высоконаполненные (СВНС)* – с $\Theta < 0,0$ об. д.

Построение структуры ДНПКМ с разным параметром Θ



Структура
разбавленных и
низко наполненных
дисперсных систем:
 $1,0 \geq \Theta \geq 0,90$ об. д.
 $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д.

Структура
средне наполненных
дисперсных систем:
 $0,75 > \Theta \geq 0,20$ об. д.

Структура
высоконаполненных
дисперсных систем:
 $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об. д.

Алгоритм прогнозирования различных типов структур и расчет составов ДНПКМ с заданными свойствами

1. Экспериментально по известным методикам для конкретного дисперсного наполнителя с диаметром d определяют максимальный параметр упаковки - φ_m об. д. (по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по трем концентрациям);
2. Рассчитывают значение обобщенного параметра Θ для наполнителя с известным параметром φ_m варьируя содержание наполнителя φ_n ;
3. По значениям обобщенного параметра Θ определяют тип структуры ДНПКМ с заданным содержанием наполнителя φ_n ;
4. Строят зависимость $\Theta = f(\varphi_n)$ и указывают содержание наполнителя для разных типов структур ДНПКМ;
5. Выбирают тип дисперсной структуры ДНПКМ и определяют содержание наполнителя для конкретного полимерного композиционного материала
6. Проектирование состава ДНПКМ с заданным типом структуры и параметрами решетки – по рассчитанному значению содержания наполнителя (φ_n) определяют объемную долю полимерной матрицы (φ_p) как: $\varphi_p = 1 - \varphi_n$

Упаковка дисперсных частиц разного диаметра

Усредненные значения параметра φ_m (об. д.) для твердых наполнителей с разными размерами частиц, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведены ниже:

- наночастицы (**НЧ**), размер 1-100нм - $\varphi_m \approx 0,05 - 0,255$ об. д.
- ультрадисперсные (**УДЧ**), размер 0,1 -1,0 мкм - $\varphi_m \approx 0,20 - 0,30$ об. д.
- микрочастицы (**МикЧ**), размер 1,0 – 5 (10) мкм - $\varphi_m \approx 0,255 - 0,40$ об. д.
- макрочастицы (**МакЧ**), размер 10-40мкм - $\varphi_m \approx 0,40 - 0,55$ об. д.
- крупные частицы (**КрЧ**), размер более 50мкм - $\varphi_m \approx 0,55 - 0,64$ об. д.

Расчет обобщенного параметра Θ структуры ДНПКМ

Обобщенный параметр структуры ДНПКМ – Θ об. д.

Θ – доля полимерной матрицы для формирования прослойки между частицами в структуре ДНПКМ

1. Обобщенный параметр Θ структуры ДНПКМ рассчитывают по известному значению параметра φ_m по формуле:

$$\Theta = (\varphi_m - f^3 \varphi_n) / \varphi_m ,$$

где: $f^3 = (1 + 2\delta/d)$ и δ - толщина граничного слоя;

2. При размере частиц более 10 мкм и $\delta \approx 10 - 500$ нм

доля $M \leq 5$ об. % и обобщенный параметр Θ структуры ДНПКМ рассчитывают по упрощенной формуле:

$$\Theta = (\varphi_m - \varphi_n) / \varphi_m$$

Классификация ДНПКМ по параметрам решеток и структурному принципу

- РС – *разбавленные системы* – $1,0 \geq \Theta \geq 0,90$ об. д.
- ННС – *низко-наполненные системы* – $0,90 \geq \Theta \geq 0,75$ об. д. ;
- СНС – *средне-наполненные системы* – $0,75 \geq \Theta \geq 0,20$ об. д. ;
- СНС-1 (*до предела текучести*) – $0,75 > \Theta > 0,45$ об. д. ;
- СНС-2 (*с пределом текучести*) – $0,45 \geq \Theta \geq 0,20$ об. д. ;
- ВНС – *высоконаполненные системы* – $0,20 \geq \Theta \geq 0,0$ об. д. ;
- СВНС – *сверх высоконаполненные системы* – $\Theta < 0,0$ об. д.

Классификация ДНПКМ по структурному принципу:
РС → ННС → СНС-1 → СНС-2 → ВНС → СВНС

Расчет содержания наполнителя (ϕ_n) для разных групп ДНПКМ при $\phi_m = \text{Const}$

Таблица

Расчет составов ДНПКМ с разным типом структуры при $\phi_m = 0,35-0,80$ об. д.

Тип структуры	Θ , об. д	Содержание наполнителя ϕ_n (об. д.) при разных значениях ϕ_m (об. д.)								
		0,35	0,4	0,45	0,5	0,6	0,64	0,7	0,75	0,8
ННС	0,9	0,035	0,04	0,045	0,05	0,06	0,06	0,07	0,075	0,08
СНС-1	0,75	0,087	0,1	0,112	0,125	0,15	0,16	0,175	0,187	0,2
СНС-1	0,6	0,14	0,16	0,18	0,2	0,24	0,25	0,28	0,3	0,32
СНС-2	0,45	0,19	0,22	0,247	0,275	0,33	0,35	0,385	0,412	0,44
ВНС	0,20	0,28	0,32	0,36	0,4	0,48	0,51	0,56	0,6	0,64
ВНС	0,10	0,315	0,36	0,405	0,45	0,54	0,57	0,63	0,675	0,72
ВНС	0,0	0,35	0,4	0,45	0,5	0,6	0,64	0,7	0,75	0,8

Расчет содержания наполнителя (φ_n) для разных типов структур ДПКМ при $\varphi_m = \text{Const}$

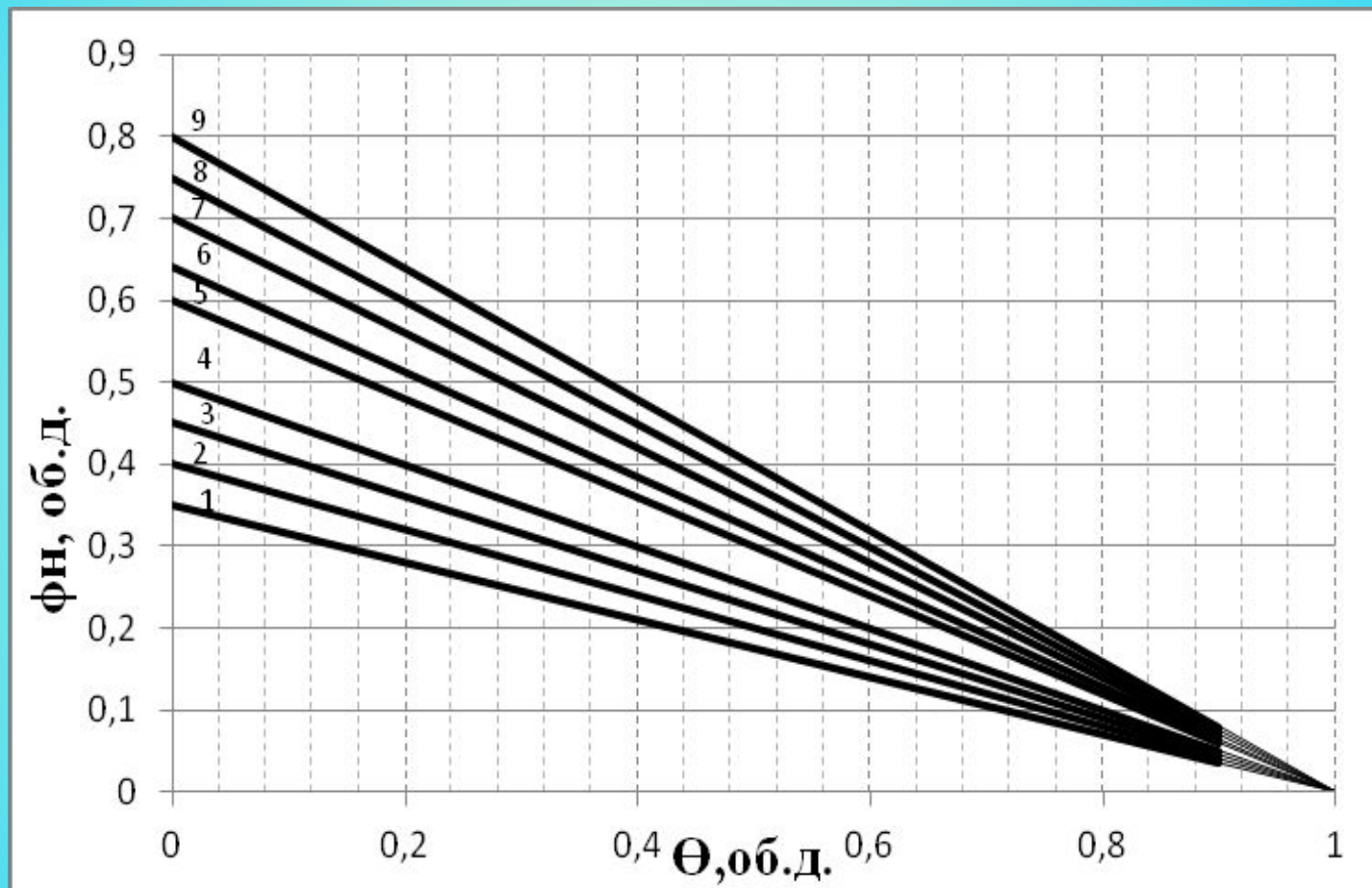


Рисунок Зависимость φ_n от Θ при разных значения φ_m (об. д.):
1 - 0,35; 2- 0,4; 3-0,45; 4- 0,5; 5- 0,6; 6-0,64; 7- 0,70; 8- 0,75; 9- 0,80 об. д..

Расчет содержания наполнителя (ϕ_n) для разных типов структур ДНК и ДПКМ при $\phi_m = \text{Const}$

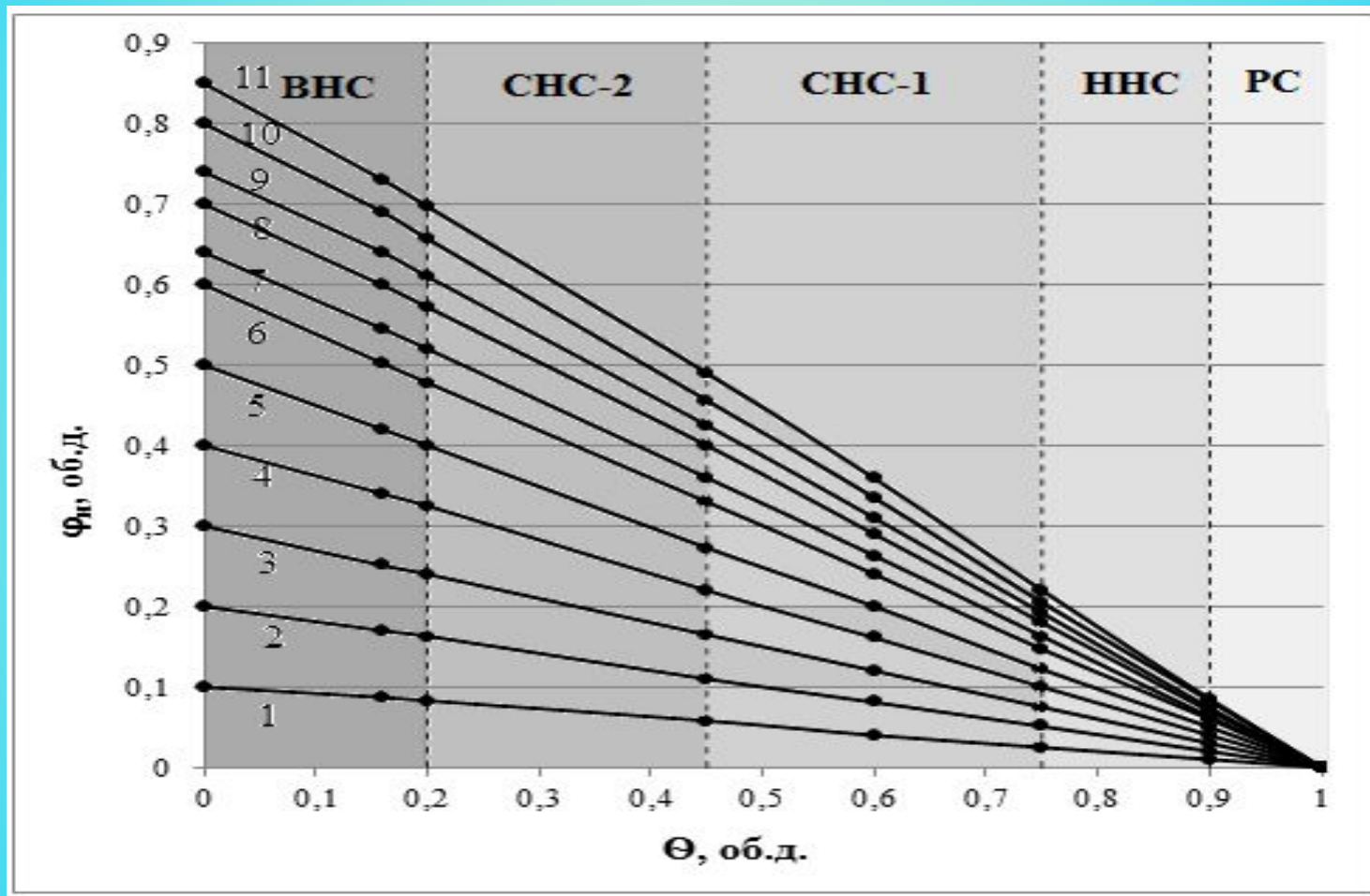


Рисунок — Зависимость содержания наполнителя (ϕ_n) в ДПКМ от обобщенного параметра Θ при разных значениях ϕ_m (об. д.): 0,1 (1), 0,20 (2), 0,3 (3), 0,4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,64 (7), 0,7 (8), 0,74 (9), 0,8 (10) и 0,85 об. д. (11)

Составы ДНПКМ с крупными дисперсными частицами при $\varphi_m = 0,64$ об. д.

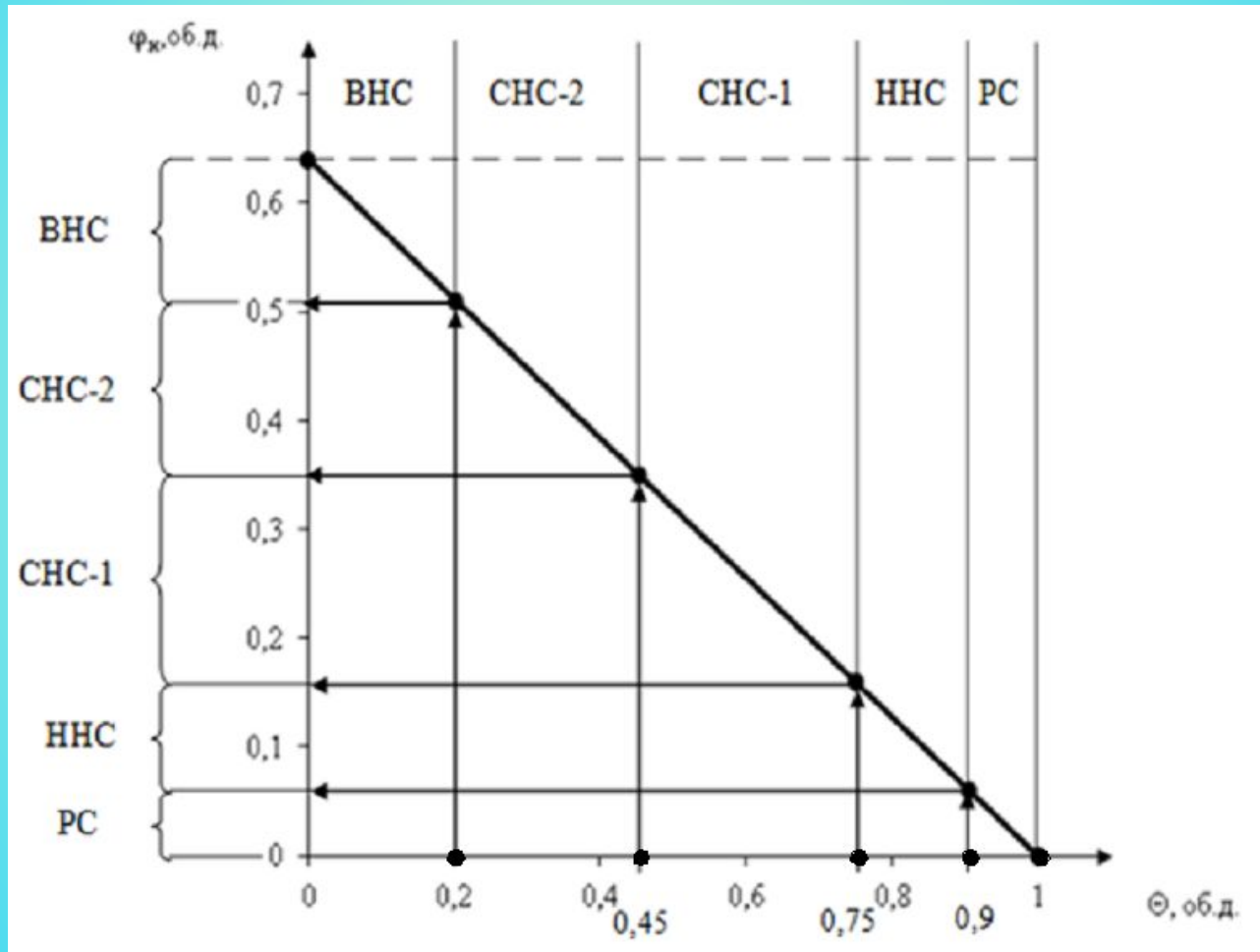


Рисунок – Зависимость содержания наполнителя φ_n в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра Θ для крупных частиц с параметром $\varphi_m = 0,64$ об. д.

Составы ДНПКМ с наночастицами при $\varphi_m = 0,255$ об. д.

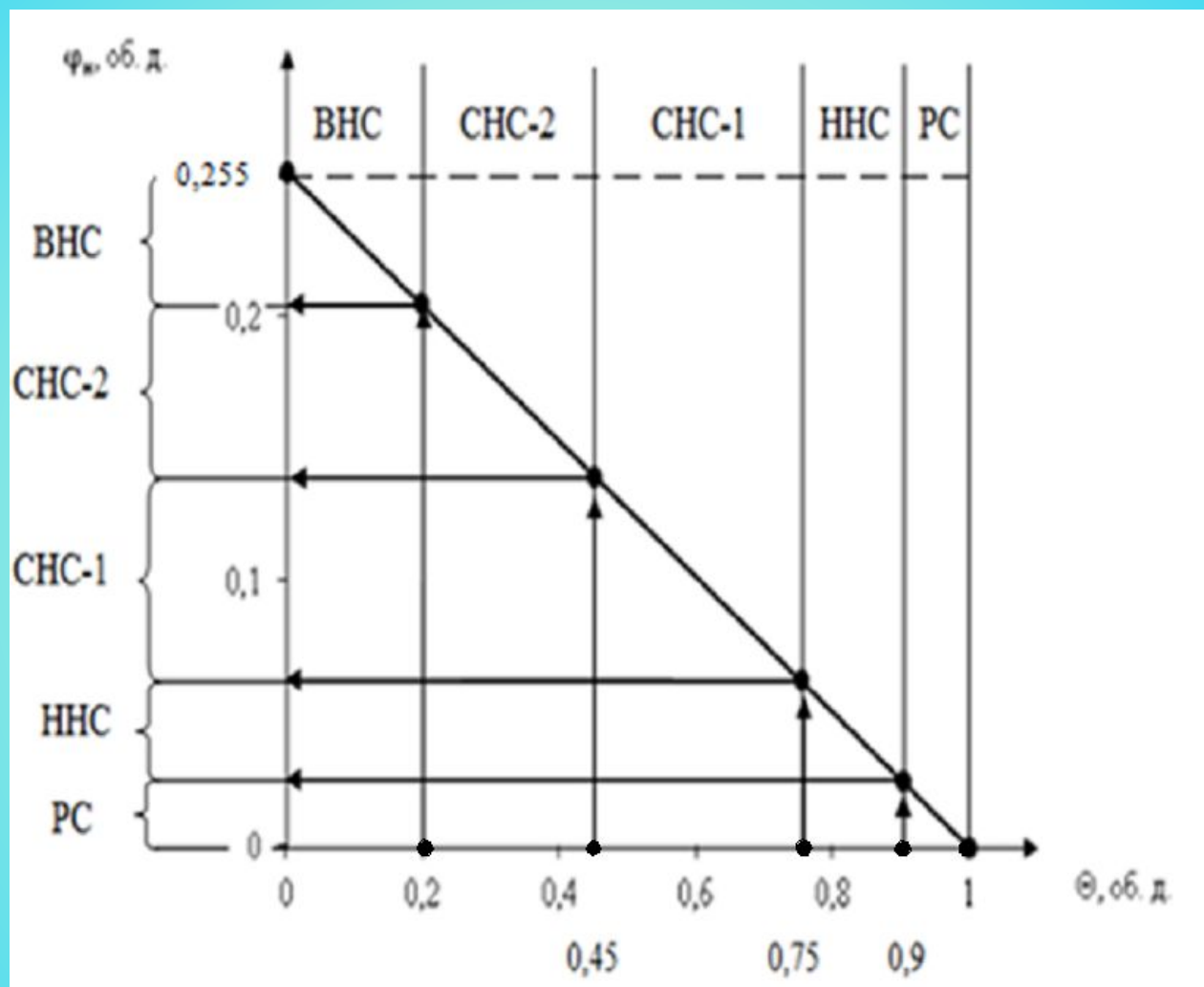


Рисунок – Зависимость содержания нанонаполнителя φ_n в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра Θ для наночастиц с параметром $\varphi_m = 0,255$ об. д.

Составы ДНПКМ с деформирующимися частицами при $\varphi_m = 0,90$ об. д.

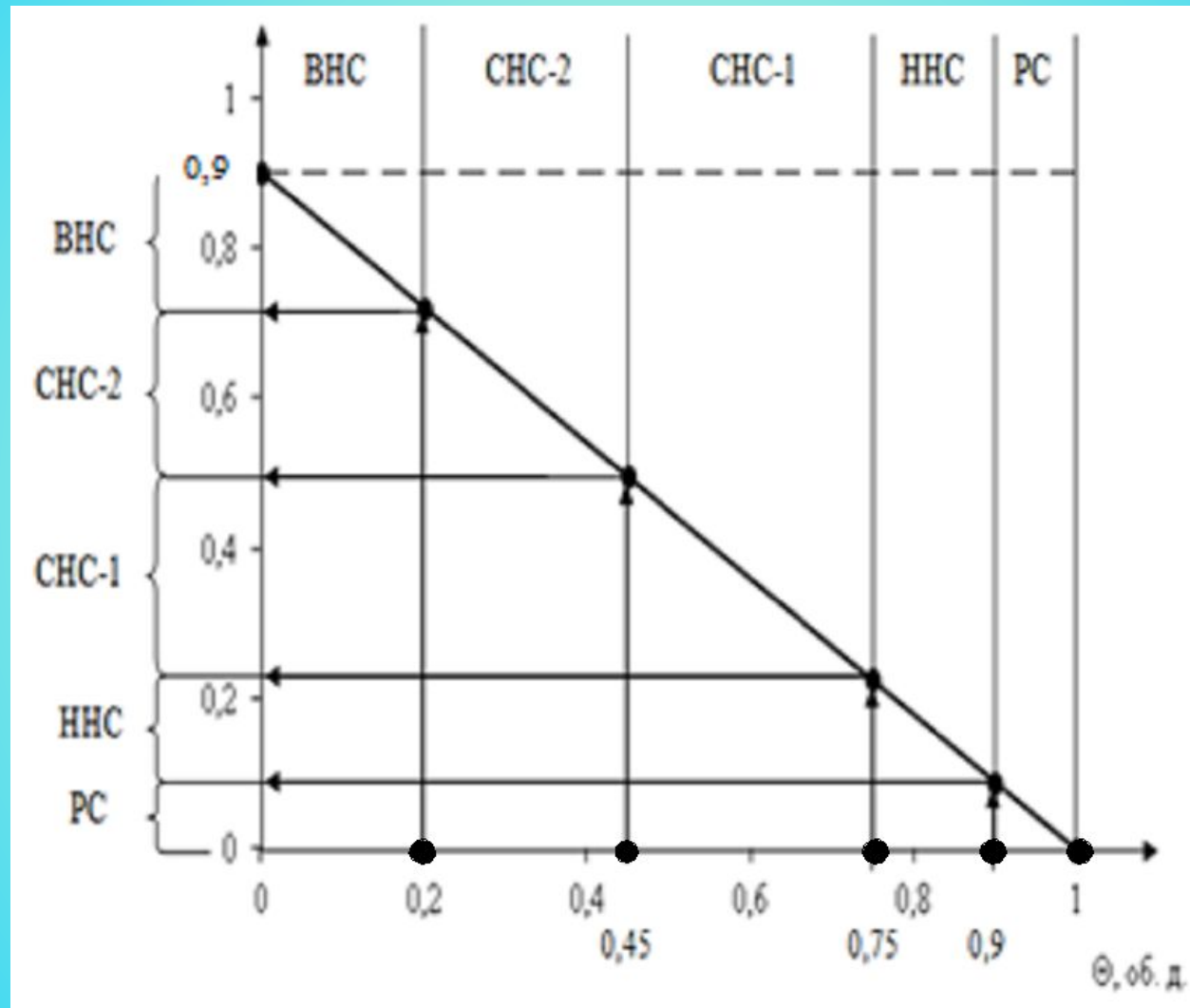


Рисунок – Зависимость содержания деформирующегося под давлением наполнителя φ_n в ДНПКМ с разными типами структур от обобщенного параметра Θ ; Параметр $\varphi_m = 0,90$ об. д.

Сводная таблица по составам и обобщенным параметрам структуры ДНПКМ ($d = 50\text{мкм}$, $\varphi_m = 0,64$ об. д.)

Содержание дисперсного наполнителя		Обобщенные параметры структуры ДНПКМ					Тип решетки	Координационное число, Z (число касаний сфер)	Плотность упаковки, $k_{уп}$	Примечание
φ_n , об. д.	φ_n^*	Θ , об. д.	B, об. д.	M, об. д.	$a_{ср}$, мкм	$a_{ср} / d$				
Разбавленные ДНПКМ – 1,0 $\Theta \geq 0,906$. д.										
0,01		0,98	0,01	0,00	294	5,9	Гипотетическая решетка			Гипотетическая решетка (не связанные частицы в объеме)
0,05		0,92	0,03	0,00	132	2,6				
Низконаполненные ДНПКМ – 0,90 $\geq \Theta \geq 0,756$. д.										
0,076		0,90	0,03	0,00	102	2,0	Бесконечный кластер	1	0,076	Переход к двумерной структуре
0,09		0,85	0,05	0,00	91	1,8				
0,13		0,80	0,07	0,00	69	1,4				
Среднезаполненные ДНПКМ 0,75 $> \Theta \geq 0,20$ об. д.										
Группа 1 – 0,75 $> \Theta > 0,45$ об. д. (до предела текучести)										
0,16		0,75	0,09	0,00	58	1,1	Бесконечный кластер	2	0,16	Переход от двумерной к трехмерной объемной структура
0,18		0,72	0,10	0,00	51	1,0				
0,22		0,65	0,13	0,00	42	0,8				
0,255		0,60	0,15	0,00	35	0,7		3	0,255	
0,29		0,54	0,17	0,00	30	0,6				
Группа 2 – 0,45 $> \Theta > 0,20$ об. д. (с пределом текучести)										
0,35		0,45	0,20	0,00	22	0,44	Тетраэдрическая	4	0,34	Трехмерная объемная структура
0,37		0,40	0,23	0,01	20	0,40	Тетраэдрическая			Трехмерная объемная структура
0,43		0,30	0,25	0,01	14	0,28		5	0,43	Трехмерная объемная структура
0,47		0,26	0,27	0,01	11	0,21				
Высоконаполненные ДНПКМ – 0,20 $\geq \Theta \geq 0$ об. д.										
0,52		0,20	0,30	0,01	7,0	0,14	Кубическая простая (хаотическая)	6	0,52	Трехмерная объемная структура
0,60		0,05	0,34	0,01	2,2	0,04		7	0,6	
0,637		0,00	0,36	0,01	0,2	0,00	Кубическая гранцентрированная	7	0,637	Трехмерная объемная структура
Примечание: * - для конкретного наполнителя, Сверхнаполненные ДНПКМ $\Theta < 0,20$ об. д. можно рассчитать содержание наполнителя в масс. д., масс. %										
0,67		-0,06**			-	-				

Таблица по составам и обобщенным параметрам структуры ДНКК

Содержание дисперсного наполнителя		Обобщенные параметры структуры ДНККМ					Тип решетки	Координационное число, Z (число касаний сфер)	Плотность упаковки, $k_{уп}$	Примечание
Φ_n^* об. д.	Φ_n^{**}	Θ , об. д.	B , об. д.	M , об. д.	$a_{ср}^*$, МКМ	$a_{ср} / d$				
Разбавленные ДНКК – 1,0 $\Theta \geq 0,90$б. д.										
0,0003		0,98	0,02	0,00	0,75	15,1	Бесконечный кластер			Гипотетическая решетка
0,001		0,95	0,04	0,01	0,47	9,5				
Низконаполненные ДНКК – 0,90 $\geq \Theta \geq 0,75$б. д.										
0,0015		0,90	0,08	0,02	0,40	8,0		1	0,076	
0,0025		0,85	0,12	0,03	0,32	6,5	Бесконечный кластер			Переход от одномерной к двумерной структуре
0,0030		0,80	0,16	0,04	0,30	6,0				
Среднезаполненные ДНКК 0,75 $> \Theta \geq 0,20$об. д.										
Группа 1 – 0,75 $> \Theta > 0,45$об. д. (ДНККМ не имеют предела текучести)										
0,0038		0,75	0,20	0,05	0,27	5,4	Бесконечный кластер	2	0,16	Двумерная структура
0,005		0,70	0,25	0,06	0,24	4,8		3	0,255	Переход от двумерной к трехмерной объемной структуре
0,0065		0,60	0,32	0,08	0,21	4,2				
0,0075		0,50	0,40	0,09	0,20	3,9				
Группа 2 – 0,45 $> \Theta > 0,20$об. д. (ДНКК с пределом текучести)										
0,0085		0,45	0,44	0,10	0,18	3,7	Тетраэдрическая	4	0,34	Трехмерная объемная структура
0,01		0,35	0,52	0,12	0,17	3,4				Трехмерная объемная структура
0,0105		0,32	0,55	0,13	0,16	3,3		5	0,43	
0,0115		0,25	0,60	0,14	0,16	3,1				
Высоконаполненные ДНКК – 0,20 $\geq \Theta \geq 0$об. д.										
0,012		0,20	0,63	0,15	0,15	3,1	Кубическая простая (хаотическая)	6	0,52	Трехмерная объемная структура
0,014		0,10	0,72	0,17	0,14	2,8		7	0,6	
0,0145		0,05	0,75	0,17	0,14	2,8				
0,015		0,03	0,78	0,18	0,14	2,70				
0,0155		0,00	0,81	0,19	0,13	2,65	Кубическая гранецентрированная	7	0,637	Трехмерная объемная структура
Сверхвысоконаполненные ДНКК $\Theta \leq 0$; $a_{ср} = 0$; $\Phi_n \geq \Phi_n^*$										
0,016		-0,04**			-	-				

Примечание: * - для конкретного наполнителя, связанный с конкретным типом решетки; ** - для ДНКК с заданным пределом текучести; $\Phi_n \geq \Phi_n^*$ - для расчета содержания наполнителя в масс. д., масс. %

СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ

