

Применение модели диффузно-ограниченной агрегации для изучения вклада характеристик матрицы в формирование свойств структурно-неоднородных материалов с агломерированным наполнителем

Н.Н. Минакова, В.С. Трофимов

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Application of Limited Diffusion Aggregation Model for Studying the Contribution of Matrix Properties to Properties of Structurally Heterogeneous Materials with Agglomerated Fillers

N.N. Minakova, V.S. Trofimov

Altai State University (Barnaul, Russia)

Изучено влияние свойств матрицы на электропроводность композиционного материала. Для исследования процессов агломерирования — деагломерирования наполнителя с учетом стохастической компоненты формирования свойств выбрана модель диффузно-ограниченной агрегации. Входными параметрами модели являются: объемная концентрация свободных частиц; количество центров агрегации; вероятность прилипания свободной частицы к агрегату; скорость перемещения свободных частиц.

В качестве параметра полимерной матрицы, влияющего на степень агломерирования наполнителя и технологию изготовления, выбрана вязкость материала. Моделирование вклада вязкости в распределение агрегатов дисперсного наполнителя по объему полимерной матрицы выполнялось с помощью следующих параметров модели: вероятность прилипания свободной частицы к агрегату, скорость перемещения свободных частиц.

На модельных экспериментах установлено, что при увеличении скорости перемешивания (уменьшении вязкости) электропроводность композиционного материала меняется слабо.

Проведены экспериментальные исследования, позволяющие проверить выявленные модельные закономерности. Экспериментальные исследования наполненных техническим углеродом каучуков подтвердили результаты модельных экспериментов: влияние вязкости матрицы на электропроводность композиционного материала ослабляет действие технического углерода повышенной структурности. Поэтому, учитывая технологическую сложность наполнения высокоструктурным техническим углеродом каучука повышенной вязкости, такой способ регулирования электропроводности можно считать неэффективным.

In this paper, the effect of matrix properties on electrical properties of the composite material is investigated. The limited diffusion aggregation model is utilized to study the agglomeration-deagglomeration processes of the filler with consideration of a stochastic component of material properties. The model input parameters are the volumetric concentration of free particles, the probability of free particle sticking to an aggregate, the velocity of free particles.

The material viscosity is selected as a parameter of a polymer matrix that affects the level of agglomeration of the filler and manufacturing process. The impact of viscosity on a distribution of disperse filler aggregates over the polymer matrix is simulated with the following model parameters: the probability of free particle sticking to an aggregate, the velocity of free particles.

The modeling results reveal that increasing of mixing velocity (decreasing of viscosity) causes only slight changes in the composite material conductivity.

The modeling results and dependencies are validated by experimental studies of carbon-filled rubbers. It is confirmed that impact of viscosity matrix on composite material conductivity reduces the effect of highly structured carbon. Therefore, taking into consideration the complexity of filling viscous rubbers with highly structured carbon, the proposed technique of conductivity control can be considered ineffective. For materials with high viscosity, concentration changes affect properties of materials way more than the agglomeration-deagglomeration processes affect properties of materials with constant concentration.

При высокой вязкости изменение концентрации реагирует сильнее на свойства, чем влияние процессов агломерирования — деагломерирования по постоянной концентрации.

Ключевые слова: модель диффузно-ограниченной агрегации, макроструктура, агломерированный наполнитель, объемное электрическое сопротивление, текстурный анализ, наполненные полимеры, текстурный признак.

DOI 10.14258/izvasu(2015)1.2-07

Резистивные полимерные композиционные материалы применяются по самому широкому спектру назначений в силу возможности широкого варьирования свойствами, достигаемого подбором основных компонентов — матрицы и электропроводящего наполнителя [1]. Стабильность их работы в конкретных конструкциях во многом зависит от технологии изготовления [2]. Широкое изменение параметров обеспечивает использование электропроводящего наполнителя, склонного к агломерированию, так как агрегация частиц во многом определяет структуру и свойства композиционных материалов [3]. Режим ее протекания зависит от характера поверхности частиц наполнителя, свойств матрицы и значительно влияет на структурную организацию наполнителя в матрице.

Анализ влияния агломерации электропроводящего наполнителя на свойства материала выполнялся на аналитических моделях. Установлено, что изменение интенсивности процессов агломерирования — деагломерирования наполнителя влияет на электропроводность материала [4]. Экспериментальные исследования также показывают, что высокоструктурный электропроводящий наполнитель может значительно влиять на комплекс эксплуатационных параметров [5]. Однако применение такого наполнителя, особенно при повышенной концентрации, приводит к технологическим сложностям, связанным со свойствами матрицы.

Цель данной работы — изучение влияния степени агломерации наполнителя на электропроводность композиционного материала в зависимости от свойств матрицы.

Были поставлены следующие задачи:

- подобрать модель для оценки влияния степени агломерирования наполнителя на электропроводность материала с учетом стохастического характера формирования свойств;
- выбрать и обосновать параметр полимерной матрицы, влияющий на степень агломерирования наполнителя и технологичность изготовления материала;
- выполнить модельные эксперименты, позволяющие оценить влияние матрицы на электро-

Keywords: model of diffusion-limited aggregation, macrostructure, agglomerated filler, volume electric resistance, texture analysis, filled polymers, textural features.

проводность композиционного материала при регулировании процессов агломерирования наполнителя;

- провести экспериментальные исследования, позволяющие проверить выявленные модельные закономерности.

Для изучения процессов агломерирования — деагломерирования наполнителя с учетом стохастической компоненты формирования свойств выбрана модель диффузно-ограниченной агрегации [6]. Она модернизирована следующим образом: все свободные частицы вбрасываются в пространство одновременно, в дальнейшем происходит их агрегация. В модели предусмотрено взаимодействие свободной частицы и неподвижного кластера. Центры роста агрегатов вбрасываются в пространство случайным образом. Они неподвижны, так же как и растущие на них агрегаты.

Для экспериментов на модельных структурах был разработан виртуальный прибор в среде LabView, позволяющий вычислять фрактальные размерности и мультифрактальные спектры как самих агрегатов, так и их границ.

Входными параметрами модели являются:

- 1) объемная концентрация свободных частиц;
- 2) количество центров агрегации;
- 3) вероятность прилипания свободной частицы к агрегату;
- 4) скорость перемещения свободных частиц.

С помощью предложенной модели оценивалось влияние свойств матрицы на электропроводность композиционного материала. В качестве параметра полимерной матрицы, влияющего на степень агломерирования наполнителя и технологию изготовления, выбрана вязкость материала. Моделирование вклада вязкости в распределение агрегатов дисперсного наполнителя по объему полимерной матрицы выполнялось с помощью следующих параметров модели: вероятность прилипания свободной частицы к агрегату, скорость перемещения свободных частиц.

На рисунках 2, 3 представлены модельные структуры, построенные при разной вероятности прилипания свободных частиц к агрегату для двух концентраций наполнителя.

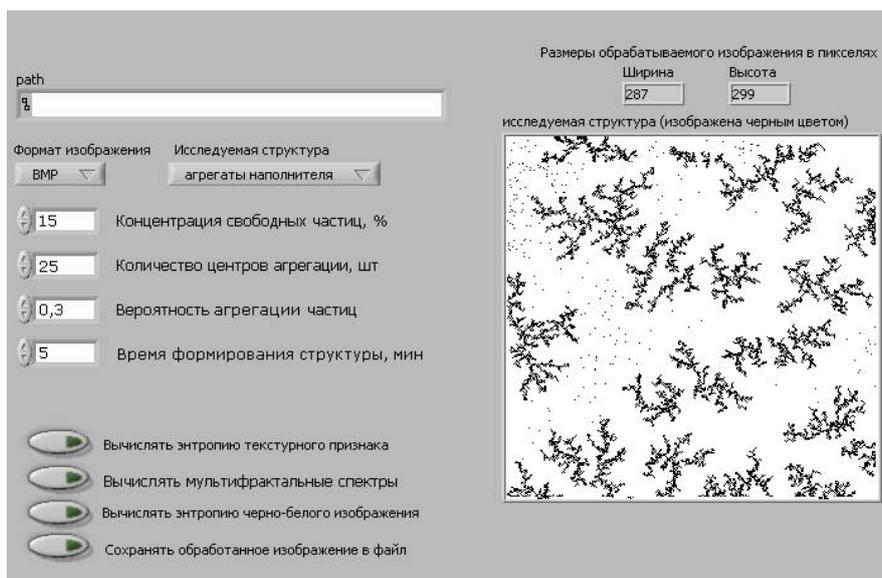


Рис. 1. Панель виртуального прибора по модели ДОА

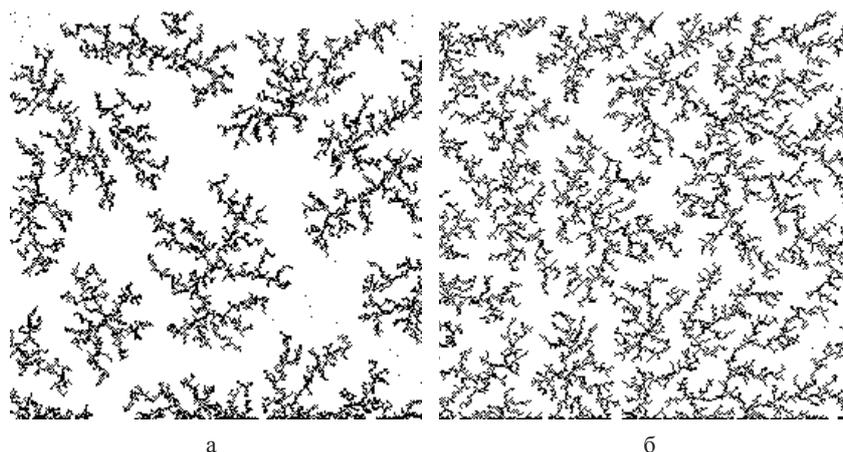


Рис. 2. Модельные структуры с разной вероятностью прилипания частиц:
а — 30%, б — 60%; объемная концентрация частиц составляла 20%

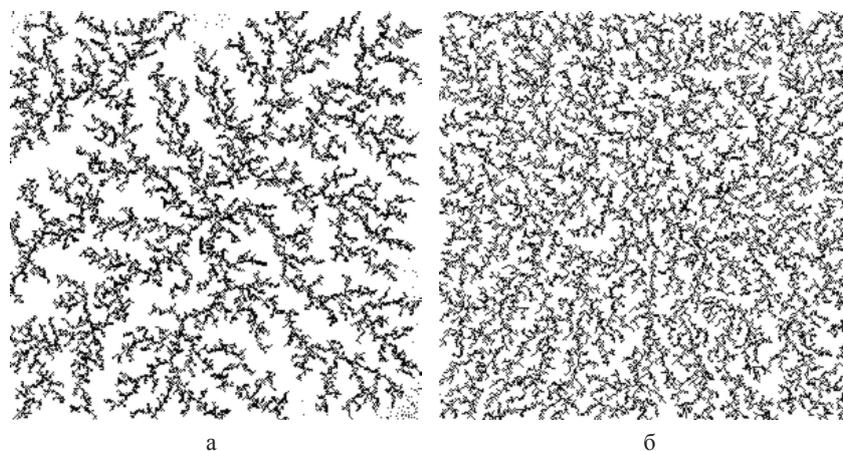


Рис. 3. Модельные структуры с разной вероятностью прилипания частиц:
а — 30%, б — 60%; объемная концентрация частиц составляла 30%

Для построенных модельных структур вычислялись фрактальные размерности агрегатов и границ агрегатов в объеме матрицы по методике [7]. Экспериментально установлено соответствие фрактального параметра D_{1b} степени разветвленности сетки агломерированного наполнителя. Параметр определялся после выделения текстуры структурно неоднородного материала [8]. Пропорциональность между степенью разветвленности сетки наполнителя и величиной объемного электрического сопротивления установлена многими экспериментальными исследованиями, например [9].

Полученные результаты представлены на рисунках 4, 5. Установлено, что скорость перемещения частиц относительно слабо влияет на фрактальные

размерности по сравнению с концентрацией частиц и вероятностью прилипания частиц.

С увеличением вероятности прилипания частиц фрактальные характеристики границ сначала практически не изменяются, затем увеличиваются. При невысокой вероятности прилипания частиц в длительном диапазоне параметров (от 30 до 90%) она меняется слабо. При высокой вязкости наполнителя, смоделированной скоростью перемещения частиц, увеличение степени агломерирования наполнителя не оказывает определяющего влияния. Повышение вероятности прилипания частиц в два раза увеличивает параметр D_{1b} , характеризующий степень разветвленности структуры, на 4% (рис. 4). При уменьшении агломерирования возрастает вклад наполнителя.

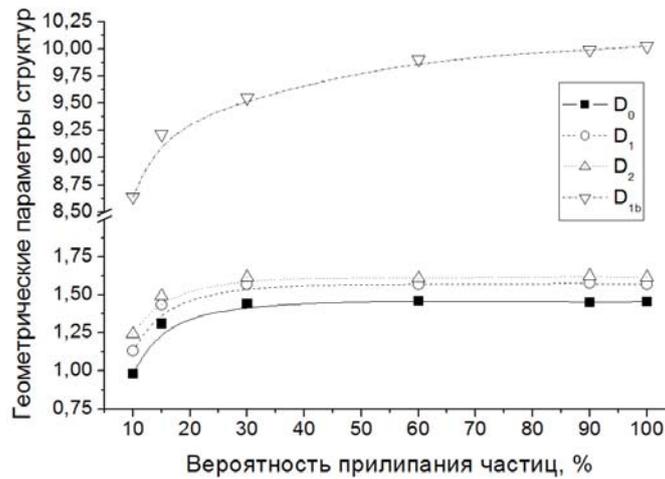


Рис. 4. График зависимости фрактальных размерностей агрегатов и параметра D_{1b} границ от вероятности прилипания частиц к агрегату. Объемная концентрация частиц составляла 30%

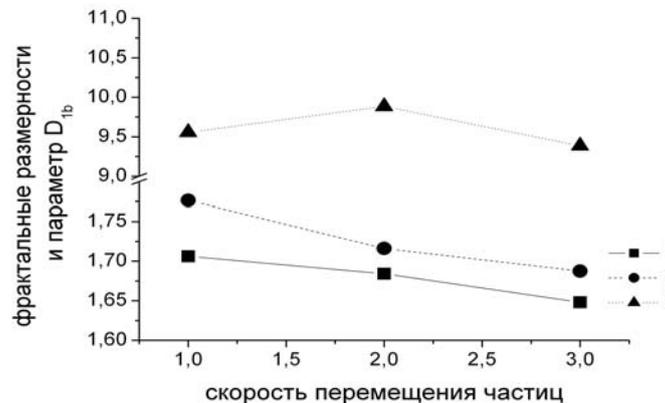


Рис. 5. Зависимость фрактальных размерностей и параметра D_{1b} от скорости перемещения свободных частиц при концентрации 15%: 1 — фрактальная размерность модельных агрегатов; 2 — фрактальная размерность границ агрегатов; 3 — параметр D_{1b} для границ модельных агрегатов

На основании модельных исследований можно сделать вывод о том, что при увеличении вязкости матрицы влияние процессов агломерирования — деагломерирования на разветвленность наполнителя ослабляется. Это дает основания предположить, что замена наполнителя, например, технического углерода на высокоструктурный, соответственно, более склонный к агломерированию, дает меньше влияния на свойства на свойства в матрице, отличающейся повышенной вязкостью. Можно полагать, что при высокой вязкости регулирование вероятности прилипания частиц не имеет определяющего значения.

Экспериментальные исследования по влиянию степени агломерирования на объемное электрическое сопротивление при различной вязкости матрицы выполнялись на образцах-резисторах из наполненных техническим углеродом каучуков. В качестве электропроводящего компонента выбран технический углерод разной структурности П-514, П-234, П-366Э. Сопоставлялись материалы с отличающейся вязкостью матрицы: бутадиен-метилстирольный и фторкаучук. Концентрация — предельно возможная по разработанной технологии [3]. Она составляла 80 в. ч. наполнителя на 100 в. ч. бутадиен-метилстирольного каучука и 60 в. ч. наполнителя на 100 в. ч. фторкаучука (табл.). Величина объемного электрического сопротивления измерялась в соответствии с ГОСТ 21342.20–78, температурный коэффициент сопротивления (ТКС) — ГОСТ 21342.15–78.

Фторкаучук выбран в качестве материала повышенной вязкости. В сравнении с другими эластомерами фторкаучуки обладают хорошим сочетанием термической и химической устойчивости, герметизирующих и иных физических свойств. Высокая прочность и полярность фторуглеродных связей обеспечивают уникальную термическую стабильность и повышенную стойкость к действию растворителей, а высокое содержание фтора придает химическую инертность. Вследствие этого фторированные эластомеры способны работать в экстремальных условиях — в агрессивной окружающей среде, при достаточно высоких температурах (до 350 °С) [10]. Их переработка реализована за счет подбора соответствующих режимов изготовления, последовательности технологических операций и т. д. [2]. Удовлетворительная

технологичность сохранялась при содержании высокоактивного технического углерода П-234 до 60 в. ч.

Результаты измерения величины удельного объемного электрического сопротивления представлены в таблице. Анализ полученных результатов показал, что подтверждаются данные модельных экспериментов. Влияние агломерирующих свойств технического углерода на величину удельного объемного электрического сопротивления снижается при увеличении вязкости каучука. При высокой вязкости матрицы процессы агломерирования — деагломерирования (повышениями разветвленности структуры) не имеют определяющего значения для формирования электропроводности материала.

Однако эта закономерность не касается стабильности электропроводности при внешних воздействиях. Особенности химического строения и высокая плотность (по сравнению с каучуками общего назначения) придает резистивным композитам высокую стабильность при старении в трансформаторном масле, на воздухе и при действии температуры. Сочетание жидкой агрессивной среды и высоких температур не приводит к существенной дестабилизации сопротивления (рис. 6, состав: СКФ-32, 40 в. ч. П-234).

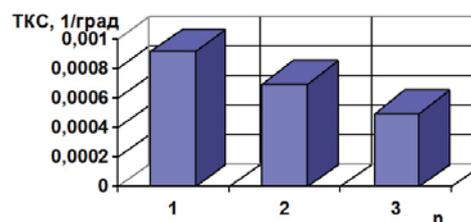


Рис. 6. Зависимость температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от количества циклов «нагрев — охлаждение» в среде трансформаторного масла.

На основании полученных в работе результатов сделаны следующие выводы:

1. Модель диффузно-ограниченной агрегации работает для оценки скорости перемешивания и вероятности прилипания частиц с учетом возможных изменений материала матрицы и связанной с таким изменением технологии изготовления.

Электрофизические характеристики резисторов

Матрица	Вязкость по Муни [11]	Наполнитель	lg ρ _v , Ом см
СКМС-30 АРК	47–57	П-514	3,87
		П-234	2,34
		П-366 Э	0,21
СКФ-32	80–105	П-514	1,91
		П-234	1,63

2. На модельных экспериментах установлено, что при увеличении скорости перемешивания (уменьшении вязкости) электропроводность композиционного материала, оцениваемая параметром d_{1b} , меняется слабо.

3. Экспериментальные исследования наполненных техническим углеродом каучуков подтвердили результаты модельных экспериментов: влияние вязкости матрицы на электропроводность композиционного материала нивелирует действие технического углерода повышенной структурности.

4. Учитывая технологическую сложность наполнения высокоструктурным техническим углеродом (на-

пример, П-366 Э) каучука повышенной вязкости, такой способ регулирования электропроводности можно считать неэффективным. При высокой вязкости изменение концентрации реагирует сильнее на свойства, чем влияние процессов агломерирования — деагломерирования по постоянной концентрации. Отсюда при высокой вязкости нет смысла использовать модификацию поверхности. Достаточно регулировать концентрацию и технологию. При большой вязкости уменьшается вероятность прилипания, при малой вероятности прилипания d_{1b} уменьшается. Вклад степени агломерирования и разветвленности значительно снижается при повышенной вязкости.

Библиографический список

1. Минакова Н.Н. Работа резистивных полимерных многокомпонентных материалов в электроустановках. — Барнаул, 1997.

2. Голицын В.П., Минакова Н.Н. Промышленная технология изготовления электротехнических изделий из высоконаполненных эластомеров // Композиты — в народное хозяйство России (Композит-97) : сб. тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. / Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. — Барнаул, 1997.

3. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. — М., 1984.

4. Минакова Н.Н. Расчетные модели прогноза свойств и анализа проводимости структурно-неоднородных композиционных материалов // Электротехника. — 2000. — № 9.

5. Горелов В.П., Минакова Н.Н., Грунин В.К. Применение электропроводящего технического углерода для резисторов энергетического назначения // Получение и свойства электропроводящего технического углерода : сб. науч. тр. ВНИИТУ / ЦНИИТЭнефтехим. — Омск, 1981.

6. Witten T.A., Sander L.M. Diffusion-limited aggregation as a kinetical critical phenomena // Phys. Rev. Lett. — 1981. — Vol. 47, № 19.

7. Бортников А.Ю., Минакова Н.Н. Текстурно-фрактальный анализ микроскопических срезов образцов композиционных материалов, наполненных техническим углеродом // Известия Томского политехнического ун-та. — 2006. — Т. 309, № 6.

8. Минакова Н.Н., Карпов С.А., Ушаков В.Я. Текстурный метод исследования резистивных свойств дисперсно-наполненных эластомеров // Известия вузов. Физика. — 2000. — Т. 43, № 10.

9. Бортников А.Ю., Минакова Н.Н. Анализ структуры электропроводящих высоконаполненных полимеров с агломерированными компонентами // Известия вузов. Физика. — 2006. — Т. 49, № 11.

10. Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фотоэластомеры. — М., 1988.

11. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 1 / под ред. В.А. Каргина. — М., 1972; Т. 3 / под ред. В.А. Кабанова. — М., 1977.