

Введение Наполненные полимерные нанокомпозиты представляют собой материалы, полученные введением наноразмерных частиц наполнителей в структурообразующую полимерную матрицу. Нанокомпозиты отличаются от обычных композиционных материалов более развитой (на порядок и выше) площадью поверхности частиц наполнителя, при этом особое значение приобретает отношение поверхность/объем для фазы наполнителя. В связи с этим, структура нанокомпозитов в значительно большей степени зависят от морфологии частиц наполнителя и характера взаимодействия компонентов на границе раздела фаз. Нанокристаллический наполнитель кремний (nc-Si) обладает рядом уникальных оптических и электрофизических свойств [1], что в сочетании с нетоксичностью кремния и относительно невысокой стоимостью делает его весьма перспективным для использования в целом ряде областей науки и техники. Для эффективного применения и создания на основе nc-Si новых полимерных материалов, обладающих полезными свойствами: солнцезащитные плёнки [2] и покрытия [3], фотолюминесцирующие и электролюминесцирующие композиты [1, 4], светостойкие красители [5], важной практической задачей становится определение закономерностей влияния состава полимерного композиционного материала на его расчетные структурные параметры. Расчет основных параметров структуры ПКМ К основным структурным параметрам полимерных композиционных материалов (ПКМ) можно отнести [6-11]:

- для дисперсной (матричной) структуры: диаметр частиц - d или, для частиц неправильной формы, эквивалентный диаметр - $d_{ЭКВ}$; средний размер частиц в какой-либо фракции - $d_{ср}$; удельная поверхность частиц - $S_{уд}$; коэффициент формы частиц - K_E ; коэффициент, учитывающий отношение объёма и поверхности частиц - $K_{o/p}$; отношение длины частицы или короткого волокна к диаметру - L/D ; коэффициент максимального заполнения объёма частицами или волокнами (максимальная доля наполнителя) - ϕ_{max} (ϕ_m); толщина оболочки полых сферических частиц - $\delta_{об}$; толщина граничного (или межфазного) слоя - δ ; $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ - объёмное содержание компонентов. 1.

Расчёт удельной поверхности наполнителя За удельную поверхность наполнителя принимается поверхность 1 г порошкообразного вещества. Эта величина имеет размерное $см^2/г$ или $м^2/г$. Простейшим выражением, связывающим размер частиц непористых наполнителей с удельной поверхностью, является: $S_{уд} = \frac{K_{o/p}}{\rho} \cdot \frac{1}{V}$, $м^2/г$, (1) где S - поверхность частицы ($м^2$), V - её объём ($м^3$), ρ - плотность ($кг/м^3$), а $K_{o/p}$ - коэффициент, учитывающий отношение объёма к поверхности частицы. Для частиц сферической формы этот коэффициент можно определить из геометрических соображений, учитывая, что поверхность шара составляет πd^2 , а его объём - $\pi d^3/6$, отсюда, для сферы: $K_{o/p} = 6 \pi d^2 / \pi d^3$. Удельная поверхность реального наполнителя зависит не только от размера его частиц, но и от ширины кривой распределения частиц по размеру. При этом рассчитывать $S_{уд}$ можно по наиболее вероятному размеру частиц (т.е.

по максимуму кривой распределения), но этот расчёт не учитывает тот факт, что вклад частиц с наименьшим размером в величину $S_{уд}$ больше, чем вклад наиболее крупных частиц. Для наполнителей с "широким" распределением частиц по размерам более надёжно рассчитывать $S_{уд}$ по формуле: (2), (2) где m_i массовая доля, а $d_{экв}$ - размер частиц каждой выделенной узкой фракции. Чем больше набор фракций, учтённый в расчёте, тем точнее расчёт $S_{уд}$.

2. Расчёт коэффициентов упаковки наполнителя Одной из важнейших характеристик наполнителей, определяющих их влияние на структуру и свойства ПКМ, является способность порошкообразных или волокнистых частиц упаковываться в заданном объёме, что численно можно выразить через коэффициент максимального заполнения объёма наполнителем - (ϕ_m). Значения (ϕ_m) для большинства наполнителей с $d > 40$ мкм можно определить по формуле: (3) где $\rho_{ист}$ - истинная плотность вещества, из которого образуются частицы наполнителя, $\rho_{нас}$ насыпная плотность наполнителя. Для сфер одинакового размера значение (ϕ_m) будет зависеть от способа их укладки (гексагональная, кубическая или ромбоэдрическая решётка, статистическая укладка и т.п.). С уменьшением размера частиц ($d < 40$ мкм) возрастает их притяжение, т.е. способность к агрегации, при этом уменьшается (ϕ_m) Приближённое значение (ϕ_m) для наполнителей различного диаметра можно рассчитать по формуле, предложенной Л.Б. Кандыриным: (4) которая справедлива для частиц с размером от 10-8 до 10-3 м. Известно [2,3], что при сочетании в объёме крупных и мелких частиц последние могут занимать свободное пространство в промежутках между более крупными частицами. Это приводит к увеличению значений (ϕ_m). Для расчёта (ϕ_m) для смесей крупных и мелких частиц наилучшие результаты даёт метод, основанный на том, что т.н. относительная пустотность наполнителя (e): (5)

3. Обобщённые параметры структуры ПКМ К обобщённым параметрам структуры ПКМ относят те параметры, для определения (расчёта) которых используют несколько основных параметров. Для ПКМ к обобщённым параметрам структуры можно отнести: а среднестатистическое расстояние между частицами; ϕ_f - свободный объём наполненной системы. Зная характеристики наполнителей ($d_{ср}$, $S_{уд}$, ϕ_m , K_e и K_o/p) и его объёмное содержание в матрице ПКМ можно рассчитать среднее межчастичное расстояние - а в ПКМ по формуле: (6) или, если известна удельная поверхность наполнителя, по формуле: (7) Свободный объём наполненной дисперсной системы - ϕ_f рассчитывается как разность между предельно возможным содержанием наполнителя в ПКМ ϕ_m и его реальным содержанием - ϕ : (8) Приведенное значение свободного объёма - ϕ_f^* , есть его отношение к объёмной доле наполнителя: (9) Результаты и их обсуждение На основании литературных данных [4] были определены следующие основные параметры структуры ПКМ на основе ПЭНП и нанокристаллического кремния: 1. удельная поверхность частиц ($S_{уд}$) = 36 [м²/г]; 2. средний диаметр частиц (d) = 76 [nm],

определенный в работе [7]; 3. относительная пустотность наполнителя (ϵ) = 0,12; 4. коэффициент максимального заполнения объема наполнителем (ϕ_{\max} , ϕ_m) = 0,89. Далее были проведены расчеты обобщенных параметров структуры ПКМ в зависимости от состава композиций, результаты которых представлены в таблице 1. Таблица 1 - Обобщенные параметры структуры ПКМ на основе ПЭНП и н-Si

Соотношение ПЭ:н-Si, ϕ об.%	ϕ_f	ϕ_f^*	a
99,75:0,25	0,462	0,888	355,0
97,50:2,5	0,173	0,865	34,6
87,50:12,5	0,07	0,765	6,12
75,0:25,0	0,04	0,640	2,56

a - среднестатистическое расстояние между частицами, [мкм]; ϕ_f - свободный объем наполненной дисперсной системы; ϕ_f^* - приведенное значение свободного объема. Графические зависимости обобщенных параметров структуры ПКМ представлены на рисунках 1 - 3. Рис. 1 - Зависимость среднестатистического расстояния между частицами в ПКМ от содержания нанокристаллического кремния Рис. 2 - Зависимость свободного объема в ПКМ от содержания нанокристаллического кремния ϕ , об. % ϕ_f^* , отн. ед. Рис. 3 - Зависимость приведенного свободного объема в ПКМ от содержания нанокристаллического кремния Как видно из рисунков 1, 3 характер зависимостей среднестатистического расстояния (a) между частицами нк-Si и приведенного свободного объема ПКМ (ϕ_f^*) одинаков. С увеличением содержания частиц нк-Si наблюдается резкое падение a и ϕ_f^* вплоть до 10% об. При дальнейшем увеличении концентрации частиц в ПКМ изменение характеристик незначительное. Видимо, при концентрации выше 10% об. частицы нанокристаллического кремния начинают образовывать протяженные структуры (агломераты цепочечного типа). То есть, возможно образование перколяционных структур. Таким образом, можно констатировать, что в данных ПКМ перколяционный барьер лежит в области 10% об. наполнителя, то есть нк-Si. Как видно из рис. 2 с увеличением концентрации нк-Si уменьшается доля свободного объема ПКМ (незанятая наполнителем). Зависимость носит линейный характер. Прямою зависимость данного показателя от объемной доли можно объяснить тем, что в расчетах не учитывается возможность контакта частиц наполнителя в результате процессов переработки ПКМ и усилий, возникающих при тепловом расширении и усадке при охлаждении композиционных образцов после формования. Выводы 1. Рассчитаны обобщенные параметры структуры полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. 2. Установлены зависимости обобщенных структурных параметров полимерных композиционных материалов от их состава.