

Для оценки структуры конденсированных систем используется радиус ближней корреляции. Последний характеризует парные и более сложные корреляции между граничными слоями отдельных близко расположенных частиц наполнителя. Рассмотрим дисперсно-наполненный композитный материал в виде дисперсной фазы, распределенной в матричном пространстве. В качестве матриц могут использоваться как неорганические вяжущие, так и органические связующие. Установлено, что на поверхности частиц образуется граничный слой матричного материала, свойства которого отличаются от свойств матрицы в массиве. Взаимодействие граничных слоев отдельных частиц при кластерообразовании приводит к формированию пленочной фазы матрицы в свободном пространстве между плотноупакованными частицами. Поскольку при наполнении композитных материалов (КМ) происходит значительное изменение соотношения объемной и пленочной фаз матрицы, это приводит к эффектам экстремальности (подобным усилению прочности КМ). В целом, пространственная перколяционная связность элементов в объеме КМ предопределяет возникновение качественно новых свойств и поэтому представляет непосредственный интерес в теории и практике дисперсно-неупорядоченных композитных систем. Первые задачи, решенные с использованием теории протекания (percolation), были связаны с проблемой проникновения газов в пористые среды. В настоящее время границы применимости теории протекания значительно расширены и охватывают многие проблемы разных направлений. По существу в настоящее время теория протекания является разделом математики. Теория перколяции непосредственно используется при описании структуры и свойств дисперсно-неупорядоченных композитных материалов. Она эффективна при интерпретации таких явлений, как течение неньютоновских жидкостей; достижение критической концентрации мицеллообразования; возникновение объемной гелевой связности при золь – гель переходе; “схватывание” при твердении неорганических вяжущих; внезапное повышение вязкости расплавов, растворов и смесей полимеров в процессе их полимеризации и поликонденсации; изменение свойств композитных материалов при их дисперсном наполнении и других. Основное приложение теории протекания – критические явления в системах, состоящих из топологически неупорядоченных элементов. Такие явления обусловлены связностью большого числа элементов при условии, что связи между отдельными элементами носят случайный характер. Особенность данной теории заключается в том, что в ней отражена внутренняя взаимосвязь между физическими и геометрическими свойствами неупорядоченных систем. Здесь наиболее специфичными являются две задачи теории протекания – это задача протекания по касающимся сферам и задача протекания по перекрывающимся сферам. Рассмотрим вначале более подробно первую из них. Представим простую кубическую решетку, в узлах которой

случайно распределены сферы одного размера. Сферы имеют такой радиус, чтобы между ними осуществлялся контакт (связь) при их расположении на соседних узлах. Вопрос заключается в следующем. Какой должна быть объемная доля сфер, чтобы между противоположными гранями решетки происходило протекание (т. е. непрерывный контакт) по касающимся сферам? В теории протекания такая задача называется задачей узлов. Очевидно, что появление пути протекания обусловлено возникновением бесконечного кластера из касающихся сфер (рис. 1, а). Задача имеет выраженный вероятностный характер. Предположим, что вероятность занятости отдельного узла сферой равна p , а вероятность возникновения бесконечного кластера (протекания) при этом соответствует значению P . Величины p и P связаны между собой и P является функцией (рис. 2). В свою очередь, пропорциональна объемной доле сфер, поскольку при увеличении повышается вероятность занятости узлов. Из рис. 2 видно, что P равна нулю до тех пор, пока вероятность не достигнет своего порогового значения, после чего резко возрастает [1].

Рис. 1 – Плоская решеточная модель протекания по касающимся сферам: а – бесконечный кластер; б – изолированный кластер. Ясно, что при $p < p_c$ в решетке существуют отдельные не связанные кластеры сфер (см. рис. 1, б). Бесконечный кластер образуется при условии $p \geq p_c$. Вид функции свидетельствует о проявлении критического перехода при возникновении протекания по беспорядочно расположенным в узлах решетки сферам. На практике для многих систем, протекание в точке не происходит столь резко, как изображено на рис. 2. В действительности в окрестности наблюдается некоторый переходный, более сглаженный режим перколяции.

Рис. 2 – Зависимость вероятности протекания от вероятности занятости узла сферой. Пороговой вероятности соответствует критическая доля объема сфер от общего объема системы, обеспечивающая протекание. Численные эксперименты, проведенные многими исследователями на ЭВМ с использованием метода Монте-Карло и других методов показали, что величина p_c для решеток с различными видами упаковок находится в пределах $0.3 < p_c < 0.5$. В среднем можно принять $p_c \approx 0.4$. С целью определения проводились исследования на моделях со случайной упаковкой и с использованием смесей сфер различного диаметра, что наиболее близко к вопросу наполнения композитов.

Установленная величина при этом незначительно отличалась от среднего значения. Следовательно, является универсальной характеристикой и не зависит от наличия решетки, от вида решетки (если таковая имеется), а также от диаметра и полидисперсности сфер [2].

Условие протекания по касающимся сферам записывается в следующем виде, (1) где d – диаметр сферы, – критическое число сфер в единице объема. Зависимость (1) можно представить в другой форме, (2) где ϕ_c – плотность упаковки сфер, – критическая доля сфер (от общего числа сфер при плотной упаковке), порог протекания по узлам.

Полученные результаты можно перенести и на композиты. Например, если в КМ

частицы наполнителя вступают только в прямой контакт между собой, то при объемной доле наполнителя равной, в композите возникает бесконечный кластер из контактирующих частиц. Конечно, данный вывод не отвечает в полной мере реальности. Тем не менее он окажется полезным при дальнейшем анализе структуры КМ. Таким образом, решение задачи на протекание по касающимся сферам сводится к определению величины хотя собственно решения в привычном смысле не состоялось. Это обусловлено кажущейся простотой проблемы. Такие задачи решаются главным образом методом Монте-Карло и требуют применения ЭВМ с повышенной емкостью машинной памяти и большого машинного времени, что связано с высокой стоимостью работ. Поэтому весьма актуален поиск других, более доступных методов решений. В этой связи предлагается аналитическая оценка критического содержания сфер, заключающаяся в следующем. Предварительно охарактеризуем стратегию решения. С этой целью воспользуемся теоремой Дж. Белла из которой следует, что всякая теория, выводы которой подтверждаются экспериментально, не может быть одновременно локальной и детерминистской. Возможны лишь два варианта – это проявление локальности с вероятностным описанием или детерминированное решение с проявлением нелокальности. Нахождение с помощью компьютерных методов явно относится к первому сочетанию признаков. Действительно, вычисление по методу Монте-Карло дает заведомо известное расположение отдельных элементов (сфер) в представительском объеме, что предопределяет признак локальности. При этом величина принимает различные значения для каждого конкретного случая расчета и, следовательно, отличается стохастичностью. С другой стороны, сочетание детерминированности и нелокальности мало изучено. В этой связи аналитически детерминированная оценка является весьма перспективной, поскольку предполагает протекание при любом топологическом распределении элементов. В зоне порога протекания наблюдаются структурно-фазовые переходы, сопровождающиеся качественными изменениями, что представляет наибольший интерес. Поэтому для дисперсно-неупорядоченных систем одним из основных критериев является величина ϕ_c , а топологическая ситуация распределения элементов не имеет преимущественного значения. С целью аналитического определения критического содержания сфер воспользуемся феноменологическим методом, основанным на следующих предпосылках: критическому содержанию сфер соответствует возникновение бесконечного кластера из касающихся сфер; бесконечный кластер формируется из цепочек касающихся сфер в соответствии с концепцией Шкловского-де Жена; минимальный кластер состоит из трех касающихся сфер-частиц. Трехчастичный кластер выбран из тех соображений, что он позволяет образовать простейшую цепочку из взаимодействующих сфер. Следует отметить, что минимально возможная цепочка, обладающая множественностью характерных

конфигурационных состояний, обусловленных различными ситуациями взаиморасположения элементов, строится из трех составляющих сфер. Рис. 3 – Модели протекания в 3d-кубе по верхней грани куба Рис. 4 – Модели протекания в 3d-кубе вдоль ребер верхней грани В этой связи рассмотрим куб с длиной ребра $3d$, в котором расположены сферы-частицы диаметром d (рис. 3 и 4). Сферы не имеют своих фиксированных мест и могут располагаться в объеме 3d-куба произвольным образом, что соответствует реализации неупорядоченной упаковки и отвечает наиболее общему случаю. Предположим, что сферические частицы обладают свойством электропроводности. Длина ребра куба выбрана в соответствии с предпосылкой о трехчастичном кластере, поскольку в двухчастичном кластере отсутствует альтернативность при его формировании, а следовательно, и необходимые условия стохастичности процесса кластерообразования. Требуется определить минимальное объемное содержание сфер (критическое содержание), необходимое для возникновения электропроводности между любыми двумя противоположными гранями куба, на которые накладываются плоские контакты, соединенные с измерительным прибором. Появлению электропроводности отвечает явление протекания. Последнее возникает в случае, когда непрерывная цепочка сфер касается всех граней 3d-куба. Будем считать, что цепочка касается грани, если с гранью контактирует элемент цепочки, включающий две сферы. При этом возможна лишь одна конфигурационная ситуация цепочки, обеспечивающая протекание при минимальном количестве сфер. Она реализуется когда цепочка сфер выходит из нижней грани 3d-куба, проходит вдоль какого-либо одного из четырех ребер куба, перпендикулярных нижней грани. Далее проходит по диагонали верхней грани куба (параллельной нижней грани) и вдоль ребра (диагонально противоположного исходному ребру) входит в нижнюю грань (рис. 3). Число сфер в рассматриваемой модели равно $\frac{1}{2}$. Согласно этому, критическое объемное содержание сфер определяется из выражения $\phi_c = \frac{1}{2}$. Полученная величина критического содержания элементов незначительно отличается от среднего значения для модельных экспериментов. Таким образом, применение принципа детерминированности и нелокальности приводит к единственному решению $\phi_c = 0,155$ для неупорядоченной упаковки сфер. Более детальный анализ предполагает рассмотрение наряду с неупорядоченной и правильную упаковку сфер в 3d-кубе. Очевидно, что для такой модели наиболее плотной является простая кубическая упаковка. Здесь условие протекания при минимальном количестве сфер реализуется при несколько ином расположении цепочки, когда последняя проходит не по диагонали верхней грани куба, а вдоль ребер верхней грани (рис. 4). Поскольку в данной ситуации $\phi_c = \frac{1}{2}$, то критическое содержание сфер составляет $\phi_c = \frac{1}{2}$. Следовательно, в зависимости от наличия правильной упаковки или ее отсутствия величина может изменяться в интервале $\phi_c \in [0,155; 0,5]$. Аналитически установленный интервал критического содержания элементов незначительно

отличается от опытного интервала . Произведем оценку протекания в протяженных моделях. Рассмотрим куб с ребром $3Nd$. Значение $3Nd$ можно соразмерить с любой заданной величиной. Такой куб можно полностью заполнить малыми кубами с ребром $3d$. Если топологическая ситуация протекания реализуется в малом $3d$ –кубе, то согласно принципу подобия и в большом $3Nd$ –кубе также должно наблюдаться протекание. Тогда соотношение подобия принимает вид , где i – i -й и k -й объемы композита, n – число частиц, обеспечивающих протекание в объемах i и соответственно. Становится ясным, что составление $3Nd$ –куба из $3d$ –кубов приводит к формированию в $3Nd$ –кубе бесконечного кластера в виде структурного пространственного искаженного каркаса (придающего повышенную упругость и жесткость композиту) из цепочек взаимодействующих сферических элементов. Цепочечная модель кластера справедлива лишь для частиц с сильным взаимодействием. Представленная топология бесконечного кластера обеспечивается при произвольной ориентации граней $3d$ -кубов в объеме $3Nd$ -куба. При этом приобретают наглядность тупиковые цепочки бесконечного кластера. Таким образом, при произвольной укладке $3d$ –кубов (в объеме которых реализуется протекание) в $3Nd$ –кубе найдется хотя бы одна цепочка из взаимодействующих сфер, которая обеспечит протекание между любыми двумя противоположными гранями $3Nd$ –куба. Здесь важным является то обстоятельство, что точный расчет величины критического содержания сфер как основного фактора, совершенно не зависит от малозначимого фактора расположения отдельных элементов дисперсно-неупорядоченной системы в представительском объеме. Введем в модель элемент стохастичности. Пусть при заполнении $3Nd$ –куба используются $3d$ -кубы со случайно выбранным (одним из двух рассмотренных выше) расположением сферических элементов (рис. 3 и 4). В данной ситуации конкретное значение критического содержания сфер является величиной случайной, но достоверно находящейся в интервале, определяемом соотношением (3). При компьютерном моделировании перколяции напротив, известны координаты каждого из заполняющих элементов. Причем для конкретных машинных экспериментов порог перколяции является величиной случайной, а эффект протекания может наблюдаться при значительных отклонениях от аналитически установленного интервала содержания элементов. Тем не менее, этот интервал является наиболее вероятным, и поэтому при многочисленных опытах средняя величина уверенно находится в его пределах. Однако такое определение средней величины весьма неэффективно из-за трудоемкости вычислений. Из изложенного следует, что применительно к композитным материалам первичный структурный каркас образуется с вероятностью при объемном содержании дисперсного наполнителя, равном . Его топология, согласно модели Шкловского-де Жена, подобна редкой пространственно-искаженной сети, построенной из цепочек частиц

наполнителя. Подобная оценка структуры дисперсно-наполненных композитов значительно упрощена, поскольку не учитывает межчастичных прослоек, сформированных из граничных слоев матричного материала. Тем не менее, такой подход вполне пригоден при изучении композитов, наполненных частицами с лиофобным взаимодействием с материалом матрицы. Обработка наполнителя разделяющим составом, у которого энергия межмолекулярного взаимодействия выше энергии взаимодействия с молекулами полимерной матрицы, приводит к образованию агломератов из плотно упакованных частиц наполнителя в структуре КМ. Очевидно, что вероятность образования структурного каркаса в агломерате (перколяции) равна единице поскольку решеточная упаковка частиц в нем (с объемным содержанием) значительно превышает по плотности упаковку первичного структурного каркаса композита, т.е. . Отдельные агломераты, взаимодействуя в КМ, формируют структурный каркас, подобный каркасу из отдельных частиц. Таким образом в КМ реализуется сложная структурная ситуация, при которой вероятность образования агломеративно – цепочечного структурного каркаса равна произведению вероятностей образования структурного каркаса внутри агломерата и между агломератами : . Согласно этому, критическое содержание наполнителя , соответствующее образованию агломеративно – цепочечной структуры КМ, равно . Из последнего равенства следует, что поскольку плотность упаковки частиц наполнителя в агломерате всегда меньше единицы , то соблюдается условие . Данное неравенство предполагает, что критическая концентрация наполнителя в КМ, при которой формируется первичный усиливающий каркас, меньше в случае реализации агломеративно – цепочечной структуры. Например, если координационное число в агломерате равно восьми (аналог – объемно-центрированная кубическая решетка), то объемному содержанию наполнителя (плотности упаковки) соответствует значение . Тогда критическое содержание наполнителя находится из произведения . Из данного выражения следует, что при снижении плотности упаковки частиц в агломерате уменьшается и величина критического содержания наполнителя в КМ. Снижение величины критического содержания наполнителя для агломеративно-цепочечной структуры подтверждается данными опытов по нахождению "порога протекания" для композитов, наполненных порошками электропроводных частиц, необработанных и обработанных поверхностно-активным веществом. Подобный подход в оценке критического содержания наполнителя в КМ с агломеративно-цепочечной структурой справедлив и для характеристики других важных для практики композитов. К ним в полной мере можно отнести композиты с наполнителем, частицы которого имеют сквозную пористость, а также композиты, наполненные искусственными гранулами из предварительно спеченных либо склеенных между собой дисперсных частиц. Таким образом, переход от цепочечного к

агломеративно-цепочечному топологическому строению усиливающего каркаса позволяет направленно регулировать структуру композита. Это может осуществляться путем контролируемого формирования структурного каркаса как за счет применения специально подобранных поверхностно-активных веществ, так и за счет использования специально приготовленных наполнителей и агломератов из частиц дисперсных наполнителей.