

05

## Исследование и моделирование особенностей структуры композитов с нестехиометрическими проводящими соединениями титана

© А.В. Ишков, А.М. Сагалаков

Алтайский государственный университет, Барнаул  
E-mail: olg168@ Rambler.ru

Поступило в Редакцию 10 января 2006 г.

Для исследования структурных изменений в полимерных композитах с нестехиометрическими проводящими соединениями титана использован метод фрактографии с определением величины фрактальной размерности границ кластера наполнителя в композите. Предложена компьютерная модель анизотропной кластеризации наполнителя, и с ее помощью исследована морфология проводящих структур и установлены причины дополнительного структурирования наполнителей в указанных материалах.

PACS: 72.80.Tm

В качестве перспективных наполнителей для создания электропроводящих полимерных композитов (ЭПК), способных заменить порошки драгоценных металлов, ранее нами были предложены нестехиометрические соединения титана (НСТ) — карбиды  $TiC_x$ , нитриды  $TiN_x$  и карбонитриды  $TiC_xN_y$  (где  $0.5 < x$  или  $x + y \leq 1.0$ ), полученные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1,2].

Известно, что образование устойчивых проводящих структур в ЭПК происходит при достижении определенного содержания наполнителя в композите, при котором в образце от одной его грани до другой образуются непрерывные цепочки контактирующих друг с другом частиц, называемого порогом протекания. Для большинства ЭПК этот порог составляет 10–15 vol.% и отчетливо проявляется в виде скачка на зависимости сопротивления от состава материала [3,4].

При получении и исследовании свойств ЭПК с НСТ был обнаружен эффект дополнительного структурирования наполнителя за границей протекания [5]. Такое структурирование наполнителя является отличительной особенностью исследованных материалов и может служить дополнительным фактором, определяющим технические свойства композита.

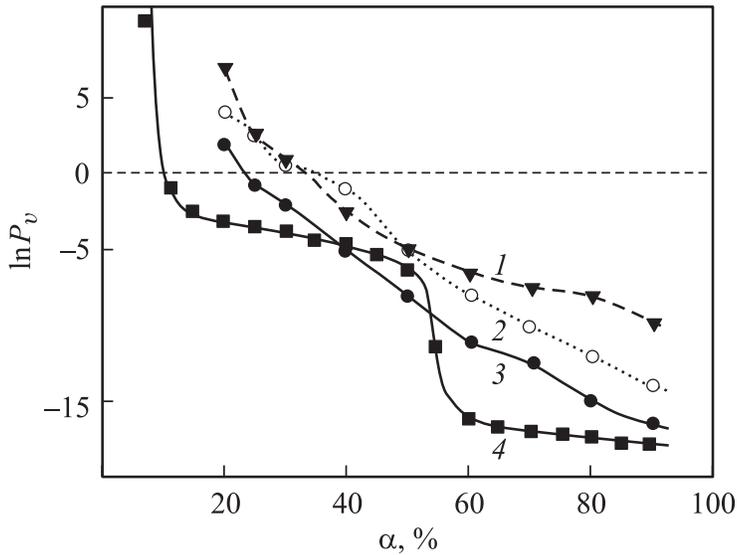
В данном сообщении приводятся результаты исследования и моделирования процесса дополнительного структурирования проводящего наполнителя в полимерных композиционных материалах с нестехиометрическими соединениями титана.

Технология получения указанных наполнителей, ЭПК и методика измерения их электропроводности описаны в [6]. Структурирование наполнителя исследовали по сканированным с высоким разрешением (4800 dpi) изображениям шлифов композита, определяя величину фрактальной размерности границ наполнителя в материале с помощью оригинальных компьютерных программ [7,8].

Общий вид концентрационных зависимостей электропроводности ЭПК с НСТ за порогом протекания, на которых проявляется эффект дополнительного структурирования наполнителя, приведен на рис. 1.

Этот эффект зависит от типа полимера, наполнителя, технологии получения ЭПК и связан с анизотропией электропроводности исследованных ЭПК на микро- и макроуровне. На микроуровне анизотропия электропроводности композита связана с анизотропией линейных размеров частиц наполнителя (выражаемой отношением диаметра частицы к длине —  $d/l$ ), на макроуровне анизотропия связана с существованием преимущественного направления роста ( $P_{v,n}$ ) проводящих кластеров в материале. Оба уровня анизотропии могут регулироваться технологическими особенностями получения наполнителя и композита соответственно [9,10]. Проводимость низконаполненного композита будет в основном определяться существованием в его объеме одно- и двумерных проводящих структур, а высоконаполненного — трехмерных, за счет возникновения структур дополнительной связности между частицами наполнителя [3,4,6]. В переходной области, которой соответствует перегиб на рис. 1, очевидно, наблюдается смена этих предельных структур.

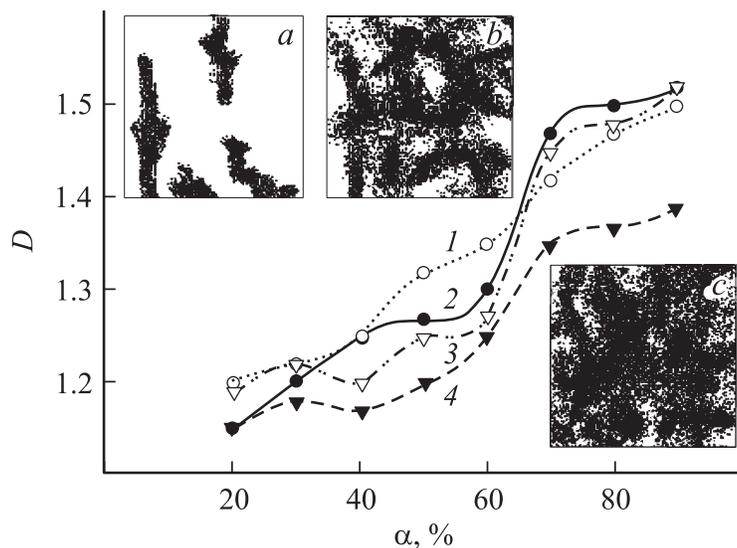
Для исследования описанного явления предлагается использовать метод фрактографии, в котором основной величиной, описывающей структурирование, является фрактальная размерность границ кластера



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости электропроводности материалов, наполненных  $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.2}$  на основе различных полимерных матриц и полученных по различным технологиям: 1 — полиэтилен низкого давления (вальцевание), 2 — фенолформальдегидная смола СТ 1138 (порошковая технология), 3 — сополимер (1:1:2) стирола с малеиновым ангидридом и *N*-фенилзамещенным малеинимидом (полимеризационное наполнение), 4 — модельная зависимость, полученная программой „Cluster“ для частиц  $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.2}$  с параметром  $l/d = 40$  и значения  $P_{v,n}$  кластера 0.1.

наполнителя ( $D$ ) [11], для чего был разработан комплекс компьютерных программ и соответствующая автоматизированная установка [12]. Так, например, зависимость  $D = f(\alpha)$  для ЭПК с  $\text{TiC}_x$ , полученная на этой установке, приведена на рис. 2.

Фрактографическое исследование показало существование отчетливого скачка величины  $D$  при переходе границы содержания наполнителей 65–75 vol.%, совпадающей с границей соответствующего перехода на концентрационной зависимости электропроводности материалов (рис. 1). Величина скачка в 0.2–0.4 единицы  $D$  свидетельствует об образовании в ЭПК структур дополнительной связности между двумя



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость фрактальной размерности и вид модельного кластера из частиц  $\text{TiC}_{0.6}$  до (*a*), в момент (*b*) и после (*c*) перколяционного перехода при  $P_{v,n} = 0.1$  для композита на основе полиэтилена с различными наполнителями: 1 —  $\text{TiC}_{0.75}$ , 2 —  $\text{TiC}_{0.6}$ , 3 —  $\text{TiC}_{0.9}$ , 4 —  $\text{TiC}_{0.5}$ .

предельными, которые покрывают от 10 до 15% площади среза, и общем изменении морфологии проводящей структуры ЭПК [13]. Указанное структурирование можно объяснить присутствием в них до 20–22 vol.% частиц вытянутой формы, образованных при СВС с участием дендритов и игольчатых агломератов исходного титана [14].

Изучение кластеризующихся двухфазных систем, к которым относятся и описанные выше композиты, можно проводить, руководствуясь принципами теории перколяции, в рамках которой может быть проведено и компьютерное моделирование структуры этих материалов [15]. Нами предложена компьютерная модель, основанная на случайной генерации элементов проводящего кластера, анизотропию размера которых, положение на плоскости и основное направление роста можно изменять. В рамках этой модели численно решается основная перколяционная задача, для случая анизотропной кластеризации [4],

определяются электрофизические характеристики, значения границ и моменты геометрических фазовых переходов, а также  $D$  кластера. Результатом работы программы также является визуализация моделируемой системы в виде изображения кластера в формате \*. bmp (вставки на рис. 2). Компьютерная модель реализована в виде программы для ЭВМ „Моделирование случайной кластеризации (Cluster)“ [16]. Приведем некоторые результаты моделирования изученных ЭПК программой „Cluster“.

Так, зависимости сопротивления модельных ЭПК с изотропными частицами от состава характеризуются наличием только одного скачка, отвечающего перколяционному переходу в двухфазной системе, положение которого в зависимости от  $P_{v,n}$  меняется и соответствует известным из литературы значениям [3]. Для анизотропных частиц также наблюдается аналогичная зависимость, однако положение и крутизна скачка сильно связаны с  $l/d$  и  $P_{v,n}$ . Например, при  $l/d = 5$  порог перколяции уменьшается с величины 0.55 (для изотропных частиц) до 0.25, при дальнейшем увеличении этого параметра ( $l/d = 10$  и 25) порог протекания при  $P_{v,n} = 0.1$  снижается до 0.15 и 0.08 долей соответственно.

Для систем с параметром  $l/d$  от 35 до 55 порог протекания расположен вблизи 0.06–0.07 и слабо зависит от  $P_{v,n}$ , а на концентрационных зависимостях электропроводности четко проявляется перегиб в районе 0.6–0.7 долей проводящей фазы, который совпадает с описанным выше эффектом дополнительного структурирования (см. рис. 1). Рассчитываемая в программе величина  $D$  также показывает существование второго перколяционного перехода в модельных системах, ее значение при этом изменяется скачкообразно от 1.3508 до 1.5120, в то время как до и после этого порога перколяции она изменяется плавно (рис. 2).

Таким образом, проведенное фрактографическое исследование и компьютерное моделирование особенностей структуры и электрофизических свойств полимерных композитов с нестехиометрическими проводящими соединениями титана позволили не только четко зафиксировать, но и установить причину дополнительного структурирования наполнителя в этих материалах.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (проект № МК-1922.2005.3).

## Список литературы

- [1] Патент РФ № 2189998 // БИ. 2002. № 27.
- [2] Патент РФ № 2237071 // БИ. 2004. № 27.
- [3] Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984.
- [4] Оделевский В.И. // ЖТФ. 1991. Т. 21. № 11. С. 1379.
- [5] Ишков А.В., Сагалаков А.М. // Вестник ТГУ. Бюлл. № 44. Апрель, 2005. С. 41.
- [6] Ишков А.В., Сагалаков А.М. // Ползуновский альманах. 2005. № 3. С. 115.
- [7] Св-во прогн. ЭВМ № 2004612560 // Бюл. 2004. № 4.
- [8] Св-во прогн. ЭВМ № 2004612598 // Там же.
- [9] Чмутин И.А., Летагин С.В., Шевченко В.Г. и др. // ВМС. 1994. Т. 36. № 4. С. 699.
- [10] Ишков А.В., Сагалаков А.М. // Мат. Междунар. н.-п. конф. „Дни науки–2005“. Т. 47. Днепропетровск: Химия, 2005. С. 46.
- [11] *Fractal and local order in polymeric materials* / Ed. by G. Kozlov, G. Zaikov. N.Y.: Nova Science Publishers Inc., 2001.
- [12] Ишков А.В. // Труды III конф. по научн. прогн. обесп. „Практика применения научного программного обеспечения в образовании и научных исследованиях“. С.-Петербург, 2005. С. 110.
- [13] Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
- [14] Химия синтеза сжиганием / Под ред. М. Коидзуми. М.: Мир, 1998.
- [15] Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Наука, 2002.
- [16] Св-во прогн. ЭВМ № 2005612128 // Бюл. 2005. № 3.