

На правах рукописи

Вольнова Диана Владимировна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ
НИТЕЙ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

Специальность 2.6.11. – Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» на кафедре Инженерного материаловедения и метрологии.

Научный руководитель: **Цобкалло Екатерина Сергеевна**
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», заведующая кафедрой Инженерного материаловедения и метрологии

Официальные
оппоненты: **Рымкевич Павел Павлович**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное военное образовательное учреждение высшего образования «Военно-космическая академия имени А. Ф. Можайского» Министерства обороны Российской Федерации, профессор кафедры физики.

Резник Александр Сергеевич, кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», доцент Высшей школы высоковольтной энергетики

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита диссертации состоится в 21 декабря 2023 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.385.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 437.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 190068, Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 46, <https://sutd.ru/nauka/dissertacii/>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Михаилиди Александра Михайловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в промышленности широко востребованы полимерные материалы (ПМ), эксплуатационные свойства которых, в том числе и электрические, можно проектировать заранее. Полимерные материалы, как правило, являются диэлектриками, т. е. плохо проводят электрический ток. В некоторых случаях это ценные свойства, однако, для многих применений существует потребность в полимерных материалах с пониженным электрическим сопротивлением: антистатических, которые используются во взрывоопасных условиях (шахты, рудники); экранирующих электромагнитные поля (для изготовления материалов кабелей специального назначения); электропроводящих (в корпусах, деталях специальных устройств). Варьирование значений электрического сопротивления полимерных материалов, в том числе и волокон, возможно путем введения в полимерную матрицу различных видов электропроводящих наполнителей, т. е. путём создания композитных материалов (КМ). Проведение экспериментов при создании нового КМ очень финансово и энергозатратный процесс, поэтому одной из проблем современных исследователей является прогнозирование электропроводящих свойств материала. Одним из решений данной задачи является моделирование процессов, протекающих в КМ.

Степень разработанности темы исследования. На сегодняшний день накоплен достаточно большой объём экспериментальных исследований электропроводящих свойств блочных и плёночных композитов. Существенно меньше исследований посвящено композитным волокнам, в особенности в области разработки методов математического описания, моделирования и прогнозирования процесса электропереноса, протекающего в них. Для описания данного процесса исследователи применяли метод узлов и решеток, который требует очень больших вычислительных мощностей, другие исследователи моделируют только часть процесса переноса электрического заряда в КМ, а именно порог протекания, с помощью S-образной функции. Поэтому одной из важнейших научных задач является моделирование и прогнозирование всего процесса электропереноса, протекающего в полимерных композитных волокнистых структурах.

Цель работы состоит в разработке математической модели процесса электропереноса в композитных волокнистых структурах, полученных добавлением в полимерную матрицу углеродных нанонаполнителей разного типа.

Основные задачи работы:

- на основании исследования экспериментальных данных построить математическую модель зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимерных композитных нитей от концентрации изотропных и анизотропных углеродных наночастиц; обосновать адекватность предложенной модели;
- с помощью математического моделирования определить основные параметры процесса электропереноса в композитных нитях, полученных на основе полимерной матрицы и углеродных наночастиц разного типа;
- установить взаимосвязь параметров построенной математической модели электропереноса с перколяционным процессом в композитных нитях;

-определить с помощью построенной математической модели влияние ориентационной вытяжки полимерной волокнообразующей матрицы, наполненной углеродными нанонаполнителями разного типа, на значение удельного объемного электрического сопротивления;

-на основе построенной модели определить и проанализировать параметры процесса электропереноса для композитных нитей с разной степенью ориентационной вытяжки, полученных на основе кристаллизующихся и аморфных полимерных матриц.

-проанализировать влияние технологии изготовления полимерных волокнистых композитных структур на параметры процесса электропереноса.

Положения, выносимые на защиту:

-математическая модель зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимерных пленочных нитей от типа и концентрации наполнителя;
-обоснование адекватности построенной модели при помощи аппарата теории графов и случайных графов;

-математическая модель зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимерной мононити от вида матрицы и концентрации углеродных нановолокон.

Научная новизна работы:

1. На базе методов теории графов и теории вероятностей построена математическая модель, описывающая зависимость удельного объемного электрического сопротивления полимерного композитного волокнистого материала и доказана адекватность построенной модели.

2. С помощью построенной модели определены параметры процесса электропереноса и выявлена их зависимость от строения полимерной матрицы, концентрации и типа углеродного нанонаполнителя.

3. Предложена модель, объясняющая влияние ориентационной вытяжки композитных полимерных нитей на параметры процесса электропереноса.

Теоретическая значимость работы состоит

-в объяснении на основании построенной модели эффекта состоящего в прекращении падения удельного объемного электрического сопротивления при достижении определённой концентрации наполнителя;

-в доказательстве возможности использования суперпозиции функции Больцмана для описания процесса электропереноса в композитных мононитях, полученных на основе кристаллизующихся и аморфных полимерных матриц, наполненных углеродными нановолокнами.

Практическая значимость работы заключается в том, что

- предложенные методы математического моделирования позволяют прогнозировать электропроводность композитных нитей в зависимости от используемых полимерных матриц, вида углеродных наполнителей и степени ориентационной вытяжки;

- предложенные математические методы позволяют вычислять минимальное значение концентрации наполнителя, необходимое для получения требуемых свойств.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационной работы применялись методы дифференциального исчисления, теории вероятностей и математической статистики, теории графов и случайных графов, а также критерий средней ошибки аппроксимации.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Работа соответствует следующим пунктам паспорта специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»:

2. Полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки, резины, пленки, покрытия, нетканые материалы, натуральные, искусственные и синтетические кожи, клеи, компаунды, композиты, бумага, картон, целлюлозные и прочие композиционные материалы, включая наноматериалы; свойства синтетических и природных полимеров, фазовые взаимодействия; исследования в направлении прогнозирования состава и свойства, технологии изготовления изделий и процессы, протекающие при этом; последующая обработка с целью придания специальных свойств; процессы и технологии модификации; вулканизация каучуков; сшивание пластмасс; фазовое разделение растворов; отверждение олигомеров.

4. Физические, химико-физические и биотехнологические методы модификации синтетических и природных полимеров, в том числе из растительного, животного и микробиологического сырья, белков и других природных полимеров для процессов кожевенного, мехового, целлюлозно-бумажного и других производств; анализ и разработка новых вспомогательных материалов для переработки натуральных полимеров и их применения в технологии получения натуральных, искусственных, синтетических кож, меха, волокнистых композиционных материалов, включая бумагу, картон и пр.

6. Полимерное материаловедение; методы прогнозирования и прототипирования; разработка принципов и условий направленного и контролируемого регулирования состава и структуры синтетических и природных полимерных материалов для обеспечения заданных технологических и эксплуатационных свойств; разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры; испытание и определение физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических и природных полимерных материалов и изделий; теоретические и прикладные проблемы стандартизации новых синтетических и природных полимерных материалов и технологических процессов их производства, обработки и переработки.

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается совпадением известных из литературы экспериментальных данных с расчетами, полученными с помощью современного математического аппарата и использованием пакетов стандартных программ Mathcad Edition, MATLAB, согласованностью с современным научным представлением о структуре и свойствах полимеров и композитов на их основе.

Личный вклад автора заключается в построении математической модели зависимости удельного объемного электрического сопротивления композиционного материала от структуры полимерной матрицы, вида и концентрации углеродного нанонаполнителя и степени ориентационной вытяжки, проверке адекватности построенной модели методами теории графов и случайных графов, прогнозировании с помощью построенной модели электропроводящих свойств полученного композиционного материала.

Апробация результатов работы. Результаты работы доложены на VI всероссийской научно-технической конференции с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (г. С-Пб, 2020 г.); на международной научной конференции «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах» (г. С-Пб, 2020г.); на III Международном форуме «Метрологическое обеспечение инновационных технологий» (С-Пб, 2021г); на Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2021, 2022 гг.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, 4 из них - в изданиях, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), 4 - из перечня ВАК. Список публикаций приведен в конце автореферата. Получен акт внедрения от ООО «АрктикТекс».

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 151 наименование. Работа изложена на 157 страницах, включая 54 рисунка и 17 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная и практическая значимость и достоверность полученных результатов.

Первая глава содержит обзор публикаций, посвященных описанию компонентов волокнистых композиционных материалов (КМ), исследуемых в настоящей работе: полимерных матриц, наноразмерных электропроводящих углеродных наполнителей, их применению; методам и подходам к описанию процесса электропереноса в КМ, в том числе процессу перколяции; методам экспериментального определения электропроводящих свойств.

Вторая глава посвящена описанию физических свойств полимерных матриц и углеродных нанонаполнителей, используемых при получении исследуемых в настоящей работе композитных нитей. Для исследования были выбраны полимерные матрицы полипропилена (ПП) (Бален 01270, ОАО «Уфаоргсинтез», г. Уфа) и полилактида (ПЛА) («Corbion Purac», Нидерланды). В качестве электропроводящих наполнителей использовались порошки углеродных наноматериалов: технический углерод (ТУ, П-805Э, ОАО «Ивановский техуглерод и резина», г. Иваново); углеродные нановолокна (УНВ, VGCF-H, «Showa Denko», Япония); многостенные углеродные нанотрубки (МСНТ, C_{Tube}-100, «CNT Co.»),

Корея). Выбор полимерных матриц обусловлен тем, что значения их объемного электрического сопротивления близки ($\rho_V = 10^{15}$ Ом·м – ПП; $\rho_V = 10^{14}$ Ом·м – ПЛА), обе эти матрицы волокно- и пленкообразующие. При этом ПП – сильно кристаллизующийся, стойкий к внешнему воздействию полимер, а ПЛА в неориентированном состоянии обладает аморфной структурой, кристаллизуется при ориентационной вытяжке, является биоразлагаемым. В *табл. 1* приведены основные характеристики исследуемых углеродных наполнителей.

Таблица 1 – Основные свойства различных типов углеродных наполнителей

Наименование показателя,	Тип углеродного наполнителя		
	ТУ	УНВ	МСНТ
Диаметр частицы или волокна, нм	80	150	10-40
Длина волокна, мкм	-	~5	1-25
Осевое соотношение, отн. ед.	~1	~30	≤1000
Электрическое сопротивление, Ом·м	$1,3 \cdot 10^{-3}$	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-3}$

В данной работе использовались экспериментальные данные, полученные на лабораторных образцах для изготовления которых использовался двухшнековый микрокомпаундер Xplore 5 ml Microcompounder (DSM Xplore, Нидерланды). Электропроводящие свойства композитных нитей характеризовались значением удельного объемного электрического сопротивления ρ_V (Ом·м), которое измерялось двумя способами: двухконтактным методом для образцов с $\rho_V \geq 10^6$ Ом·м и четырехконтактным методом для образцов с $\rho_V < 10^6$ Ом·м. Проведено моделирование ρ_V неориентированных ($\lambda=1$, λ -степень ориентационной вытяжки нитей) и ориентированных ($\lambda=4, 8$) пленочных нитей (толщина 20-40 мкм, ширина 2,0-3,5 мм) на основе ПП матрицы с различными концентрациями наполнителей (К) (*табл. 2*), а также неориентированных ($\lambda=1$) и ориентированных мононитей (диаметр – 400 мкм) на основе ПП ($\lambda=8$) и ПЛА ($\lambda=4, 6$), наполненных УНВ (*табл. 3*).

Таблица 2 – Содержание наполнителей (К) в пленочных нитях ПП (К – массовое содержание углеродного наполнителя в процентах от массы полимера)

Тип углеродного наполнителя	Пленочные нити с различными степенями ориентации λ		
	$\lambda = 1$	$\lambda = 4$	$\lambda = 8$
ТУ	К: 0; 10; 20; 30; 40%	К: 0; 10; 20; 30; 40%	К: 0; 10; 20; 30; 40%
УНВ	К: 0; 5; 10; 15; 20%	К: 0; 5; 10; 15; 20%	К: 0; 5; 10; 15; 20%
МСНТ	К: 0; 3; 6; 10%	К: 0; 3; 6; 10%	К: 0; 3; 6; 10%

Таблица 3 – Содержание УНВ (К) в мононитех ПП и ПЛА (К – массовое содержание углеродного наполнителя в процентах от массы полимера)

Полимерная матрица	Мононити с различными степенями ориентации λ			
	$\lambda = 1$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$	$\lambda = 8$
ПП	К: 0; 5; 10; 15; 20%	-	-	К: 0; 5; 10; 15; 20%
ПЛА	К: 0; 10; 20; 30; 40%	К: 0; 10; 20; 30; 40%	К: 0; 10; 20; 30; 40%	

Третья глава посвящена моделированию процесса электропереноса в неориентированных и ориентированных пленочных нитях, полученных на основе

ПП матрицы и трех типов углеродных нанонаполнителей – с анизотропными (ТУ), изотропными частицами (УНВ) и частицами УНТ, имеющими большой разброс длин. Экспериментальные зависимости $\rho_V(K)$ этих нитей при различных значениях λ представлены на *рис. 1*. Следует отметить, что характер всех кривых схож и носит перколяционный характер, т. е. значение ρ_V меняется на несколько порядков в небольшом диапазоне изменения значений K . Форма кривой, описывающей экспериментальные зависимости, имеет S-образный вид (*рис. 1г*). Процесс перколяции можно охарактеризовать параметрами, имеющими следующий физический смысл: $R_1 = \lg \rho_1$ – начальным значением логарифма ρ_V ; $R_2 = \lg \rho_2$ – конечным значением логарифма ρ_V ; K_0 – порогом протекания, т. е. серединой отрезка значений K , где наблюдается резкое падение ρ_V .

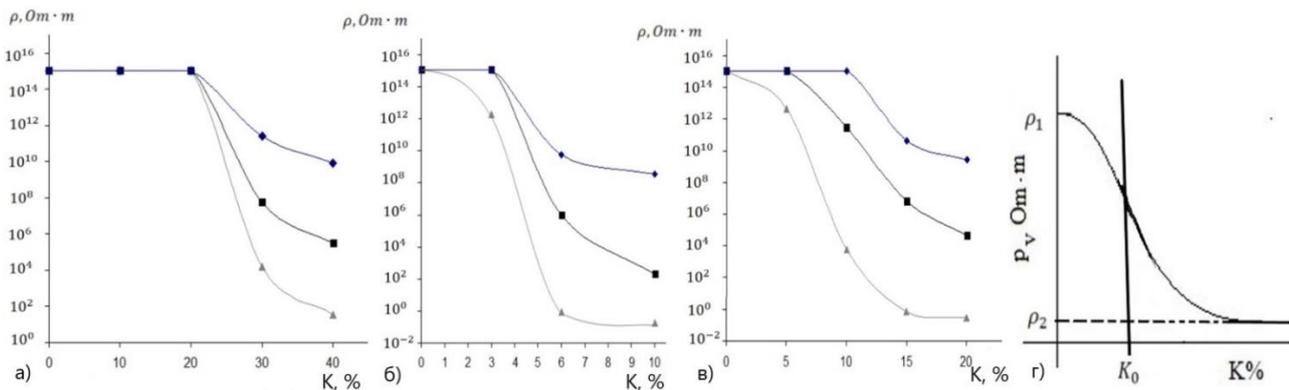


Рисунок 1 – Экспериментальные данные, описывающие зависимость ρ_V от K : а) ПП-ТУ, б) ПП-УНТ, в) ПП-УНВ, г) график, описывающий процесс перколяции

В связи с этим для описания зависимости ρ_V может быть использована сигмоидальная функция Больцмана, имеющая вид:

$$R = R_2 + \frac{R_1 - R_2}{1 + a \frac{K - K_0}{\Delta K}} \quad (1)$$

где R_1 – начальное значение функции, R_2 – конечное значение функции, K_0 – точка перегиба графика функции, ΔK – значение угла наклона φ касательной в точке K_0 , $tg \varphi = \frac{R_2 - R_1}{4 \Delta K}$, т. е. скорость падения R . Вследствии проведенной аппроксимации экспериментальных кривых (*рис. 2*) для пленочных нитей ПП-ТУ и ПП-УНВ в формуле (1) следует положить $a = e$, для ПП-УНТ – $a = 10$.

С помощью функции (1) вычислены параметры для неориентированных КМ ПП-ТУ, ПП-УНВ и ПП-УНТ и ориентированных в 4 и 8 раз. (*табл. 4, рис. 2.*)

Таблица 4 – Параметры функции (1) для неориентированных пленочных нитей и подвергнутых ориентационной вытяжке в 4 и 8 раз

λ	ПП-ТУ				ПП-УНВ				ПП-УНТ			
	R_1	R_2	ΔK	K_0	R_1	R_2	ΔK	K_0	R_1	R_2	ΔK	K_0
1	15,0±0,1	1,0±0,1	0,37	29,0±0,1	15,0±0,1	-1,0±0,1	2	8,0±0,1	15,0±0,1	-1,0±0,1	1,5	3,0±0,1
4	15,0±0,1	5,0±0,1	0,37	29,0±0,1	15,0±0,1	5,0±0,1	2	10,0±0,1	15,0±0,1	2,0±0,1	1,3	5,0±0,1
8	15,0±0,1	10,0±0,1	0,37	29,0±0,1	15,0±0,1	10,0±0,1	0,06	12,0±0,1	15,0±0,1	9,0±0,1	1,3	5,0±0,1

Предложенная модель позволяет достаточно точно определить два важнейших параметра процесса электропереноса, требуемые для решения задач данной работы

– величину порога протекания (K_0) и значение конечного удельного объемного электрического сопротивления (R_2). Также показано, что предложенная модель хорошо описывает имеющиеся экспериментальные зависимости $\lg \rho(K)$. На *рис. 2* представлены зависимости $R(K) = \lg \rho(K)$ неориентированных композиционных ПМ на основе ПП ($\lambda = 1$) и подвергнутых ориентационной вытяжке в 4 раза ($\lambda = 4$) и в 8 раз ($\lambda = 8$). Из проведенных расчётов следует, что ориентационная вытяжка пленочных нитей ПП-ТУ и ПП-УНТ практически не влияет на величину K_0 . Также анализ результатов моделирования показывает, что, в зависимости от ориентационной вытяжки полимерной матрицы существенно меняется значение конечного удельного объемного электрического сопротивления R_2 . Полученные данные позволяют оценить, в какой степени ориентационная вытяжка позволяет снизить значение R_2 до требуемого уровня. Изменения значения R_2 для композиционных пленочных нитей ПП-ТУ, ПП-УНВ, ПП-УНТ с различной степенью ориентации представлена на *рис. 3*.

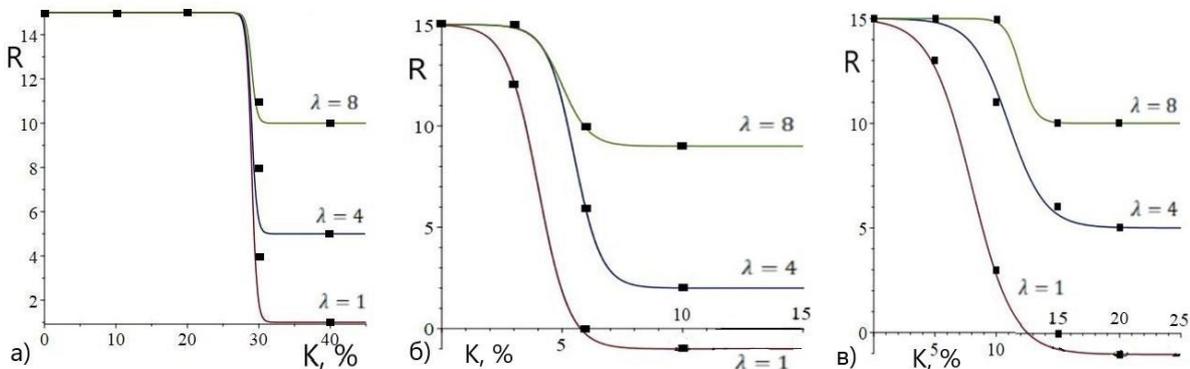


Рисунок 2 – Зависимости $R = \lg \rho_v$ от концентрации наполнителя K : а) ПП-ТУ, б) ПП-УНТ, в) ПП-УНВ. Точки – экспериментальные данные; сплошные линии – зависимости $R(K)$, построенные с помощью формулы (1)

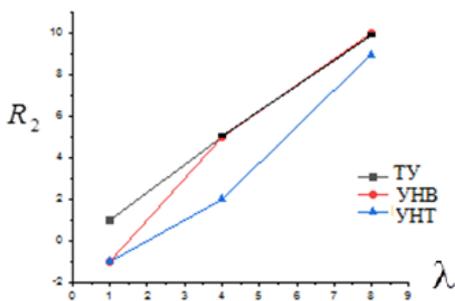


Рисунок 3 – Зависимость конечного значения сопротивления (R_2) от степени ориентационной вытяжки (λ) КМ с различными наполнителями

Предложенное математическое моделирование также позволяет вычислять важные физические величины, характеризующие перколяционный процесс: концентрацию наполнителя K_1 , при котором начинается процесс и значение концентрации K_2 , при котором этот процесс заканчивается и ρ_v выходит на насыщение (*табл. 5*).

Таблица 5 – Значения K_1 и K_2 для пленочных нитей ПП-ТУ, ПП-УНТ, ПП-УНВ

Наполнитель	Степень вытяжки	Значение концентрации наполнителя в начальной предельной точке, K_1 , %	Значение концентрации наполнителя в конечной предельной точке, K_2 , %

ТУ	$\lambda = 1$	$28,3 \pm 0,1$	$29,7 \pm 0,1$
	$\lambda = 4$	$28,3 \pm 0,1$	$29,7 \pm 0,1$
	$\lambda = 8$	$28,3 \pm 0,1$	$29,7 \pm 0,1$
УНВ	$\lambda = 1$	$4,6 \pm 0,1$	$11,4 \pm 0,1$
	$\lambda = 4$	$8,0 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$
	$\lambda = 8$	$10,8 \pm 0,1$	$13,2 \pm 0,1$
УНТ	$\lambda = 1$	$2,7 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$
	$\lambda = 4$	$4,4 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,1$
	$\lambda = 8$	$3,9 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,1$

Также вычисление R_2 позволяет прогнозировать какие электрические свойства приобретает КМ (табл. 6). Адекватность построенной модели проверена с помощью критерия средней ошибки аппроксимации.

Таблица 6 – Электрические свойства КМ в зависимости от ориентационной вытяжки

Свойства	Значение удельного объемного электрического сопротивления, Ом·м	КМ и степень вытяжки
Антистатические	$[10^5, 10^9]$	ПП-ТУ и ПП-УНВ при $\lambda = 4$
Экранирующие электромагнитные поля	$[10^2, 10^5]$	ПП-УНТ при $\lambda = 4$
Электропроводящие	$[10^{-5}, 10^2]$	КМ ПП-ТУ, ПП-УНВ, ПП-УНТ при $\lambda = 1$

В четвертой главе при помощи методов теории графов и теории вероятностей обосновываются физические особенности процесса перколяции в системе полимер-проводящий наполнитель, описанные с помощью предложенной модели (1). Доказательство проведено для КМ ПП-УНВ. Образованную в КМ проводящую структуру можно представить в виде графа, ребрами которого будут являться частицы УНВ, а вершинами – места соприкосновения волокон. Граф является нагруженным, весом служит величина сопротивления ребра между вершинами плюс сопротивление в конечной для данного ребра вершине - в местах контакта частиц УНВ. Сопротивление отдельного дерева пропорционально количеству вершин и суммарной длине ребер. Мы полагаем, что при оценке суммарного сопротивления проводящего кластера важны: минимально возможная (идеальная) длина отдельного полностью сформированного проводящего пути (дерева), которая непосредственно связана с количеством вершин в звене (n), количеством таких проводящих кластеров (m), а также с вероятностью образования вершины графа (p). Величины n , m , p зависят, прежде всего, от геометрии композита, от концентрации проводящих частиц наполнителя, в нашем случае УНВ, и их длины. Между параметрами может присутствовать корреляционная зависимость, которую мы в данном случае считаем несущественной. Вероятность появления вершины графа p носит случайный характер. Для оценки вероятности появления контакта между частицами наполнителя используем теорию случайных графов, согласно которой критическая (пороговая) вероятность $p^* = \frac{\ln n}{n}$, где n – число вершин графа. Если вероятность больше критической $\frac{\ln n}{n} < p \leq 1$, то образуется связный граф, что

соответствует формированию проводящей цепочки. Так как вероятность контакта зависит от концентрации наполнителя, то эти оценки позволяют понять появление на экспериментальных зависимостях резкого уменьшения значения удельного объемного электрического сопротивления при определенном значении концентрации наполнителя.

С помощью методов теории вероятностей установлено, что вероятность образования хотя бы одной проводящей цепи можно вычислить по формуле:

$$P(n, m, p) = 1 - (1 - p^n)^m \quad (2)$$

Методами математического анализа было проведено исследование свойств функции (2), которая описывает проводимость КМ. Установлено, что:

1. При увеличении числа проводящих кластеров сопротивление всего графа падает. При сохранении исходной структуры полимера количество проводящих кластеров увеличивается с увеличением K . Это объясняет возрастание проводимости, а, следовательно, падение сопротивления, при увеличении концентрации наполнителя в определенном диапазоне.

2. Функция (2) имеет горизонтальную асимптоту. Это означает, что все возможные кластеры минимальной длины уже сформировались и дальнейшее увеличение концентрации наполнителя практически не меняет значения проводимости (или удельного объемного электрического сопротивления). Этот результат объясняет наличие плато на экспериментальных зависимостях $\lg \rho_V(K)$, начиная с определенного значения концентрации наполнителя.

3. Увеличение количества вершин n уменьшает вероятность формирования проводящих цепей, но при этом увеличивает их сопротивление за счет наличия контактов. Поэтому наличие плато в конце перколяционного процесса может быть также связано с формированием разветвлённых с большой протяжённостью цепей, имеющих большое количество вершин, и, следовательно, низкую проводимость. Наличие таких цепей не вносит существенный вклад в общую проводимость КМ.

4. Функция (2) возрастающая, имеет точку перегиба, которая соответствует порогу протекания (K_0), до нее график имеет выпуклость вниз, а после – вверх.

Тем самым с учетом всех предположений и с помощью методов теории рядов показано, что для моделирования зависимости $R(K)$ можно использовать функцию вида (1). Анализ формулы (2) позволяет сделать еще один вывод. Даже если p близко к единице, вероятность возникновения длинной цепи случайным образом мала, а это означает, что УНВ и УНТ при внесении в матрицу уже имеют сформированные цепочки, которые при малых концентрациях не образуют замкнутые цепи при формировании проводящих кластеров. Увеличение концентрации позволяет сформировать проводящие кластеры и ρ_V начинает уменьшаться. Ориентационное вытягивание полимерной матрицы приводит к существенным структурным изменениям, что приводит и к перегруппировкам частиц, образующих проводящий кластер, связанным, в первую очередь, с частичной потерей контактов. Утерянные контакты могут быть восстановлены увеличением концентрации этих частиц в объёме КМ. То же можно сказать и про изотропные частицы ТУ. В этом случае ребром дерева будет служить структура, собранная из частиц наполнителя – «гроздь».

Также на основе предложенной модели (2) проведена оценка зависимости проводимости от величины средней длины частицы анизотропного проводящего наполнителя, что позволяет прогнозировать значения проводимости (следовательно, и удельного объемного электрического сопротивления) КМ с наполнителями разной длины. Показано, что увеличение средней длины наполнителя приводит к уменьшению концентрации наполнителя (K), при которой достигается то же значение проводимости, причем зависимость (3) имеет нелинейный характер:

$$K \simeq A e^{\frac{b}{l}} \quad (3)$$

где A, a – коэффициенты пропорциональности, l – средняя длина нановолокна, $b = -a \ln p$, $b > 0$, p – вероятность пересечения волокон.

В главе 5 проводится математическое моделирование процессов электропереноса в полимерных композитных мононитях. Мононити сформованы из круглой фильеры на основе двух типов полимерных матриц – ПП и ПЛА и наполнены УНВ. Экспериментальные зависимости $\rho_V(K)$ неориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ и подвергнутых ориентационной вытяжке представлены в *табл. 7*.

Таблица 7 – Экспериментальные зависимости $R = \lg(\rho)$ мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ от вида полимерной матрицы, концентрации УНВ и степени вытяжки

$R = \lg \rho$, Ом · м	λ	K, %								
		0	1	3	5	7	8	10	15	20
ПП-УНВ	$\lambda = 1$	15,0 ± 0,1	8,7 ± 0,1	3,1 ± 0,1	3,1 ± 0,1	—	3,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,0 ± 0,1
	$\lambda = 8$	15,0 ± 0,1	9,3 ± 0,1	4,7 ± 0,1	4,7 ± 0,1	—	4,7 ± 0,1	4,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1
ПЛА-УНВ	$\lambda = 1$	14,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,1 ± 0,1	—	3,0 ± 0,1	—	-0,3 ± 0,1
	$\lambda = 4$	14,0 ± 0,1	3,2 ± 0,1	3,1 ± 0,1	3,1 ± 0,1	3,5 ± 0,1	—	3,0 ± 0,1	—	3,3 ± 0,1
	$\lambda = 6$	14,0 ± 0,1	3,1 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,1	—	3,3 ± 0,1	—	3,5 ± 0,1

Ориентационная вытяжка полимерной композитной мононити приводит к увеличению расстояния между проводящими частицами наполнителя, что приводит к перестройке проводящего кластера и потере проводящих путей. Анализ экспериментальных данных (*рис. 4*) позволяет отметить следующие особенности представленных зависимостей: изменение величины R носит нелинейный характер и может быть разбито на 4 участка, два из которых характеризуются резким уменьшением значения R , а на двух других наблюдается достаточное постоянство величины R . Участки с резким падением ρ_V могут быть отнесены к протеканию перколяционных процессов, на которые обратим особое внимание. Опираясь на математическую модель композитных пленочных нитей, представленную в главе 3, можно сделать вывод, что для моделирования сложных перколяционных зависимостей, проходящих в мононитях ПП-УНВ и ПЛА-УНВ можно использовать суперпозицию двух функций вида (1), т. е. функцию вида (4), которая в литературе называется двойной функцией Больцмана:

$$R = \frac{R_1 - R_2}{1 + e^{\frac{K-K_1}{\Delta K_1}}} + \frac{R_2 - R_3}{1 + e^{\frac{K-K_2}{\Delta K_2}}} + R_3, \quad (4)$$

где R_1 – начальное значение функции; R_2 – значение функции, при котором появляется первое плато; R_3 – значение функции, при котором появляется второе плато; K_1, K_2 – точки перегиба графика функции, $\Delta K_1, \Delta K_2$ определяют значение угла наклона касательной φ к графику функции в точках K_1 и K_2 , соответственно. Графики зависимостей R невытянутых мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ от концентрации наполнителя представлены на *рис. 4*.

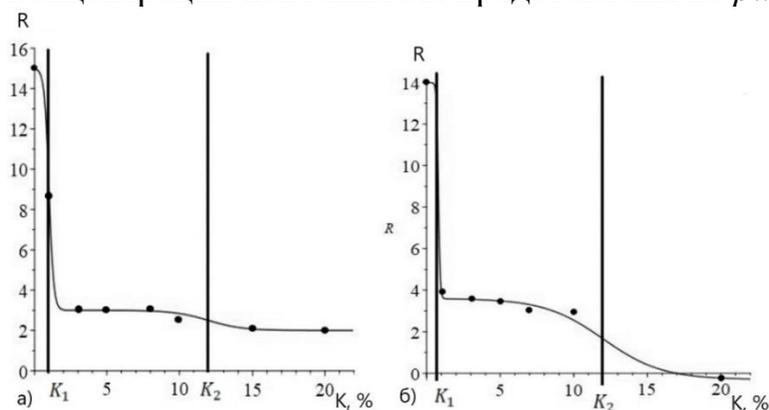


Рисунок 4 – Зависимости R невытянутых мононитей а) ПП-УНВ и б) ПЛА-УНВ от концентрации наполнителя. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – зависимости $R(K)$, построенные с помощью формулы (4)

Физически $R_1 = \lg \rho_1$ – значение логарифма ρ_V ненаполненной матрицы, $R_2 = \lg \rho_2$ – значение логарифма ρ_V при выходе на первое плато, $R_3 = \lg \rho_3$ – значение логарифма ρ_V при выходе на второе плато, ниже этого значения величина сопротивления не падает, K_1, K_2 – концентрации наполнителя, при которых наблюдаются пороги протекания. Значения параметров уравнения (4) для неориентированных композитных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ и подвергнутых ориентационной вытяжке представлены в *табл. 8*.

Таблица 8 – Значения параметров функции (4) для невытянутых мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ и подвергнутых ориентационной вытяжке

Параметры функции (4)	ПП-УНВ		ПЛА		
	$\lambda = 1$	$\lambda = 8$	$\lambda = 1$	$\lambda = 4$	$\lambda = 6$
R_1	$15,0 \pm 0,1$	$15,0 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$
R_2	$3,0 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$
R_3	$2,0 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$-0,3 \pm 0,1$	$0 \pm 0,1$	$0 \pm 0,1$
K_1	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
K_2	$12,0 \pm 0,1$	$14,0 \pm 0,1$	$12,0 \pm 0,1$	$25,0 \pm 0,1$	$29,0 \pm 0,1$
ΔK_1	0,16	0,16	0,06	0,06	0,06
ΔK_2	1,20	1,20	2,00	2,00	2,00

С помощью построенной модели проведен анализ характера зависимостей $R = \lg(\rho)$ от K и сравнение процесса электропереноса в невытянутых мононитах ПП-УНВ, ПЛА-УНВ. Также было рассмотрено влияние ориентационной вытяжки мононитей на процесс перколяции. Мононити ПП-УНВ подвергались вытяжке в 8 раз ($\lambda = 8$), на основе ПЛА – в 4 ($\lambda = 4$) и 6 раз ($\lambda = 6$). (*рис. 5*)

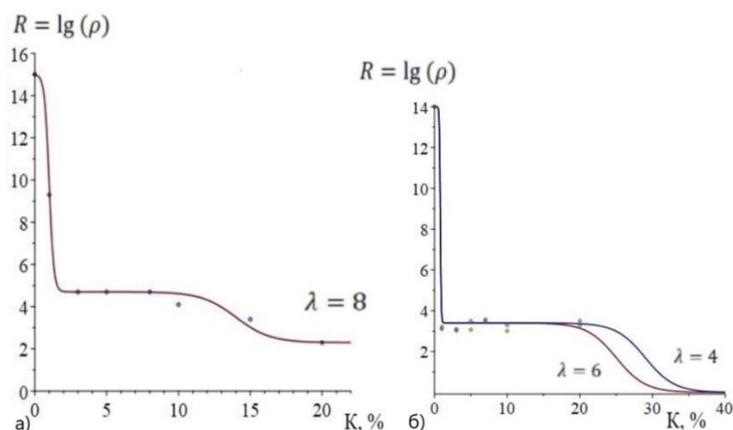


Рисунок 5 - Зависимость $R(K)$ ориентированных мононитей а) ПП-УНВ и б) ПЛА-УНВ. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – зависимости $R(K)$, построенные с помощью формулы (4)

Характер поведения аппроксимационной кривой не меняется при ориентационной вытяжке мононити независимо от типа полимерной матрицы, поэтому для моделирования полученных зависимостей $R(K)$ также будем использовать формулу (4). Параметры процесса электропереноса ориентированных мононитей ПП-УНВ и ПЛА-УНВ также представлены в *табл. 6*. Отметим, что ориентационная вытяжка не влияет на величину K_1 и на скорость падения ρ_V на обоих перколяционных участках независимо от типа матрицы. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в процессе формования мононити из фильеры создаются проводящие цепочки, и для образования проводящего кластера необходима малая концентрация УНВ, из-за чего наступает первое падение ρ_V . Затем наступает область насыщения, где все проводящие кластеры уже сформированы и дальнейшее увеличение K не приводит к формированию новых. С определенного значения K начинают формироваться новые цепочки, что и приводит ко второму падению ρ_V .

С помощью функции (4) вычислены значения концентрации наполнителя, при которой начинается первый перколяционный процесс \hat{K}_1 , и \hat{K}_2 , при которой заканчивается второй перколяционный процесс, т. е. ρ_V выходит на насыщение. Установлено, что неориентированный и ориентированный КМ ПП-УНВ получает экранирующие свойства, а мононити ПЛА-УНВ приобретают электропроводящие свойства независимо от ориентационной вытяжки полимерной матрицы.

ВЫВОДЫ

1. На основании исследования экспериментальных данных построена математическая модель зависимости удельного объемного электрического сопротивления полимерных композитных нитей от концентрации углеродных нанонаполнителей разного типа.
2. С помощью теории графов обоснована адекватность использования функции Больцмана для моделирования процесса электропереноса в полимерных волокнистых материалах.
3. На базе математического моделирования определены следующие основные параметры процесса электропереноса в композитных нитях, полученных на основе термопластичной волокнообразующей полимерной матрицы и углеродных наночастиц разного типа: порог протекания K_0 , $\lg \rho_2$ – конечное значение логарифма

удельного объемного электрического сопротивления; концентрации наполнителя K_1 и K_2 , при которых начинается и заканчивается падение сопротивления. Установлена взаимосвязь параметров построенной модели (функции Больцмана) с физическими параметрами этого процесса.

4. На основе построенной модели определены и проанализированы параметры процесса электропереноса для композитных нитей, полученных на основе полимерных матриц различного строения и с разной степенью ориентационной вытяжки. Установлено, что ориентационная вытяжка не влияет на концентрацию наполнителя, при которой заканчивается перколяционный процесс, но существенно влияет на значение конечного УОЭС композитного материала.

5. На основе построенной модели установлено, что в полимерных композитных мононитях, наполненных проводящими углеродными наночастицами, концентрационные зависимости удельного объемного электрического сопротивления носит более сложный характер (суперпозиция функции Больцмана), чем в полимерных композитных пленочных нитях, что связано с некоторыми технологическими особенностями изготовления композитного материала.

6. С помощью построенной модели установлено, какие электрические свойства получит КМ в зависимости от выбора полимерной матрицы, углеродного нанонаполнителя и степени ориентационной вытяжки.

Перспективы дальнейшего исследования. В ходе дальнейшего исследования будет построена модель, которая учитывает форму и размер используемых наполнителей, а также зависимость механических свойств от концентрации наполнителя..

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в зарубежных изданиях, входящих в базы данных Scopus и Web of Science

1. Tsobkallo, E.S. Relationship of mathematical and structural modeling of the electrical conducting properties of composite film fibers with isotropic and anisotropic carbon nanofillers / E.S. Tsobkallo, D.V. Vol'nova, G.P. Meshcheryakova // *Fibre Chemistry*. – 2020. – Vol. 52. – № 3. – P. 141-147.

2. Meshcheryakova, G.P. Statistical approach to description of percolation processes in composite filaments filled with anisotropic nonagglomerating carbon nanofiller / G.P. Meshcheryakova, E.S Tsobkallo, D.V. Vol'nova // *Fibre Chemistry*. – 2021. – Vol. 53. – № 2. – P. 61-67.

3. Volnova, D.V. Development of a method for determining the main parameters of the percolation process in antistatic composite polymer materials / D.V. Volnova, E.S. Tsobkallo, G.P. Meshcheryakova, O.A. Moskalyuk // *Key Engineering Materials*. – 2022. – Vol. 899. – P. 392-397.

4. Moskalyuk, O.A. Modeling of the electrotransport process in PP-based and PLA-based composite fibers filled with carbon nanofibers / O.A. Moskalyuk, D.V. Volnova, E.S. Tsobkallo // *Polymers*. – 2022. – Vol.14. – №12. – 2362.

Публикации в журналах, входящих в перечень ВАК

5. Вольнова, Д.В. Математическое моделирование концентрационных зависимостей электропроводности плёночных нитей, наполненных углеродными нанотрубками / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. –2019. –Т. 43. –№ 1. –С. 15-18.
6. Вольнова, Д.В. Математическое описание электропроводящих свойств композиционных материалов, наполненных углеродными наночастицами / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // Дизайн. Материалы. Технология. – 2019. –№3. –С. 52-56.
7. Вольнова, Д.В. Влияние ориентационной вытяжки на электрические свойства полимерных композитных мононитей, наполненных углеродными нановолокнами. / Д.В. Вольнова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. –2023. –Т.59. –№2. –С. 66 – 70.
8. Вольнова, Д.В. Математическое моделирование концентрационных зависимостей процесса электропереноса в полимерной композитной мононити, наполненной углеродными нановолокнами, от структуры матрицы / Д.В. Вольнова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. –2023. –Т.59. – №2. –С. 83 – 86.

Материалы конференций

9. Вольнова, Д.В. Статистический подход к моделированию электропроводящих процессов в нанокompозитных материалах со специальными электропроводящими свойствами / Е.С. Цобкалло, Д.В. Вольнова, Г.П. Мещерякова // Тезисы докладов VI Всеросс. науч.-практич. конф. с уч-ем молод. ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». СПб, 2020. –С. 17-18.
10. Вольнова, Д.В. Моделирование электропроводящих процессов в полимерных нанокompозитных материалах / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // Тезисы докладов Международ. науч. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах». СПб, 2020. –С. 104-105.
11. Вольнова, Д.В. Определение порогового значения концентрации углеродного наполнителя в полимерных композиционных волокнах / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // Тезисы докладов II Международ. науч. конф. «Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах». СПб, 2021. –С. 62-63.
12. Вольнова, Д.В. Разработка методики определения основных параметров перколяционного процесса в антистатических композитных полимерных материалах / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова // Материалы III Международного форума «Метрологическое обеспечение инновационных технологий». СПб, 2021. – С. 111-112.
13. Вольнова, Д.В. Теоретическое моделирование электропроводящих свойств волокон на основе полимерных композитов / Д.В. Вольнова, Е.С. Цобкалло, Г.П. Мещерякова, О.А. Москалюк // Материалы XVIII Международ. науч.-практич. конф. «Микитаевские чтения». Нальчик, 2022. –С. 79.