



UDC 691.43+696.1+666.64

**Author:** KUDRYAVTSEV Pavel Gennadievich, Professor, PhD in Chemistry, Deputy Director for Research and Development Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center (Israel), Academician of International Academy of Sciences for Ecology and Human Safety and Russian Academy of Natural Sciences, Author of 252 scientific works, including 4 monographs, has 35 inventions. He was awarded the M.V. Lomonosov medal, Commander of the Order «The Star of the Scientist» and was awarded the honorary title «Honored Worker of Science», awarded the medal of P.A. Stolypin, and honorable diamond sign of the Chamber of Commerce and Industry of the Russian Federation. Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, POBox 73, Migdal HaEmek 2310001, Israel, e-mail: pgkudr89@gmail.com

---

## STRUCTURE OF PORES IN SOLID POROUS BODIES. PART II

---

### EXTENDED ABSTRACT:

Porous materials are formed from dispersed particles of various shapes. The porous structure of such materials is determined by the shape and nature of the packing of their structural units. As a model for the analysis of the structure of porous materials, model-packing units were selected in the form of spherical particles and fibers. Separately, the pore structure in foam-like regular porous materials was considered. It is shown that the pore volume in such packages grows with the reduction of the coordination number of the packed spherical particles. To study this regularity, the structural types of crystal lattices of various chemical substances were analyzed. Examples of such packages are most metallic elements and all inert gases, except for helium. These substances crystallize in simple structural types. All of them can be considered as packing of balls of identical radii. Such regularities are observed strictly up to the coordination number 4. With coordination number 3, a very openwork, loose package is formed. When forming mixed packages, the coordination number can have fractional values. A special group is represented by structures with coordination number  $<3$ . For



such structures, an analysis of possible combinations of mixed structures with coordination numbers 3 and 2 was made. On the basis of the analysis of the porosity data for various types of packages of spherical particles, an empirical relationship is obtained between the binding porosity and the coordination number of the corresponding package:  $\alpha = \alpha_{\infty}' + B'/(n-n_0)$ . An analysis of this dependence showed that there is a certain critical value of the average coordination number by the structure in the disperse systems structures. Less than this value, there is no rigid structure of the framework of the material collected from individual particles. Below this coordination number, the particles are collected only into separate chain structures that are not related to each other, in which the coordination number is 2. The task of analyzing the packing of fibrous particles is much more complicated than this analysis for spherical particles. The article presents data of computer modeling of the formation of such structures. An attempt to model fibrous structures by analogy with an openwork packing of spherical particles has also been made. For this and other packing models, the corresponding empirical dependencies were obtained. Gel-like materials are characterized by openwork packing of particles that form gel. They have fractal and hierarchical nature of the structure. The value of the fractal dimension allows one to determine how the structure of the gel was organized. Analysis of the formation of possible structures in the sol-gel transition showed there is a limiting fractal dimension above which no other structure can be formed from a sol with given properties. This fractal dimension is the amount to which it tends to form a gel structure during the aggregation of the sol, and during the formation of the gel structure, after passing through the sol-gel transition point. The structure of foam-like regular porous materials was analyzed. This analysis showed that the state of foam with polyhedral cells is close to the equilibrium state, so these foams have greater stability than foams with spherical cells. Therefore, for the convenience of description, a cellular model based on existing regular polyhedra was applied to these materials. This model was the basis to calculate the dependence of the fraction of the solid phase in a porous foam-like solid material, constructed on cells having the form of various regular polyhedra. The densest structures are formed in the case of using tetrahedral and octahedral cells. The intermediate position is occupied by cubic cells representing a regular three-dimensional network of regular mutually perpendicular columns and bridge.

**Key words:** porous materials; pores; porosity; packing spheres; packing of fibers; fractal structure; foam-like materials; coordination number; fractal dimension.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155)



**MACHINE-READABLE INFORMATION ON CC-LICENSES (HTML-CODE) IN METADATA OF THE PAPER**

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Structure of pores in solid porous bodies. Part II</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/">Kudryavtsev P.G. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>.<br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/</a>.<br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="mailto:pgkudr89@gmail.com" rel="cc:morePermissions">pgkudr89@gmail.com</a>.
```

*The part 1 of the paper by Kudryavtsev P.G. «Structure of pores in solid porous bodies» will be published in the issue 5/2018 in the Internet-Journal «Nanotechnologies in Construction».*

**References:**

1. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Nanostructured materials, production and use in construction. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 27–45. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45. (In Russian).
2. Kudryavtsev P.G. Composition and structure of porous heat-resistant inorganic composite materials. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 4, pp. 94–119. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-94-119. (In Russian).
3. Shabanov V.F., Zyryanov V.Ya. Fotonnnye kristally i nanokompozity [Photonic crystals and nanocomposites]. Novosibirsk, SB RAS, 2009. (In Russian).
4. Plekhanov A.I., Kalinin D.V., Serdobintseva V.V. Nanokristallizatsiya monokristallicheskih plenok opala i plenochnyh opalovyh geterostruktur [Nano crystallization of single-crystal opal films and film opal heterostructures]. Russian Nanotechnologies. 2006, no. 1-2, p. 53–59.
5. Mayoral R., Requena J., Lypez C., Moya S.J., Mhquez H., Vozquez L., Meseguer F., Hologado M., Cintas A., Blanco A. 3D long range ordering of submicrometric SiO<sub>2</sub> sintered superstructures, Adv. Mater. 1997, V. 9, p. 257–260.
6. Sinitsky A.S. Sintez i opticheskie svoystva fotonnyh kristallov na osnove dioksida kremniya [Synthesis and optical properties of photonic crystals based on silicon dioxide]. Moscow, 2003. (In Russian).



7. *Kiselev A.V.* O strukture nekotorykh kserogelej, por i chastic [On the structure of some xerogels, pores and particles]. Reports of the Academy of Sciences of the USSR. 1953, Vol. 98, No. 3, pp. 431–434. (In Russian).
8. *Neimark I.E., Sheinfain R.Yu.* Silica gel, its preparation, properties and application. Kiev: Naukova Dumka. 1973. 200 p.
9. *Kistler S.S.* Coherent Expanded-Aerogels. The Journal of Physical Chemistry. (1931), 36, 1, pp. 52–64.
10. *Withiam M.C.* Silica Pigment Porosity Effects on Color Ink jet Printability, Recent Progress in Ink Jet Technologies II, Chapter 6, Society for Imaging Science and Technology, 1999, p. 493.
11. *Zettemover A.C., Young G.J., Chessick J.J., Healy F.H.* A Thermistor Calorimeter for Heats of Wetting. Entropies from Heats of Wetting and Adsorption Data. The Journal of Physical Chemistry (1953), 57, 7, pp. 649–652.
12. *Figovsky O.L., Kudryavtsev P.G.* Zhidkoe steklo i vodnye rastvory silikatov kak perspektivnaya osnova tekhnologicheskikh processov polucheniya novykh nanokompozitsionnykh materialov [Liquid glass and aqueous solutions of silicates, as a promising base of technological processes for the production of new nanocomposite materials]. Engineering Journal of the Don, 2014, no. 2, p. 1–27 (In Russian).
13. *Zvereva N.A., Val'tsifer V.A.* Computer simulation of the structure of disperse systems by the particle method. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 2002, Vol. 75, No. 2, p. 70–79.
14. *Valtsifer V.A., Zvereva N.A.* Computer simulation of the rheological behavior of the suspension. Mat. modeling. 2004, vol. 16, № 3, pp. 57–62.
15. *Val'tsifer V.A., Zvereva N.A.* Statistical packing of equal spheres. Advanced Powder Technology, Vol. 10, no. 4, 1999, pp. 399–403.
16. *Tselishchev Yu.G., Val'tsifer V.A.* Influence of the Type of Contact between Particles Joined by a Liquid Bridge on the Capillary Cohesive Forces. Colloid Journal, Vol. 65, 2003, no. 3, pp. 385–389.
17. *Tselishev Yu.G., Valtsifer V.A., Strelnikov V.N.* Issledovanie strukturoobrazovaniya mikrodispersnogo napolnitelya v oligomernykh kompozitsiyah pri techenii [Investigation of the structure formation of micro dispersed filler in oligomeric compositions during flow]. Journal of Applied Chemistry. 2010, Vol. 83, 8, p. 1288. (In Russian).
18. *Val'tsifer V.A., Gubina N.A.* Rheological and Electrical Properties of an Oligomeric Formulation as Influenced by Fractional Composition of Conducting Filler. Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 76, No. 10, 2003, pp. 1659–1661.
19. *Garishin O.K.* Geometricheskij sintez i issledovanie sluchajnykh struktur [Geometric synthesis and investigation of random structures]. Structural mechanisms of formation of mechanical properties of granular polymer composites. Ekaterinburg: UB RAS, 1997, pp. 48–81. (In Russian).
20. *Zaitsev A.V., Lukin A.V., Trefilov N.V.* Statisticheskoe opisanie struktury dvuhfaznykh voloknistykh kompozitov [Statistical description of the structure of two-phase fibrous composites]. Matematicheskoe modelirovanie sistem i processov [Mathematical modeling of systems and processes]. 2002, no. 10, pp. 52–62. (In Russian).



21. Berlin A.A., Rotenburg L., Baserst R. Osobennosti deformacii neuporyadochennyh polimernyh i nepolimernyh tel [Peculiarities of deformation of disordered polymeric and non-polymeric bodies]. Vysokomolekulyarnye soedineniya [High-molecular compounds]. Ser. A, 1992, Vol. 34, no. 7. pp. 6–32. (In Russian).
22. Figovsky O., Kudryavtsev P. Advanced nanomaterials based on soluble silicates, Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 16, no. 3, 2015, pp. 36–76.
23. Smirnov B.M. Aerogels. Uspekhi Fizicheskikh Nauk [Achievements of Physical Sciences]. Vol. 152, no. 1, 1987, p. 133–157. (In Russian).
24. Kruglyakov P.M., Exorova D.R. Pena i pennye plenki [Foam and foam films]. Moscow, Chemistry, 1990, 432 p. (In Russian).
25. Smirnov E.Yu. Gruppy Kokstera i pravil'nye mnogogranniki [Coxeter groups and regular polyhedra]. Letnyaya shkola «Sovremennaya matematika» [Summer School «Contemporary Mathematics»]. Dubna, 2008. (In Russian).
26. Schwarz H. Rearrangements in polyhedral foam. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1965, v. 84, 6, p. 771–781. <https://doi.org/10.1002/recl.19650840612>.
27. Mandelbrot B. Fraktal'naya geometriya prirody [Fractal geometry of nature]. Moscow, IKI, 2002, 656 p. (In Russian).
28. Eiler R. Himiya kremnezema [Chemistry of silica]. 1982, Vol. 1–2, Moscow: MIR, 416 p. (In Russian).
29. Kudryavtsev P., Figovsky O. Simulation of hardening processes in silicate systems. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 5, № 1, 2015, pp. 1–49, ISSN 2299-3843, DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1.
30. Kudryavtsev P., Figovsky O. Simulation of Hardening Processes in Silicate Systems, Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol.17, № 1–2, 2015, pp. 122–159, ISSN: 1565-1533.
31. Kudryavtsev P. Composition, Structure and Properties of Porous Heat-Resistant Composite Materials, Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 20, no. 3, 2018, p. 33–58, ISSN: 1565-1539.
32. Komarov B.C. Adsorbenty i ih svoystva [Adsorbents and their properties]. Minsk, Nauka i tekhnika [Science and Technology]. 1977, 248 p. (In Russian).
33. Naray-Szabo I. Inorganic crystal chemistry, publishing house of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1969, 504 p.

**DEAR COLLEAGUES!****THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Kudryavtsev P.G.* Structure of pores in solid porous bodies. Part II. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 124–155. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155](https://dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155). (In Russian).





УДК 691.43+696.1+666.64

Автор: **КУДРЯВЦЕВ Павел Геннадьевич**, проф., к.х.н., зам. директора по научно-исследовательской работе Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center (Израиль), действительный член (академик) МАНЭБ и РАЕН, автор 252 научных работ, в том числе 4 монографий, имеет 35 изобретений, награжден медалью им. М.В. Ломоносова, кавалер ордена «Звезда ученого», удостоен почетного звания «Заслуженный деятель науки», награжден медалью П.А. Столыпина и почетным бриллиантовым знаком Торгово-промышленной палаты РФ; POBox 73, Migdal HaEmek, Polymate Ltd – Israel Nanotechnology Research Center, 2310001, Израиль, e-mail: pgkudr89@gmail.com

## СТРУКТУРА ПОР В ТВЕРДЫХ ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ. ЧАСТЬ II

### АННОТАЦИЯ К СТАТЬЕ (АВТОРСКОЕ РЕЗЮМЕ, РЕФЕРАТ):

Пористые материалы формируются из дисперсных частиц различной формы. Пористая структура таких материалов определяется формой и характером упаковки их структурных единиц. В качестве модели для анализа структуры пористых материалов были выбраны модели упаковки структурных единиц в виде сферических частиц и волокон. Отдельно рассмотрена структура пор в пеноподобных регулярных пористых материалах. Показано, что объем пор в таких упаковках растет с уменьшением координационного числа упакованных сферических частиц. Для изучения этой закономерности был проведен анализ структурных типов кристаллических решеток различных химических веществ. Примерами таких упаковок является большинство металлических элементов и все инертные газы, за исключением гелия. Эти вещества кристаллизуются по простым структурным типам. Все они могут считаться упаковкой шаров одинаковых радиусов. Такие закономерности соблюдаются строго до координационного числа 4. При координационном числе 3 формируется очень ажурная, рыхлая упаковка. При формировании смешанных упаковок координационное число может иметь дробные значения. Особую группу представляют структуры с координационным числом <3. Для подобных структур был проведен анализ возможных комбинаций сме-



шанных структур с координационными числами 3 и 2. На основе анализа данных по пористости различных типов упаковок сферических частиц получена эмпирическая зависимость, связывающая пористость ( $\alpha$ ) и координационное число ( $n$ ) соответствующей упаковки сферических частиц:  $\alpha = \alpha_{\infty}' + B'/(n-n_0)$ . Анализ этой зависимости показал, что существует некоторое критическое значение среднего по структуре координационного числа в структурах дисперсных систем. Меньше этой величины отсутствует сколько-нибудь жесткая структура каркаса материала, собранного из отдельных частиц. Ниже этого координационного числа частицы собираются только в отдельные цепочечные структуры, не связанные между собой, в которых реализуется координационное число 2. Задача анализа упаковки волокнистых частиц значительно сложнее, чем этот анализ для сферических частиц. В статье представлены данные компьютерного моделирования формирования подобных структур. Также была сделана попытка моделирования волокнистых структур, проводя аналогию с ажурной упаковкой сферических частиц. Для такой и других моделей упаковки были получены соответствующие эмпирические зависимости. Для гелеобразных материалов характерны ажурные упаковки частиц, формирующих гель. Они имеют фрактальный и иерархический характер структуры. Величина фрактальной размерности позволяет определить, как была организована структура геля. Анализ формирования возможных структур при золь-гель переходе показал, что существует предельная фрактальная размерность, выше которой никакая другая структура не может сформироваться из золя с заданными свойствами. Эта фрактальная размерность представляет собой величину, к которой она стремится при формировании структуры геля в процессе агрегации золя и при формировании структуры геля после прохождения точки золь-гель перехода. Сделан анализ характера структуры пеноподобных регулярных пористых материалов. Этот анализ показал, что состояние пены с многогранными ячейками близко к равновесному состоянию, поэтому такие пены обладают большей устойчивостью, чем пены с шарообразными ячейками. Поэтому для удобства описания к данным материалам была применена ячеистая модель на основе существующих правильных многогранников. На основе этой модели рассчитана зависимость доли твердой фазы в пористом пенообразном твердом материале, построенном на основе ячеек, имеющих форму различных правильных многогранников. Наиболее плотные структуры формируются в случае использования тетраэдрических и октаэдрических ячеек. Промежуточное положение занимают кубические ячейки, представляющие регулярную трехмерную сеть правильных взаимно перпендикулярных столбиков и перемычек.

**Ключевые слова:** пористые материалы, поры, пористость, упаковка сфер, упаковка волокон, фрактальная структура, пеноподобные материалы, координационное число, фрактальная размерность.

DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155)



**МАШИНОЧИТАЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СС-ЛИЦЕНЗИИ В МЕТАДАННЫХ СТАТЬИ (HTML-код):**

```
<a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/"></a><br /><span xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://purl.org/dc/dcmitype/Text" property="dct:title" rel="dct:type">Structure of pores in solid porous bodies. Part II</span> by <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 124– 155. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155" property="cc:attributionName" rel="cc:attributionURL">Kudryavtsev P.G. </a> is licensed under a <a rel="license" href="http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">Creative Commons Attribution 4.0 International License</a>. <br />Based on a work at <a xmlns:dct="http://purl.org/dc/terms/" href="http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/" rel="dct:source">http://nanobuild.ru/en_EN/nanobuild-6-2018/</a>. <br />Permissions beyond the scope of this license may be available at <a xmlns:cc="http://creativecommons.org/ns#" href="pgkudr89@gmail.com" rel="cc:morePermissions">pgkudr89@gmail.com</a>.
```

## 2. Упаковка волокнистых наночастиц

Неоднородная структура является одним из важнейших факторов, определяющих механическое поведение армированных, дисперсно-упрочненных нанокomпозитов при нагружении. В настоящее время существует потребность моделирования пространственных структур нанокomпозитов с целью прогнозирования их эффективных упругих и прочностных характеристик. Исключение возможности получения слабо предсказуемых результатов особенно актуально для задач генерации материалов с высокими объемными долями волокон, достижение которых становится возможным благодаря использованию специально сконструированных итерационных процедур упорядочения армирующих элементов.

Синтез фрагментов случайной структуры волокнистых нанокomпозитов, армирующими элементами для которых являются круглые в поперечном сечении волокна, связан со случайным размещением непересекающихся гладких дисков на плоскости. В работах [19, 20] подробно описаны различные способы генерации волокнистых и дисперсно-упрочненных материалов. Для определения закономерностей образования разреженных и плотноупакованных структур, армированных нанокomпозитов и оценки влияния факторов, влияющих на их свойства, были реализованы следующие алгоритмы.

Алгоритм 1 представляет собой метод статистических испытаний. Волокно случайным образом размещается в исследуемом фрагменте,



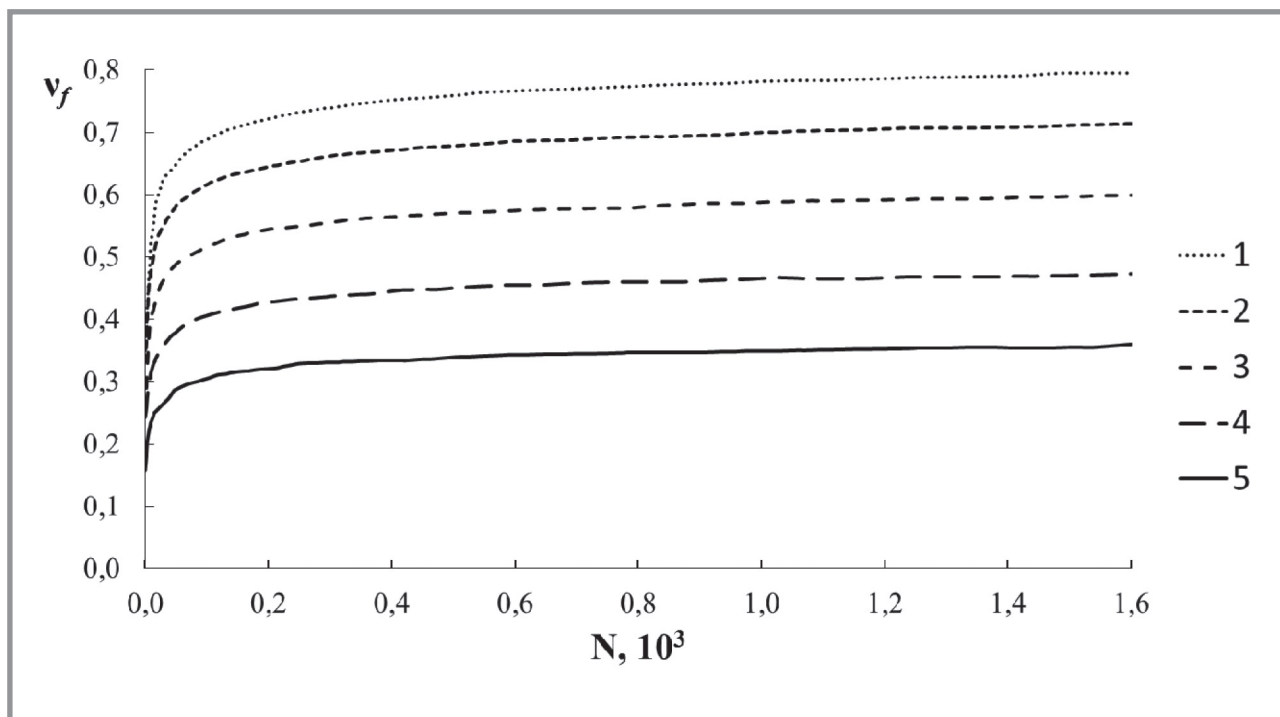


в качестве которого был выбран единичный квадрат. Если сгенерированное волокно не выходит за границы фрагмента, то координаты его центра фиксируются. При синтезе следующих волокон производится проверка пересечения с ранее размещенными волокнами. В случае одновременного выполнения двух условий: отсутствия пересечений со всеми армирующими элементами и принадлежности к исследуемому фрагменту сгенерированное волокно «включается» в структуру композита, при достижении необходимой или максимально возможной объемной доли, а также до выполнения условия превышения числом неудачных попыток размещения армирующих элементов предельного значения.

Алгоритм 2 (дополнительное смещение волокон при «жестких» границах фрагмента). Этот алгоритм является модификацией метода «радиального гравитационного поля», особенности программной реализации которого подробно описаны в работе [19]. Синтез случайной структуры осуществляется дополнительным взаимным перемещением вдоль прямой, соединяющей центры поперечных сечений, вновь и ранее сгенерированных волокон на расстояние, гарантирующее отсутствие пересечений со всеми структурными элементами. Полностью исключается выход какой-либо части поперечного сечения армирующего элемента за границы области: если в процессе коррекции размещения какое-либо волокно соприкасается с границей фрагмента, то его перемещение возможно только вдоль этой границы. Генерация волокон и модификация их расположения производятся до создания случайной структуры с заданным объемным наполнением или достижения числом дополнительно перемещаемых волокон некоторого предельного значения.

Важной характеристикой случайной структуры композитов является объемная доля армирующего наполнителя. Для определения предельной объемной доли волокон необходимо выбрать параметр, в качестве которого для алгоритма 1 может быть использовано общее количество неудачных попыток размещения волокна, а для алгоритма 2 – относительное число дополнительно перемещаемых волокон (нормировка осуществляется к общему количеству волокон) в сгенерированной структуре композита. Выход зависимостей объемной доли от этих параметров (рис. 13) на горизонтальные асимптоты соответствует моменту достижения предельного объемного наполнения при заданной





**Рис. 13. Зависимость объемного наполнения композита от относительного числа дополнительно перемещаемых волокон. Толщина гарантированной прослойки матрицы  $d/R$  составляет: 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,6 и 5 – 1,0 [20]**

относительной толщине гарантированной прослойки матрицы  $d/R$  ( $R$  – радиус волокна), окружающей каждое волокно.

В табл. 2 представлены полученные в результате осреднения по 20 независимым реализациям случайной структуры композитов предельные объемные доли круглых в поперечном сечении волокон одинакового диаметра, окруженных прослойками материала матрицы различной толщины. Размер гарантированной прослойки матрицы является параметром, зависящим от природы компонентов нанокompозита, технологии получения материала, состава и свойств специальных покрытий и адгезионных композиций, наносимых на армирующий наполнитель в процессе изготовления композита, от параметров двойного электрического слоя или характера ван-дер-ваальсовых сил. Как видим, увеличение толщины гарантированной прослойки до размера, соответствующего радиусу волокна, приводит к снижению более чем в два раза предельной объемной доли.



Таблица 2

**Предельные объемные доли  $v_f^{max}$  круглых  
в поперечном сечении волокон**

Гарантированная прослойка матрицы $d/R$	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
Алгоритм 1	0.53	0.48	0.44	0.40	0.37	0.34	0.31	0.29	0.27	0.25	0.24
Алгоритм 2	0.80	0.73	0.66	0.61	0.55	0.51	0.48	0.45	0.42	0.40	0.37

В реальных композитах объемная доля армирующего наполнителя, как правило, составляет 0,60–0,70, а в высоконаполненных материалах – до 0,80–0,85. Для получения фрагментов случайной структуры с объемным наполнением, превышающим  $v_f = 0,50$ , был использован алгоритм 2, в рамках которого предусмотрена итерационная процедура дополнительного смещения волокон. Было обнаружено, что значение  $v_f^{max} = 0,80$  (волокна одинакового поперечного сечения без гарантированной прослойки) превосходит максимально возможную степень наполнения композита с периодическим расположением волокон в узлах тетрагональной сетки ( $v_f^{max} = 0,785$ ), но не достигает предельной объемной доли для материала с периодической гексагональной структурой ( $v_f^{max} = 0,907$ ). Регистрируемая величина  $v_f^{max}$  совпадает со значением предельного наполнения для случайных плотных упаковок из «гладких» непересекающихся дисков одинакового диаметра, полученным авторами [21].

В этих работах были представлены данные, прежде всего для материалов с высоким наполнением, что особенно важно для конструктивных материалов. Однако для нанокompозитов большое значение имеют также низкие степени наполнения волокнами. Подобный расчет был представлен в работе [22].

Проводя аналогию между упаковкой сфер, описанной в разделе 1, и волокон можно представить следующую аналогию между ажурной упаковкой сферических частиц и упаковкой волокон. Если цепочку скрепленных сфер представить в виде описанных вокруг них цилиндров, то можно построить связь между средним координационным



числом  $u$  сфер в данной структуре и соотношением диаметра волокна  $d_v$  и среднего расстояния между точками контакта двух соседних однонаправленных волокон, пересекающихся и касающихся третьего волокна  $l_{cp}$ . При  $n = 3$ ,  $l_{cp} = 2r_s = d_v$ , где  $d_v$  – диаметр волокна, а при  $n = 2$ ,  $l_{cp} = \infty$ .

Характер упаковки волокнистых частиц может определяться структурным параметром, имеющим вид:

$$p = l_{cp}/d_v. \quad (7)$$

Прослеживая аналогию упаковки волокнистых и сферических частиц, эффективное координационное число упаковки можно представить в следующем виде:

$$n = c + 1/p, \quad (8)$$

где  $c$  – некоторая постоянная величина.

Из уравнения 1 получим:

$$\alpha = \alpha_\infty + B(p/c \cdot p + 1). \quad (9)$$

При  $p \rightarrow \infty$  пористость  $\alpha \rightarrow 100\%$ . Отсюда можно оценить величину постоянной  $c$  (при  $\alpha_\infty = 7,763 \pm 0,016$ ;  $B = 221,95 \pm 0,45$ ):

$$c = B/100 - \alpha_\infty = 2,406 \pm 0,005. \quad (10)$$

Данная геометрия упаковки носит ажурный характер. Графически уравнение такой упаковки волокнистых частиц представлено на рис. 14, кривая 1.

Для проверки данной модели рассмотрим другие геометрические модели упаковки волокнистых частиц. Первая модель может быть представлена в виде чередующихся, взаимно перпендикулярных слоев волокон. Легко видеть, что пористость в этой модели будет иметь вид:

$$\alpha = 100(1 - \pi/4 \cdot p). \quad (11)$$

Графически эта зависимость представлена на рис. 14, кривая 2.



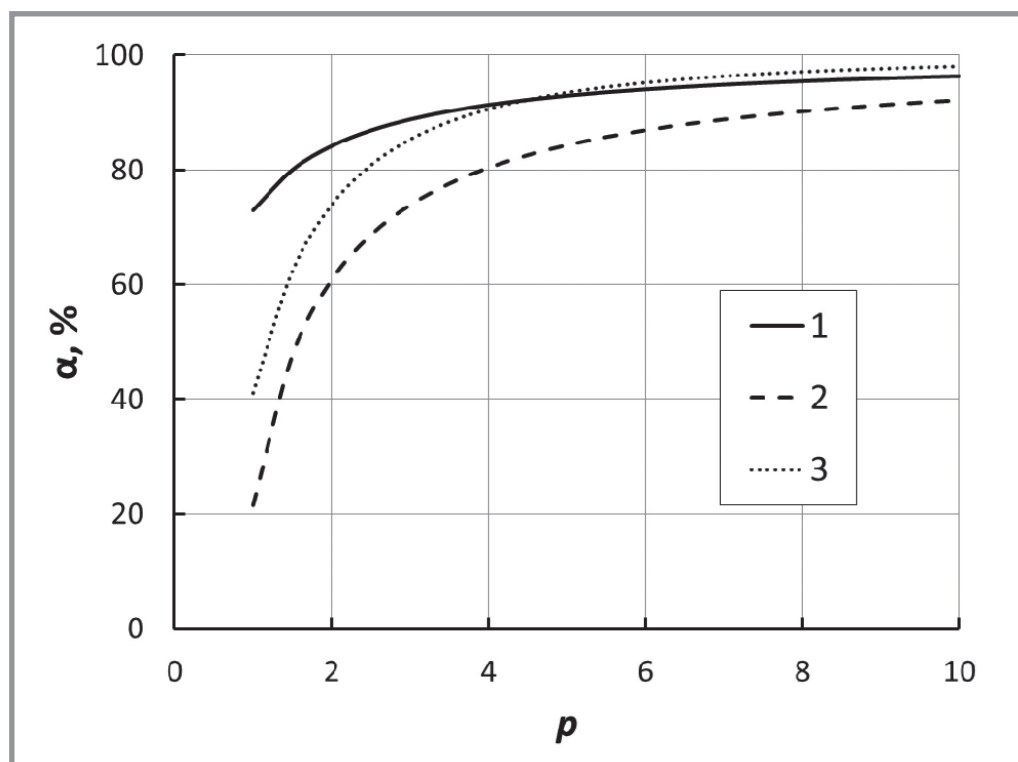


Рис. 14. Зависимость пористости ( $\alpha$ , %) от структурного параметра упаковки  $p$  (уравнение 7) для волокнистых частиц:

1 – ажурная упаковка волокон длиной  $l_{cp}$ ; 2 – чередующиеся взаимно перпендикулярные слои бесконечных волокон. Волокна в слое раздвинуты на величину  $l_{cp}$ ; 3 – регулярно расположенные в пространстве симплексы из трех взаимно перпендикулярных волокон. Каждый симплекс отодвинут от соседнего на величину  $l_{cp}$

Вторая модель – регулярно расположенные в пространстве симплексы из трех взаимно перпендикулярных волокон. Для этой модели легко показать зависимость пористости от структурного параметра:

$$\alpha = 100 (1 - 3 \cdot \pi/4 \cdot (p + 1)^2). \quad (12)$$

Графически эта зависимость представлена на рис. 14, кривая 3. Сравнивая полученные зависимости, можно увидеть, что наиболее плотной является упаковка взаимно перпендикулярных слоев волокон. Ажурная упаковка и регулярная упаковка симплексов трех взаимно перпендикулярных волокон наиболее близки друг к другу, особенно при  $p > 4$ . Этот эффект характерен для наиболее разряженной структу-

ры. Различное поведение зависимостей при малых значениях структурного параметра связано с тем, что модель ажурной геометрии предусматривает упаковку дискретных волокон, а другие модели рассматривают упаковку непрерывных волокон. Таким образом, можно считать, что зависимости, полученные в рамках модели ажурной упаковки достаточно близки к реально получаемым упаковкам.

### **3. Фрактальная и иерархическая структура пористых композиционных материалов**

Основой строения наноструктурированных силикатных композиционных материалов являются гели. По своему строению кремнегель представляет собой систему связанных между собой твердых частиц, причем объем, занимаемый частицами, составляет малую часть объема геля. Практически весь его объем приходится на пустоты – поры. Характерный размер отдельных частиц, входящих в состав кремнегеля, обычно порядка  $2\div 200$  нм. Простейшая модель геля может быть построена из сферических частиц одинакового размера, причем связь между ними осуществляется там, где частицы практически касаются друг друга. Любой кусок геля, включающий в себя большое число отдельных частиц, в рамках рассматриваемой модели представляет собой фрактальный кластер [23].

Термин «фрактал» введен Бенуа Мандельбротом в 1975 году и получил широкую известность с выходом в 1977 году его книги «Фрактальная геометрия природы» [27]. Слово «фрактал» употребляется не только в качестве математического термина. Фракталом может называться предмет, обладающий, по крайней мере, одним из указанных ниже свойств и обладает нетривиальной структурой на всех масштабах. В этом заключается их отличие от регулярных фигур (таких как окружность, эллипс, график гладкой функции). Если мы рассмотрим небольшой фрагмент регулярной фигуры в очень крупном масштабе, то он будет похож на фрагмент прямой. Для фрактала увеличение масштаба не ведет к упрощению структуры, то есть на всех шкалах мы увидим одинаково сложную картину:

- Является самоподобным или приближенно самоподобным.
- Обладает дробной метрической размерностью или метрической размерностью, превосходящей топологическую размерность.



Такая структура определяется механизмом образования геля, рост которого обусловлен слипанием отдельных частиц, движущихся в растворе, с образованием растущих агрегатов. В соответствии с одним из свойств фрактального агрегата средняя массовая плотность вещества в сфере радиуса  $R$  равна:

$$\bar{\rho}(R) = \rho_0 \left( \frac{r_0}{R} \right)^{3-D_f}, \quad (13)$$

где  $\rho_0$  – плотность материала частиц, составляющих агрегат,  $r_0$  – средний радиус частиц, образовавших агрегат,  $D_f$  – фрактальная размерность агрегата. Представленная зависимость означает, что с ростом выделенного объема в нем будут возникать пустоты все большего размера. Это, в дальнейшем, приводит к уменьшению суммарного относительного объема, занятого веществом.

Ясно, что в реальном образце фрактальность структуры будет проявляться при ограниченных размерах  $r \ll \bar{R}$ . Граничный размер может быть восстановлен из формулы (13):

$$\bar{R} \sim r_0 \left( \frac{\rho_0}{\bar{\rho}} \right)^{\frac{1}{3-D_f}}, \quad (14)$$

где  $\bar{\rho}$  – средняя плотность вещества в геле.

Указанная закономерность определяется характером превращения частиц в гель. На первой стадии они образуют небольшие кластеры, которые, объединяясь, растут. Пока агрегаты невелики, их ассоциация определяется характером движения в растворе, и они имеют самую низко размерную фрактальную структуру. Однако, когда размеры агрегатов станут близки по размерам к  $\bar{R}$ , они займут все пространство. Последующее объединение агрегатов будет связано с их близостью, а не с характером движения. Поэтому на расстояниях  $r \ll \bar{R}$  фрактальная агрегативная структура пропадает и большой агрегат становится в среднем однородным. Однако масштабная инвариантность все равно остается, и сформировавшийся гель все равно продолжает сохранять свой фрактальный характер.

Рассмотрим в качестве примера чисто геометрическую модель заполнения пространства точками, представленными в виде двух переменных  $x$  и  $y$ . В любой момент времени мгновенные значения этих переменных определяют точку на плоскости XY. Появление новых точек



с течением времени образует некую структуру. Форма и тип этой структуры будут определяться типом связи между переменными. Например, если переменная  $x$  никак не связана с переменной  $y$  и временем, то мы не увидим никакой регулярной структуры: при достаточном количестве точек они равномерно заполняют плоскость  $XY$  (рис. 15).

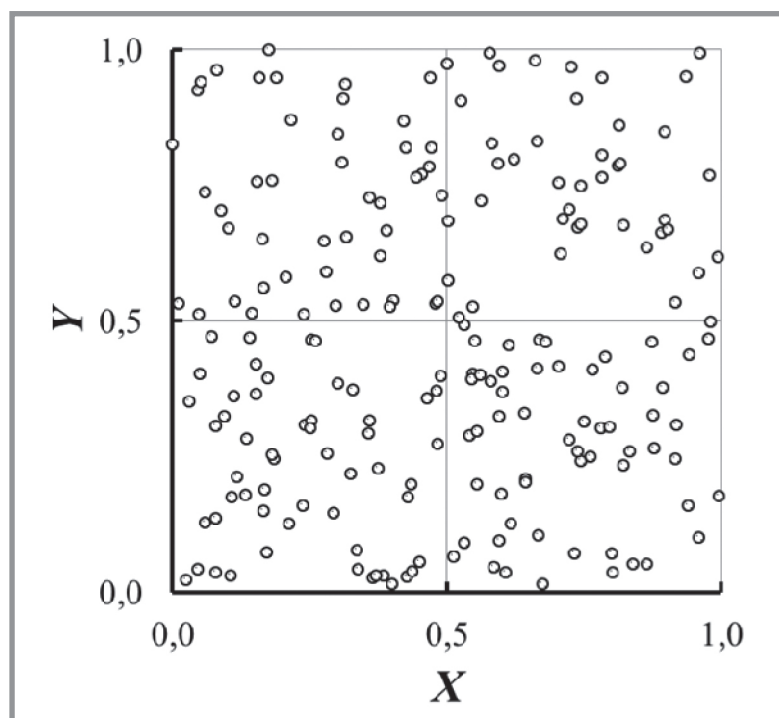


Рис. 15. Отсутствие взаимодействия и корреляции между  $x$  и  $y$  – равномерное заполнение плоскости

Если же зависимость между  $x$ ,  $y$  и временем существует, то будет видна некоторая регулярная структура: в простейшем случае это будет некая кривая или может быть и более сложная структура (рис. 16). То же самое характерно для трех- и более- мерного пространства. Если между всеми переменными есть связь или зависимость, то точки будут образовывать кривую, если в наборе присутствуют две независимые переменные, то точки образуют поверхность, если три – то точки заполнят трехмерное пространство и т.д. Если связи между переменными нет, то точки равномерно распределяются по всем доступным измерениям. Отсюда следует, что определив, каким образом точки заполняют пространство, мы можем судить о характере связи между переменными.





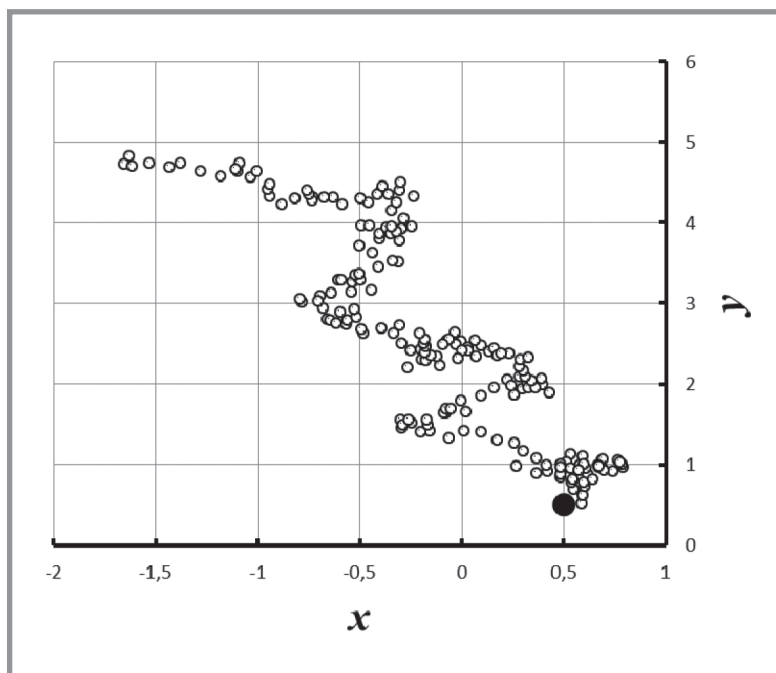


Рис. 16. Существует некоторая корреляция между  $x$  и  $y$

Причем форма получившейся структуры (линии, поверхности, объемной фигуры и т.д.), в данном случае, не имеет значения. Важна фрактальная размерность этой структуры: линия имеет размерность, равную 1, поверхность – 2, объемная структура – 3 и т.д. Обычно можно считать, что значение фрактальной размерности соответствует количеству независимых переменных в наборе данных. Размерность может быть дробной величиной. Такое может произойти, если получившаяся структура окажется фракталом – самоподобным множеством с нецелой размерностью.

Отсюда, для случая образования геля, можно сделать вывод о том, что величина фрактальной размерности позволяет определить, как была организована структура геля. Если для трехмерного пространства определяемая экспериментально фрактальная размерность находится в пределах  $1 < D_f < 2$ , то формируется цепочечная разветвленная структура. Если ее значение попадает в диапазон  $2 < D_f < 3$ , то образуется пористый ажурный каркас. Величина фрактальной размерности  $D_f \cong 2$  указывает на образование слоистых структур.

Определим возможные величины для фрактальной размерности при образовании гелей из зольей оксида кремния – кремнезольей. При-



веденные выше уравнения (13) и (14) фактически сводятся к закономерности, описанной в работах [29, 30], которое связывает число частиц во фрактальном агрегате с соотношением его радиуса и радиуса частиц, его сформировавших. Для расчетов удобнее использовать уравнение, которое связывает свойства зольей с фрактальной размерностью агрегатов и гелей, формирующихся при синтезе. Представим это уравнение в следующем виде:

$$n = \left( \frac{D_{agr}}{d_p} \right)^{D_f}, \quad (15)$$

где  $n$  – количество монодисперсных частиц, в сфере диаметром  $D_{agr}$ , то есть внутри сферы, описанной вокруг одного из формирующихся агрегатов. В случае формирования бесконечного агрегата  $D_{agr}$  соответствует размеру всей системы:  $d_p$  – диаметр частиц золя,  $D_f$  – фрактальная размерность.

Для того, чтобы оценить, какая максимальная фрактальная размерность может сформироваться в золе заданной массой частиц ( $M$ ) в объеме диаметром  $D_{agr}$  и заданной массой частицы золя ( $m_p$ ), запишем выражение для расчета числа частиц в единице объема золя. После подстановки значений соответствующих величин получим:

$$n = \frac{M}{m_p} = \frac{m}{\rho} \left( \frac{D_{agr}}{d_p} \right)^3, \quad (16)$$

где  $m$  – массовая концентрация золя,  $\rho$  – плотность частиц вещества золя.

Объединив уравнения (15) и (16), получим:

$$\frac{m}{\rho} = \left( \frac{D_{agr}}{d_p} \right)^{D_f-3}. \quad (17)$$

Это уравнение очень похоже на уравнение (13). Однако уравнение (17) в отличие от уравнения (13) описывает не структуру сформировавшегося геля. Оно описывает ту асимптотическую структуру, которая может сформироваться из данного золя в процессе его гелирования. Таким образом, она описывает ту асимптотическую структуру с фрактальной размерностью, выше которой никакая другая структура не может сформироваться из золя с заданными свойствами. То есть это та фрак-

тальная размерность, являясь функцией времени  $t$ , представляет собой величину, к которой она стремится при формировании структуры геля в процессе агрегации золя и при формировании структуры геля, после прохождения точки золь-гель перехода:

$$D_f(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} D_f(t). \quad (18)$$

Таким образом, фрактальная размерность может быть разной для одной и той же системы на разных масштабах и в разные моменты времени. Это также хорошо видно из результатов анализа формально-кинетических моделей процессов агрегации частиц, представленных в работах [29, 30]. Из этих данных видно, что к моменту гелеобразования только примерно половина частиц золя вошла в структуру бесконечного агрегата, образовавшегося в результате этого процесса. То есть фрактальная размерность геля в момент гелеобразования еще не достигла той критической величины, которая будет у сформировавшегося геля – уравнение (18).

Таким образом, из уравнения (17) можно получить уравнение, описывающее зависимость предельной величины фрактальной размерности структуры геля, которая может сформироваться из данного золя:

$$D_f = 3 + \frac{\lg m - \lg \rho}{\lg D_{agr} - \lg d_p}. \quad (19)$$

Результаты расчетов, проведенные по уравнению (17) для зольей с различными размерами частиц и с различной массовой концентрацией, представлены на рис. 17 и 18.

Ранее, в разделе 1, была продемонстрирована связь пористости упаковки сферических частиц в глобулярной структуре, в зависимости от координационного числа у этих частиц. Поэтому, используя уравнения, приведенные в разделе 1, в частности уравнение (2) и уравнение (4), можем рассчитать зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от координационного числа частиц в глобулярной упаковке. Результаты таких расчетов для частиц различного диаметра представлены на рис. 19 и 20.

Полученные результаты свидетельствуют о взаимосвязи структурных параметров гелей. Они распространяются не только на влажные, свежеполученные гели, но и на материалы, прошедшие синерезис



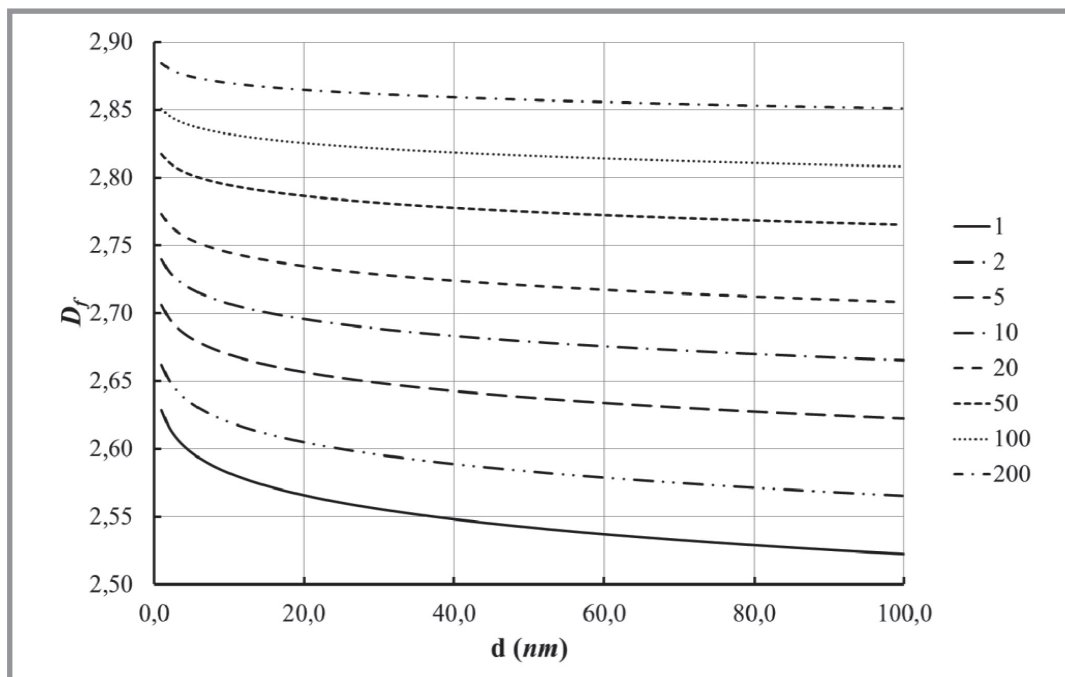


Рис. 17. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от диаметра частиц золя при различной массовой концентрации золя (г/л)

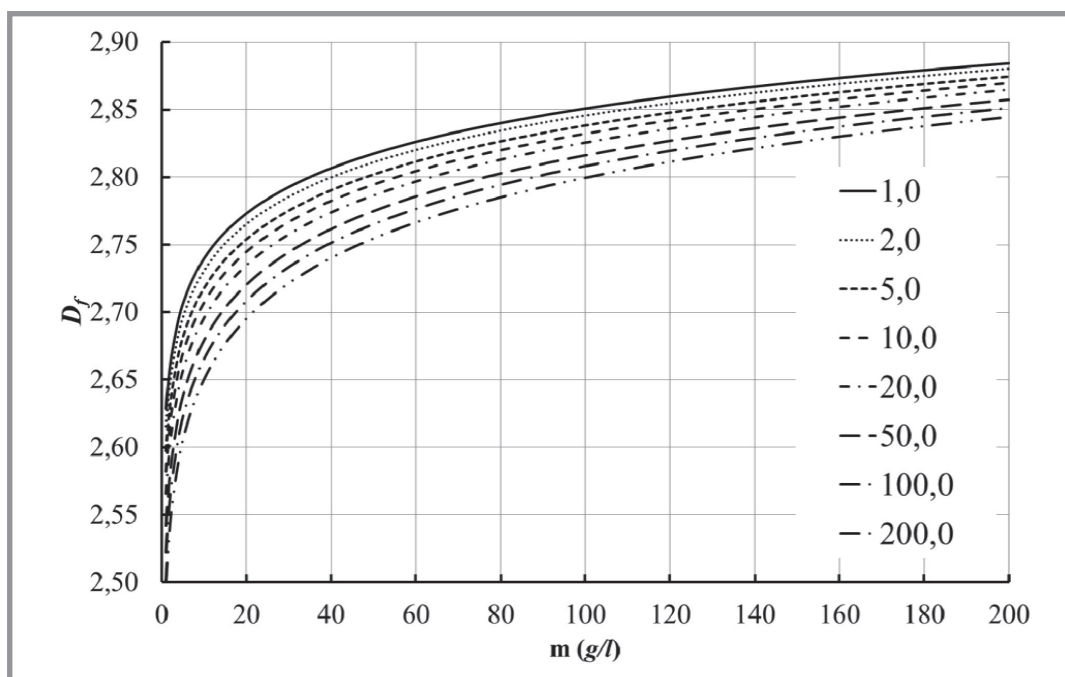


Рис. 18. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от массовой концентрации золя для частиц золя различного диаметра (нм)

и сушку. Из рис. 19 видно, что для координационных чисел от 3 до 12 существует практически прямая зависимость между координационным числом частиц в структуре и ее фрактальной размерностью. Причем эта зависимость значительно слабее, чем для координационных чисел меньше 2.6. При приближении к критическому значению координационного числа (уравнение (5)), фрактальная размерность падает катастрофически.

С этих позиций можно проанализировать результаты, представленные в статьях [29, 30]. В этих работах было теоретически предсказано, что при появлении в системе частиц, существенно различающихся по размерам, будет наблюдаться резкое увеличение скорости агрегации. То есть большие агрегаты как бы собирают на себя отдельные частицы и мелкие агрегаты. При этом отсутствует симметрия в этой закономерности, что указывает на наличие определенного потока частиц от малых агрегатов к большому агрегату, и отсутствие его в обратном направлении. То есть на низкую вероятность разрушения

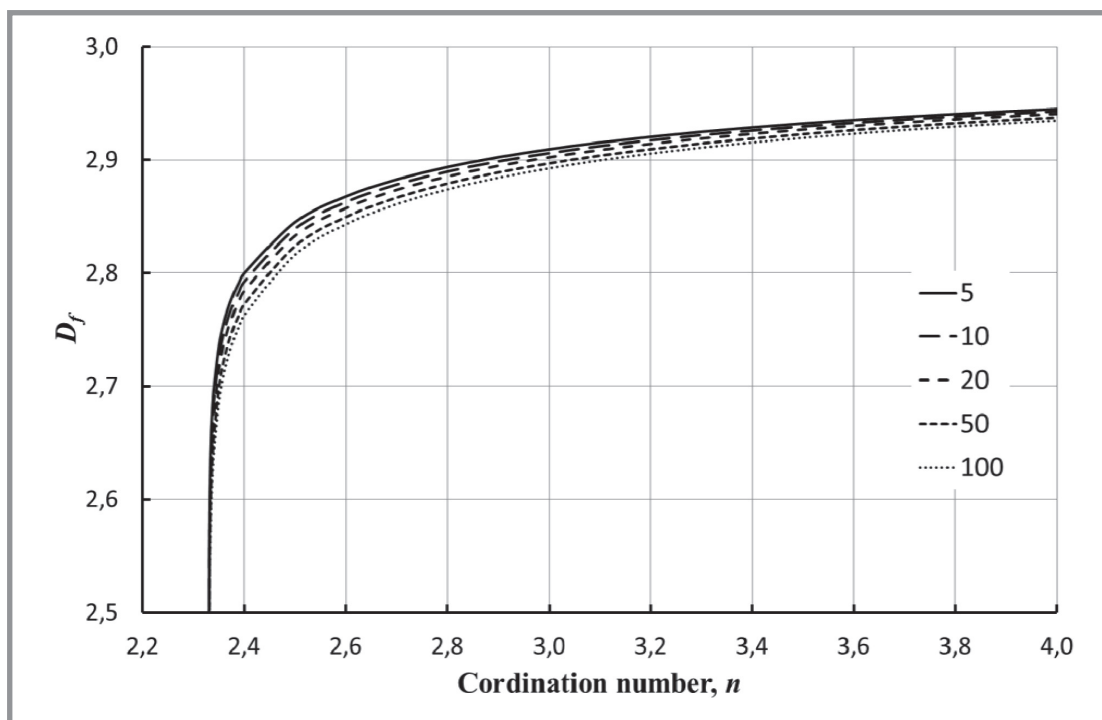


Рис. 19. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от координационного числа частиц в глобулярной упаковке, для частиц золь различного диаметра (н.м.)

агрегатов. Остов бесконечного агрегата образуется в точке золь-гель перехода. При этом большая часть частиц золя еще не входит в структуру геля и остается в жидкой фазе золя. Поэтому полученные таким образом значения фрактальной размерности геля значительно ниже предельной величины фрактальной размерности для окончательно сформированного геля.

Значения фрактальных размерностей гелей, полученные из измерения времени гелирования зольей, показывают, что при гелировании формируются, прежде всего, цепочечные структуры, которые и формируют. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от диаметра частиц золя для упаковок глобул различными координационными числами, представленная на рис. 20, указывает на слабое влияние размеров частиц на геометрию их упаковки в результате золь-гель процесса. Особенно это относится к частицам более 10 нм. Этот эффект можно связать как с инерционностью больших частиц, так и со стерическими затруднениями при их взаимодействии.

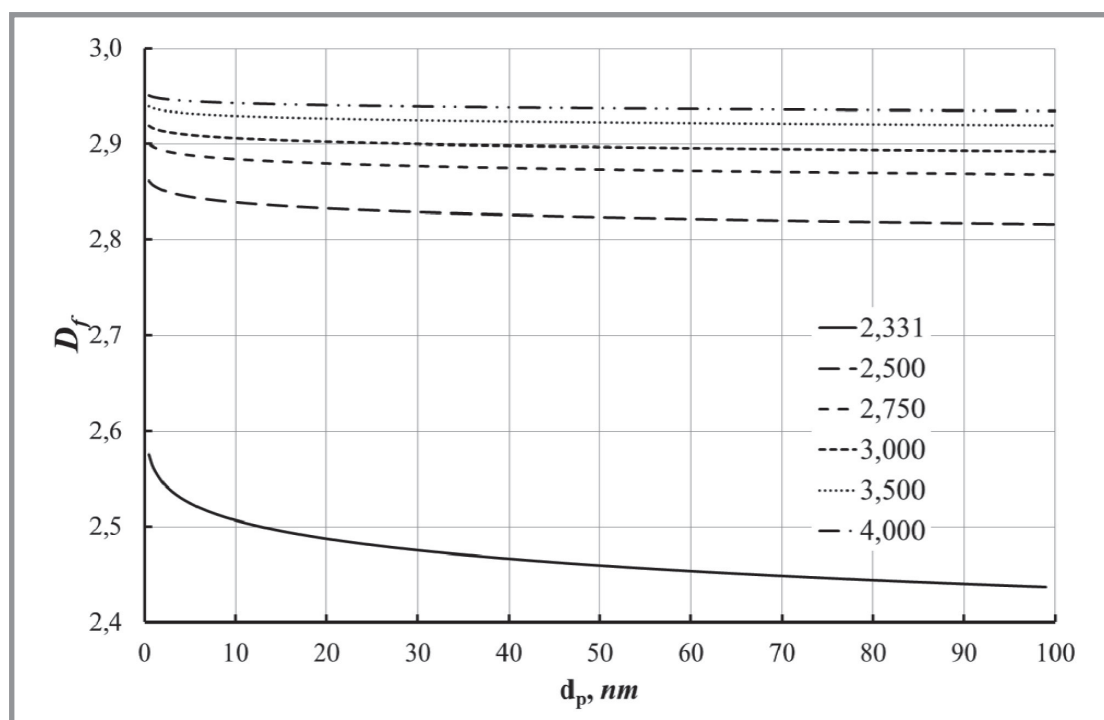


Рис. 20. Зависимость предельной величины фрактальной размерности  $D_f$  от диаметра частиц золя для упаковок глобул различными координационными числами



Полученные таким образом данные могут быть в дальнейшем применены к анализу структурных особенностей различных нанокomпозиционных материалов, имеющих глобулярную структуру.

#### **4. Характер структуры пеноподобных регулярных пористых материалов**

В статье [31] мы рассматривали типы материалов с регулярной или квазирегулярной поровой структурой, к которым относятся так называемые ячеистые, клеточные или «решеточные» материалы. Эти материалы можно рассматривать как пеноподобные материалы.

Примерами подобных материалов являются пенопласты и ячеистый бетон, представляющий собой материал с равномерно распределенными в пластичной массе замкнутыми ячейками, заполненными газом. В зависимости от способа образования ячеек, различают пенобетон (газовая фаза – воздух) и газобетон (газовой фазой является какой-либо газ, например, водород).

Наряду с пенопластами и пенобетоном в строительстве используют также другой газонаполненный материал – пеностекло. Его получают при нагревании тонко измельченной смеси обычного стекла и пенообразователя, весовое соотношение между которыми составляет от 50:1 до 1000:1. Обычно образование газовых пузырьков происходит в результате окислительно-восстановительных реакций.

Свойства пенопластов, пенокерамики, пенобетона, пеностекла зависят от состава и свойств исходных материалов и пенообразующей смеси, природы и количества выделяемого или вводимого газа, режимов вспенивания и отжига и ряда других факторов. Важным фактором является строение получаемых пен.

Твердые пеноподобные материалы представляют собой дисперсную систему, состоящую из ячеек – пузырьков газовой фазы, разделенных стенками или перемычками из твердого вещества. Обычно газовая фаза рассматривается как дисперсная фаза, а твердое вещество – как непрерывная дисперсионная среда. Пены, в которых дисперсионной средой является твердое вещество, образуются при отверждении растворов или расплавов, насыщенных каким-либо газом. Разделяющие пузырьки газа жидкие или твердые пленки образуют в совокупности пленочный каркас, являющийся основой пены. При этом при получении некото-



рых материалов перегородки и пленки после отверждения могут искусственно удаляться для создания системы открытых пор.

Далее будем рассматривать в основном пены с твердой дисперсионной средой, поскольку они представляют наибольший интерес для описания твердых пористых материалов с регулярной и квазирегулярной пористой структурой. Исследование таких пен началось лишь относительно недавно в связи с развитием химии и технологии пластических масс и керамических материалов.

Для рассмотрения твердых пен применим подходы, которые ранее были реализованы для жидких пен. Структура пен определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз, и в зависимости от этого соотношения ячейки пены могут иметь сферическую или многогранную (полиэдрическую) форму [24]. Ячейки пены принимают сферическую форму в том случае, если объем газовой фазы превышает объем жидкости не более чем в 10–20 раз. В таких пенах пленки пузырьков имеют относительно большую толщину. Чем меньше отношение объемов газовой и жидкой фаз, тем толщина пленки больше. Это явление чаще всего и наблюдается при получении твердых пенообразных материалов. Ячейки пен, у которых это отношение составляет  $> 100$ , разделены очень тонкими жидкими пленками; их ячейки представляют собой многогранники. В процессе старения шарообразная форма пузырьков пены изменяется и приобретает форму многогранника, вследствие уменьшения толщины пленок.

Состояние пены с многогранными ячейками близко к равновесному состоянию, поэтому такие пены обладают большей устойчивостью, чем пены с шарообразными ячейками. Поэтому для удобства описания применим к данным материалам ячеистую модель.

Для этого рассмотрим существующие правильные многогранники. Правильный многогранник или «платоновое тело» – это выпуклый многогранник, состоящий из одинаковых правильных многоугольников и обладающий пространственной симметрией. В трехмерном евклидовом пространстве существует всего пять правильных многогранников [25], которые представлены в табл. 3.

Эйлером была выведена формула, связывающая число вершин ( $T$ ), граней ( $f$ ) и ребер ( $p$ ) любого выпуклого многогранника простым соотношением:

$$T + f = p + 2. \quad (20)$$





Таблица 3

**Свойства и характеристики пяти  
правильных многогранников [25] – платоновых тел**

Внешний вид	Правильный многогранник	Число вершин, $T$	Число сторон у грани	Число ребер, примыкающих к вершине	Число ребер, $p$	Число граней, $f$	$h$	Тип пространственной симметрии
	Тетраэдр	4	3	3	6	4	4	$T_h$
	Октаэдр	6	3	4	12	8	6	$O_h$
	Гексаэдр или куб	8	4	3	12	6	6	$O_h$
	Икосаэдр	12	3	5	30	20	10	$I_h$
	Додекаэдр	20	5	3	30	12	10	$I_h$

Для системы из  $n$  таких фигур получим:

$$4T + 3f = 3p + 2n. \quad (21)$$

Каждый элемент многогранника принадлежит нескольким многогранным ячейкам (каждая вершина – четырем, грань – двум, а ребро – трем ячейкам).

Учитывая, что для системы многогранников число ребер соответствует удвоенному числу вершин ( $p = 2T$ ) и в каждой вершине сходятся шесть граней (перегородок или окон)  $p/T = 6/N$  ( $N$  – среднее число вершин многоугольника), после подстановки в (21) получим:



$$t/N = N/6 - N. \quad (22)$$

Анализ уравнения (22) показывает, что при  $N = 6$  число вершин многогранника  $T$  стремится к бесконечности. Отсюда видно, что соотношение (21) невозможно применить для расчета многогранника, основной гранью которого является правильный гексагон (шестиугольник). Принимая во внимание правила Плато (Plateau), находим среднее число углов на грани ячейки, которое обеспечивает устойчивость системы, которое соответствует значению  $N < 5,1397$  [26].

Отношение количества вершин правильного многогранника к количеству ребер одной его грани равно отношению количества граней этого же многогранника к количеству ребер, выходящих из одной его вершины. У тетраэдра это отношение равно 4:3, у гексаэдра и октаэдра – 2:1, а у додекаэдра и икосаэдра – 4:1.

С каждым правильным многогранником связаны три концентрические сферы:

- Описанная сфера, проходящая через вершины многогранника;
- Срединная сфера, касающаяся каждого его ребра в середине;
- Вписанная сфера, касающаяся каждой его грани в ее центре.

Радиусы описанной ( $R$ ) и вписанной ( $r$ ) сфер задаются формулами:

$$R = \frac{a}{2} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{q} \cdot \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}, \quad (23)$$

$$r = \frac{a}{2} \cdot \operatorname{ctg} \frac{\pi}{p} \cdot \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}, \quad (24)$$

где  $\theta$  – двугранный угол между смежными гранями многогранника. Радиус срединной сферы задается формулой:

$$\rho = \frac{a \cos \left( \frac{\pi}{p} \right)}{2 \sin \left( \frac{\pi}{h} \right)}, \quad (25)$$

где  $h$  – принимает значения 4, 6, 6, 10 и 10 для тетраэдра, куба, октаэдра, додекаэдра и икосаэдра соответственно (табл. 3). Отношения описанных радиусов к вписанным радиусам симметричны относительно  $p$  и  $q$ :



$$\frac{R}{r} = \operatorname{tg} \frac{\pi}{p} \cdot \operatorname{tg} \frac{\pi}{q}. \quad (26)$$

Площадь поверхности  $S$  правильного многогранника  $\{p, q\}$  вычисляется как площадь правильного  $p$ -угольника, умноженная на число граней  $f$ :

$$S = \left(\frac{a}{2}\right)^2 f p \operatorname{ctg} \frac{\pi}{p}. \quad (27)$$

Объем правильного многогранника вычисляется как умноженный на число граней объем правильной пирамиды, основанием которой служит правильный  $p$ -угольник, а высотой – радиус вписанной сферы  $r$ :

$$V = \frac{rS}{3}. \quad (28)$$

Исходя из этих данных, мы можем рассчитать примерные параметры твердых пористых структур, построенных из различных правильных многогранников. Если принять за длину ребра многогранника величину  $a$ , а за величину  $t$  – толщину перемычки, соединяющей вершины многогранника, то можно рассчитать зависимость плотности регулярной структуры, построенной из таких многогранников. Для удобства представления результатов расчетов, представим их в виде следующих параметров: доля твердой фазы в получающейся структуре  $\beta = V_s/V_o$ , где  $V_s$  – объем твердой фазы,  $V_o$  – общий объем тела, изготовленного из данного материала. В расчетах за общий объем принимался объем элементарной ячейки материала, построенной из соответствующих правильных многогранников, а сам материал рассматривался как структура, полученная путем трансляционного симметричного переноса элементарной ячейки.

Введем параметр  $\alpha = t/a$ , представляющий собой отношение толщины перемычки к ее длине. Объем твердой фазы в элементарной ячейке рассчитывался следующим образом:

$$V_s = V_o - V_{lc} - V_w - V_c, \quad (29)$$

где  $V_{lc}$  – объем внутренней полости в правильном многограннике, образованной подобным многогранником таким образом, чтобы толщина стенки равнялась величине  $t$ ;  $V_w$  – объем окон в гранях полого много-

гранника, сформированные таким образом, чтобы толщина перемычек также составляла величину  $t$ ;  $V_c$  – объем контактных зон сформированных полых многогранников. Результаты соответствующих расчетов представлены на рис. 21.

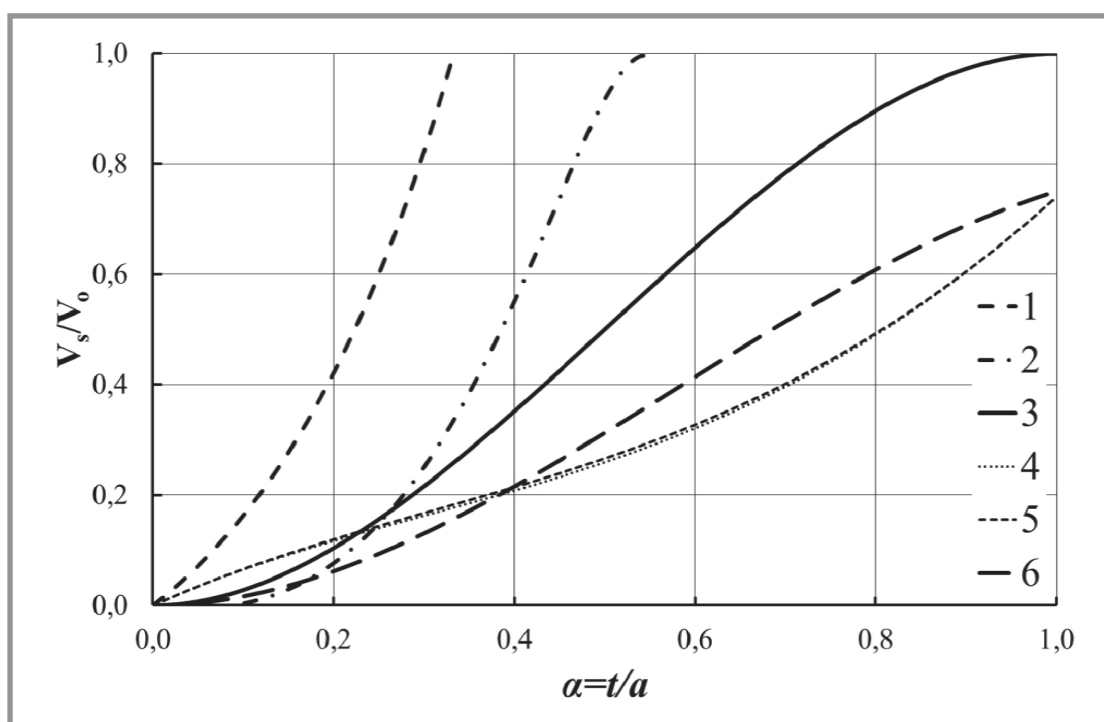


Рис. 21. Зависимость доли твердой фазы в пористом пенообразном твердом материале, построенном на основе ячеек, имеющих форму правильных многогранников: 1 – тетраэдр; 2 – октаэдр; 3 – куб; 4 – икосаэдр; 5 – додекаэдр; 6 – сеть из ячеек, описанных в работе [31]

Из представленных результатов видно, что наиболее плотные структуры формируются в случае использования тетраэдрических и октаэдрических ячеек. Промежуточное положение занимают кубические ячейки, представляющие регулярную трехмерную сеть правильных взаимно перпендикулярных столбиков и перемычек. Формирование сети из ячеек, имеющих форму икосаэдров и додекаэдров, не позволяет создать в виде асимптотики плотную непористую структуру при приближении толщины перемычки к ее длине.

Это явление связано с тем, что в определенный момент толщина перемычки достигает такого размера, при котором закрываются все окна



ячейки, но остаются закрытые внутренние полости. По всей видимости, эти модели достаточно хорошо описывают структуры материалов, где  $t \ll \alpha$ , то есть, когда  $t/\alpha < 0.2$ . Для случаев плотных материалов необходимо примерять модели отдельных пор в их структуре.

## Заключение

Пористые материалы формируются из дисперсных частиц различной формы. Пористая структура таких материалов определяется формой и характером упаковки их структурных единиц. В качестве структурных единиц пористых материалов выбраны сферические частицы и волокна. Отдельно рассмотрена структура пор в пеноподобных регулярных пористых материалах. С уменьшением координационного числа упакованных сферических частиц растет объем пор в таких упаковках. Для изучения этой закономерности был проведен анализ структурных типов кристаллических решеток различных химических веществ. Большинство металлических элементов и все инертные газы, за исключением гелия, кристаллизуются по простым структурным типам. Все они могут считаться упаковкой шаров одинаковых радиусов. Такие закономерности соблюдаются строго до координационного числа 4. Упаковка сферических частиц при координационном числе 3 формируется очень ажурная, рыхлая. При формировании смешанных упаковок координационное число может иметь дробные значения. Особую группу представляют структуры с координационным числом  $< 3$ . Для подобных структур был проведен анализ возможных комбинаций смешанных структур с координационными числами 3 и 2. На основе анализа данных по пористости различных типов упаковок сферических частиц получена эмпирическая зависимость, связывающая пористость и координационное число соответствующей упаковки:  $\alpha = \alpha_{\infty}' + B'/(n - n_0)$ . Анализ этой зависимости показал, что существует некоторое критическое значение среднего по структуре координационного числа в структурах дисперсных систем. Меньше этой величины отсутствует сколько-нибудь жесткая структура каркаса материала, собранного из отдельных частиц. Ниже этого координационного числа частицы собираются только в отдельные цепочечные структуры, не связанные между собой, в которых реализуется координационное число 2.



Задача анализа упаковки волокнистых частиц значительно сложнее, чем этот анализ для сферических частиц. В статье представлены данные компьютерного моделирования формирования подобных структур. Также была сделана попытка моделирования волокнистых структур, проводя аналогию с ажурной упаковкой сферических частиц. Для такой и других моделей упаковки были получены соответствующие эмпирические зависимости. Для гелеобразных материалов характерны ажурные упаковки частиц, формирующих гель. Они имеют фрактальный и иерархический характер структуры. Величина фрактальной размерности позволяет определить, как была организована структура геля. Анализ формирования возможных структур при золь-гель переходе показал, что существует предельная фрактальная размерность, выше которой никакая другая структура не может сформироваться из золя с заданными свойствами. Эта фрактальная размерность представляет собой величину, к которой она стремится при формировании структуры геля, в процессе агрегации золя и при формировании структуры геля, после прохождения точки золь-гель перехода.

Анализ характера структуры пеноподобных регулярных пористых материалов показал, что состояние пены с многогранными ячейками близко к равновесному состоянию, поэтому такие пены обладают большей устойчивостью, чем пены с шарообразными ячейками. Поэтому для удобства описания к данным материалам была применена ячеистая модель на основе существующих правильных многогранников. На основе этой модели рассчитана зависимость доли твердой фазы в пористом пенообразном твердом материале, построенном на основе ячеек, имеющих форму различных правильных многогранников. Наиболее плотные структуры формируются в случае использования тетраэдрических и октаэдрических ячеек. Промежуточное положение занимают кубические ячейки, представляющие регулярную трехмерную сеть правильных взаимно перпендикулярных столбиков и перемычек.

---

*Часть 1 статьи Кудрявцева П.Г. «Структура пор в твердых пористых телах» читайте в номере 5/2018 Интернет-журнала «Нанотехнологии в строительстве».*



**Библиографический список:**

1. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* Наноструктурированные материалы, получение и применение в строительстве. – Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – С. 27–45. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45.
2. *Кудрявцев П.Г.* Состав и структура пористых термостойких неорганических композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 4. – С. 75–100. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100.
3. *Шабанов В.Ф., Зырянов В.Я.* Фотонные кристаллы и нанокompозиты. – Новосибирск: СО РАН, 2009.
4. *Плеханов А.И., Калинин Д.В., Сердобинцева В.В.* Нанокристаллизация монокристаллических пленок опала и пленочных опаловых гетероструктур // Российские нанотехнологии. – 2006. – № 1–2.
5. *Mayoral R., Requena J., Luyez C., Moya S.J., Mhquez H., Vozquez L., Meseguer F., Holgado M., Cintas A., Blanco A.* 3D long range ordering of submicrometric SiO<sub>2</sub> sintered superstructures, *Adv. Mater.* – 1997, V.9. p. 257–260.
6. *Синицкий А.С.* Синтез и оптические свойства фотонных кристаллов на основе диоксида кремния. – Москва. – 2003.
7. *Киселев А.В.* О структуре некоторых ксерогелей, пор и частиц // Докл. АН СССР. – 1953. – Т. 98, № 3. – С. 431–434.
8. *Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.* Силикагель, его получение, свойства и применение. – Киев: Наукодумка, 1973. – 200 с.
9. *Kistler S.S.* Coherent Expanded-Aerogels. *The Journal of Physical Chemistry.* (1931), 36, 1, pp. 52–64.
10. *Withiam M.C.* Silica Pigment Porosity Effects on Color Ink jet Printability, *Recent Progress in Ink Jet Technologies II*, Chapter 6, Society for Imaging Science and Technology, 1999, p. 493.
11. *Zettemover A.C., Young G.J., Chessick J.J., Healy F.H.* A Thermistor Calorimeter for Heats of Wetting. Entropies from Heats of Wetting and Adsorption Data. *The Journal of Physical Chemistry* (1953), 57, 7, pp. 649–652.
12. *Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г.* Жидкое стекло и водные растворы силикатов как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокompозиционных материалов // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 2.
13. *Zvereva N.A., Val'tsifer V.A.* Computer simulation of the structure of disperse systems by the particle method. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, Vol. 75, No. 2, (2002).
14. *Вальцифер В.А., Зверева Н.А.* Компьютерное моделирование реологического поведения суспензии // Мат. моделирование. – 2004. – Т. 16, № 3. – С. 57–62.
15. *Val'tsifer V.A., Zvereva N.A.* Statistical packing of equal spheres. *Advanced Powder Technology*, Vol. 10, N 4, (1999), pp. 399–403.
16. *Tselishchev Yu.G., Val'tsifer V.A.* Influence of the Type of Contact between Particles Joined by a Liquid Bridge on the Capillary Cohesive Forces. *Colloid Journal*, Vol. 65, No. 3, (2003), pp. 385–389.
17. *Целищев Ю.Г., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.* Исследование структурообразования микродисперсного наполнителя в олигомерных композициях при течении // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 8. – p. 1288.
18. *Val'tsifer V.A., Gubina N.A.* Rheological and Electrical Properties of an Oligomeric Formulation as Influenced by Fractional Composition of Conducting Filler. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 76, No. 10, (2003), pp. 1659–1661.



19. *Гаришин О.К.* Геометрический синтез и исследование случайных структур // Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – С. 48–81.
20. *Зайцев А.В., Лукин А.В., Трефилов Н.В.* Статистическое описание структуры двухфазных волокнистых композитов // Математическое моделирование систем и процессов. – 2002. – № 10. – С. 52–62.
21. *Берлин А.А., Ротенбург Л., Басэрт Р.* Особенности деформации неупорядоченных полимерных и неполимерных тел // Высокомолекулярные соединения. – 1992. – Сер. А, Т. 34, № 7. – С. 6–32.
22. *Figovsky O., Kudryavtsev P.* Advanced nanomaterials based on soluble silicates, Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 16, no. 3, 2015, pp. 36–76.
23. *Смирнов В.М.* Аэрогели // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152, № 1. – С. 133–157.
24. *Кругляков П.М., Ексерова Д.Р.* Пена и пенные пленки. – М.: Химия, 1990. – 432с.
25. *Смирнов Е.Ю.* Группы Кокстера и правильные многогранники // Летняя школа «Современная математика». – Дубна, 2008.
26. *Schwarz H.* Rearrangements in polyhedric foam. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1965, v. 84, 6, p. 771–781. <https://doi.org/10.1002/recl.19650840612>.
27. *Мандельброт Б.* Фрактальная геометрия природы. – М.: ИКИ, 2002. – 656 с.
28. *Айлер П.* Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Т. 1–2. – 416 с.
29. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Simulation of hardening processes in silicate systems. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 5, № 1, 2015, pp. 1–49, ISSN 2299-3843, DOI: 10.18052/www.scipress.com/ILCPA.44.1.
30. *Kudryavtsev P., Figovsky O.* Simulation of Hardening Processes in Silicate Systems, Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 17, № 1–2, 2015, pp. 122–159, ISSN: 1565-1533.
31. *Kudryavtsev P.* Composition, Structure and Properties of Porous Heat-Resistant Composite Materials, Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 20, no. 3, 2018, p. 33–58, ISSN: 1565-1539.
32. *Комаров В.С.* Адсорбенты и их свойства. – Минск: Наука и техника, 1977. – 248 с.

**УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!****ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАТЕРИАЛА ДАННОЙ СТАТЬИ****ПРОСИМ ДЕЛАТЬ БИБЛИОГРАФИЧЕСКУЮ ССЫЛКУ НА НЕЁ:**

*Кудрявцев П.Г.* Структура пор в твердых пористых телах. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 6. – С. 124–155. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155).

**DEAR COLLEAGUES!****THE REFERENCE TO THIS PAPER HAS THE FOLLOWING CITATION FORMAT:**

*Kudryavtsev P.G.* Structure of pores in solid porous bodies. Part II. Nanotechnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 124–155. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155). (In Russian).

