

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Казмирчук Н.В., Малинский Д.В., Коробко О.А. (*Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса*)

Вивчено вплив внутрішньої та зовнішньої активації шляхом зміни початкового складу та використання спеціальних матриць на структуроутворення та властивості наповнених полімерних композицій.

Введение

Наполненные полимерные композиции (НПК) представляют собой дисперсные системы, состоящие из множества частиц дисперсной фазы, в определенном порядке распределенных в дисперсионной среде [1]. Многообразие состава и сложная структурная организация подобных композиционных материалов, их способность к спонтанным преобразованиям структуры под влиянием внутренних и внешних воздействий, а также взаимосвязь с окружающей средой путем постоянного обмена веществом, энергией и информацией позволяют отнести полимерсодержащие композиции к сложным динамичным открытым системам в соответствии с положениями системного подхода [2]. Вместе с тем, наполненные полимерные композиции можно рассматривать как многофазные гетерогенные высококонцентрированные грубодисперсные лиофобные системы с лиофильной границей раздела фаз [1, 3], что обусловлено природой, размерами и количеством их исходных составляющих и дает возможность проанализировать начальные процессы структурной организации таких систем через поэтапные акты неуравновешенных межчастичных взаимодействий и образование кластерных структур с учетом поверхностных эффектов на границах раздела фаз [1, 4]. Вследствие самопроизвольного распределения дисперсных частиц по структурным агрегатам (кластерам) в первично неупорядоченной системе происходит организация сложной совокупности отдельных иерархически соподчиненных дискретных подсистем, определяющих свойства всей системы как целостности [5].

Представление НПК как сложных динамичных открытых систем предполагает возможность управления структурными параметрами полимерсодержащих композиций путем их внутренней и внешней активации. Внутренняя активация полимерных композитов может осуществляться изменением внутрисистемных характеристик в результате введения наполнителей [6]. Под внешней активацией предлагается понимать изменение природных электромагнитных силовых полей как постоянного действующего внешнего фактора с помощью специальных матриц [7]. Можно предположить, что регулирование составов наполнителей и внешних электромагнитных воздействий (ВЭМВ) должно привести к заданным поведенческим реакциям структурных составляющих НПК как сложных динамичных открытых систем и за счет направленного изменения структурной организации обеспечить требуемый уровень их физико-технических свойств. Исходя из этого, была поставлена задача исследований – изучение влияния внутренней и внешней активации на процессы структурообразования и свойства полимерсодержащих композиций.

Выбор модели НПК и организация эксперимента

Для решения поставленной задачи была разработана модель наполненных полимерных композиций как многофазных гетерогенных высококонцентрированных грубодисперсных сложных динамичных открытых систем при определенных допущениях и предположениях. Частицы наполнителя представляют собой шарообразные объекты

одной природы с размерами $d_1 \neq d_2 \dots \neq d_n$ и массой $m_1 \neq m_2 \dots \neq m_n$, располагаемые на расстояниях $h_1 \neq h_2 \dots \neq h_n$ (практически все виды вяжущих характеризуются полидисперсным составом) [4, 6]. В качестве «структурообразующих» центров можно выделить частицы, отличающиеся большим размером (массой), меньшим межчастичным расстоянием или участки системы, в которых частицы переходят в равновесное механическое состояние (статистическая однородность дисперсных систем не исключает отклонения их характеристик от средних значений) [3]. Между частицами наполнителя действуют неуравновешенные силы межчастичных взаимодействий F_c , проявление которых обусловлено высокой концентрацией частиц и различием их характеристик [6, 8]. Структурообразование НПК как физических объектов происходит при постоянном влиянии внешних электромагнитных воздействий [9], для изменения которых используют специальные фрактально-матричные резонаторы. Сила тяжести mg частиц наполнителя как постоянное внешнее силовое воздействие при анализе не учитывалась. Это связано с выполнением соотношения $F_c \geq mg$ [3]. Полимерсодержащие композиции можно представить как сложные динамические открытые системы, что обусловлено их способностью к самопроизвольным структурным изменениям под действием внутренней и внешней активации [2, 10]. Начальная организация структуры НПК осуществляется в результате образования кластерных структур из частиц наполнителя путем спонтанного перемещения последних к «структурообразующим» центрам под действием неуравновешенных сил F_c [1, 4]. Одновременно реализуются поверхностные эффекты на границах раздела фаз и реакции полимеризации и отверждения в объеме полимерной матрицы и зонах межчастичных контактов [11]. В результате процессов начального структурообразования происходят локальные изменения плотности матричного материала и изменение протяженности межфазных границ раздела, определяемые параметрами структурных составляющих НПК. Это приводит к проявлению неаддитивных интегральных объемных деформаций (ΔV) твердеющих систем [1]. Таким образом, начальные объемные изменения можно считать косвенной характеристикой, которая отражает самопроизвольные структурные преобразования наполненных полимерных композиций [10].

На основании принятых допущений была предложены физические модели полимерсодержащих композиций, состоящие из связующего (модифицированного эпоксидного клея марки ЭДП ЭПОКСИ с отвердителем ПЭПА и пластификатором ДБФ в количестве 15% и 20% от объема полимера, соответственно), и кварцевых наполнителей.

Внутреннюю активацию моделей осуществляли путем изменения размеров частиц наполнителя и их количества. Были приняты составы при дисперсности наполнителя:

- $d_1=0,05$ мм в количестве 65% и 55%;
- $d_3=0,15$ мм в количестве 65%.

Для внешней активации модельных систем использовали специальные фрактально-матричные резонаторы - трансформаторы природных внешних электромагнитных полей. Матрицы представляют собой платы со сложным контурным рисунком, нанесенным графитсодержащей краской на полиэтиленовую основу [7].

Начальные объемные изменения НПК определяли по специальной методике с помощью цилиндрических датчиков [12]. Физико-механические свойства (R и R_{bt}) и вязкость разрушения полимерсодержащих композиций оценивали по стандартным методикам. Инициирование трещины осуществлялось методом распила уже затвердевшего образца (K_{Ic}^P).

Влияние активации на структурообразование и свойства НПК

Опыты по изучению влияния активации на параметры структурных агрегатов полимерсодержащих композиций проводили на физических моделях, включающих тонкомолотый кварцевый песок в качестве наполнителя и белую глину как имитацию дисперсионной среды. Материалы смешивали в пропорции 1:1 и затворяли водой.

Применяли кварцевый наполнитель дисперсностью $d_1=0,05$ мм и $d_3=0,15$ мм. Остаток частиц белой глины на сетке №009 составлял 0,05%. При высыхании полученной смеси происходило образование сетки трещин, разделяющей поверхность образцов на отдельные структурные блоки. Оценивали следующие структурные параметры:

- размеры блоков, которые определяли через протяженность их внешних границ $L_{\text{бл}}$ и площадь $S_{\text{бл}}$;

- отношение площади блока к протяженности его внешней границы: $S_{\text{бл}}/L_{\text{бл}}$;

- количество кластерных структур.

Исследования показали, что изменение внешних электромагнитных воздействий приводит к увеличению размеров структурных агрегатов и уменьшению их количества. Величины $L_{\text{бл}}$ и $S_{\text{бл}}$ возрастают в среднем на 10% и 15%, соответственно. При повышении дисперсности наполнителя протяженность внешних границ и площадь структурных блоков увеличивается. Уменьшение количества дисперсных частиц практически не оказывает влияние на изменение размеров кластерных структур, но обуславливает увеличение числа агрегатов в модельной системе. Для каждого состава было определено, что соотношения значений $S_{\text{бл}}/L_{\text{бл}}$ для отдельных кластерных структур и всей системы как целостности близки по величине, что может свидетельствовать о фрактальности структуры полимерсодержащих композиций [13].

Влияние активации на организацию начальной структуры НПК подтверждается изменением значений и кинетики объемных деформаций твердеющих систем как косвенной характеристики их структурных перестроек при использовании матриц и введении наполнителей, рис.1.

Экспериментальные результаты показали, что изменение ВЭМВ, а также увеличение дисперсности частиц наполнителя и уменьшение их количества вызывает снижение начальных объемных деформаций наполненных полимерных композиций, в среднем на 20%, и изменение скорости их протекания.

Изменение начальных объемных деформаций НПК показывает, что внутренние и внешние воздействия определяют параметры структурных составляющих полимерных композитов как сложных динамических открытых систем и, тем самым, оказывают наследственное влияние на структуру. Направленная структурная организация полимерсодержащих композиций, как следствие, должна привести к изменению их физико-технических свойств, рис.1.

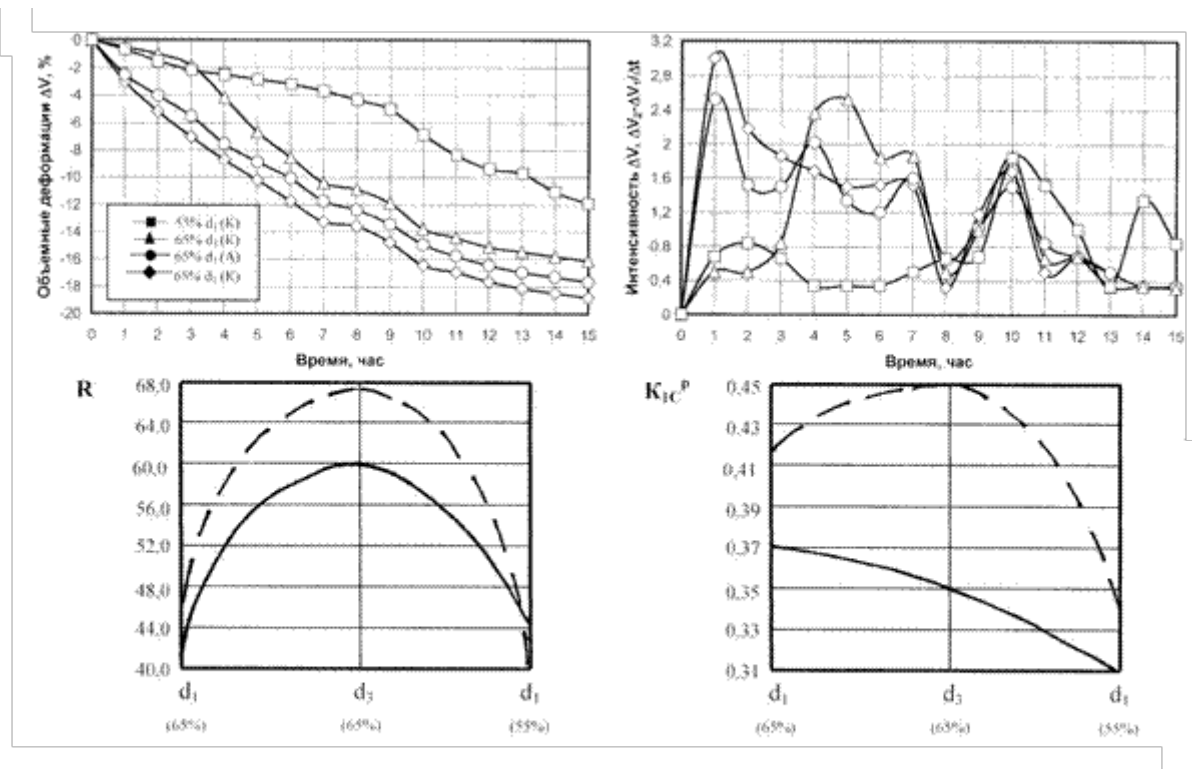


Рис. 1. Влияние внутренней и внешней активации на свойства НПК:
 — безвоздействия; - - - с воздействием.

Проведенные исследования показали, что использование матриц в зависимости от состава затвердевших образцов вызывает повышение их прочностных характеристик, в среднем на 10%. Трещиностойкость НПК при трещине, полученной методом распила, возрастает на 12-22%.

Увеличение дисперсности наполнителя приводит к увеличению значений R и R_{bt} в среднем на 33% и 17%, соответственно. Вязкость разрушения полимерсодержащих композиций увеличивается на 28% при введении частиц крупной фракции.

Прочность и трещиностойкость НПК возрастают с увеличением количественного состава наполнителя. Значения R_{bt} повышаются в среднем на 28%, K_{1c}^P – на 23%. Прочность на сжатие полимерных композиций можно увеличить на 11% посредством совместной активации путем изменения количества наполнителей и внешних электромагнитных воздействий.

Выводы

Полимерсодержащие композиции можно представить как сложные динамические открытые системы, что обусловлено разнообразием их состава, способностью к спонтанным структурным изменениям и взаимосвязью с окружающей средой. Это предполагает возможность управления процессами начального структурообразования НПК путем внутренней и внешней активации с целью получения материалов с заданными структурой и свойствами. Изменять начальные условия и, следовательно, направлять самопроизвольную организацию структуры полимерсодержащих композитов можно посредством использования наполнителей и специальных фрактально-матричных резонаторов. Изменение внешних электромагнитных воздействий в результате

применения матриц и введение наполнителей различных составов позволяет изменять параметры структурных составляющих наполненных полимерных композиций, что подтверждается результатами исследований по изучению объемных деформаций твердеющих систем как косвенной характеристики их структурных преобразований. Внутренняя и внешняя активация полимерных композитов принятыми способами приводит к изменению величины и кинетики их объемных деформаций. Изменение начальных условий структурообразования НПК отражается на свойствах композиционных материалов как функции организации их структуры. Применение специальных матриц с учетом дисперсности и количества наполнителей позволяет повысить трещиностойкость и прочность затвердевших систем. Можно заключить, что для обеспечения требуемого уровня физико-технических свойств полимерсодержащих композиций необходимо направленно задавать пути реализации их самостоятельных структурных изменений.

Summary

There are given the results of study the influence inner and external activation by change initial content and use special matrix on the structure formation and properties of filled polymeric compositions.

Литература

1. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. – Одесса: «ТЭС», 2004. – 168с.
2. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности. – М.: «Синтег», 2000. – 519с.
3. Соломатов и др. Интенсивная технология бетонов. – М.: Стройиздат, 1989. – 260с.
4. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов // Технологическая механика бетона. – Рига: РПИ – 1985. – С.5-21.
5. Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Фиц С.Б. Бетон в условиях ударных воздействий. – Одесса: «Внешрекламсервис», 2004. – 270с.
6. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. – К.: Будівельник, 1991. – 144с.
7. Ткаченко Г.Г. и др. Влияние активации на изменение свойств твердеющих и затвердевших цементных композиций // Вісник ОДАБА. – Одеса: «Місто майстрів». – 2006. – Вип.20. – С.351-354.
8. Урьев Н.Б. Высококонтрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 320с.
9. Астахов А.В. Курс физики. – Т.1 – М.: Главная ред. физ.-мат. лит-ры, 1977. – 334с.
10. Коробко О.А., Казмирчук Н.В., Выровой В.Н. Наполненные полимерные композиции как сложные динамичные открытые системы // Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: Вид-во НУВГП. – 2008. – Вип.17. – С.40-47.
11. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наук. думка, 1984. – 343с.
12. Коробко О.А. Повышение трещиностойкости цементных композиций для ремонта строительных конструкций: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Одесса, 2002. – 174с.
13. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: ИКИ, 2002. – 656с.