

**ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИХ
ДИСКРЕТНЫХ МОДЕЛЕЙ**

**Керш В.Я., к.т.н., проф., Колесников А.В., ст. преподав.,
Фощ А.В., к.т.н., доц.**

*Одесская государственная академия строительства и архитектуры,
г. Одесса, Украина*

Одной из основных задач строительного материаловедения является создание многокомпонентных многофункциональных материалов, оптимизированных в системе «рецептура – технология – структура – свойства». Оптимизационный подход в этом случае представляет собой поиск оптимума по многим критериям, часто связанным с почти противоречивыми требованиями к материалу. Проблемы такого характера особенно ярко проявляются в отношении теплоизоляционных материалов для внешнего использования [1]. Важность разработки и внедрения этих материалов стала ощущаться в последнее время в связи с повсеместным внедрением энергосберегающих технологий. Сравнительный анализ литературных источников [2, 3] позволил качественно сопоставить важность некоторых свойств для нескольких типов материалов (табл.1). Здесь степень важности свойства отображается количеством знаков «+».

Как видно из приведенной таблицы, требования к свойствам теплоизоляционных покрытий разного назначения различаются незначительно. Характерно, что многие приведенные свойства являются структурно-зависимыми.

Свойства композита формируются на основе свойств исходных компонентов, которые можно приближенно разделить на химические, связанные со структурой и составом их молекул, и физические, связанные, прежде всего, с гранулометрическим составом, формой и характером поверхности частиц твердых компонентов.

Эти свойства, в свою очередь, являются основой для формирования свойств технологической смеси. На этом этапе существенными оказываются соотношения размеров и формы частиц, а также их количества. Таким образом, структура материала на протяжении всех этапов его изготовления и дальнейшей эксплуатации является основой для формирования основных видов свойств, отраженных в таблице 1.

Таблица 1

Основные свойства теплоизоляционных материалов, предназначенных для наружного утепления	Вид теплоизоляционного материала		
	Внешнее штукатурное покрытие	Внешнее штукатурно-реставрационное покрытие	Внешнее штукатурное покрытие (декоративное)
1.Теплоизоляционные свойства.	++	+	+
2. Прочность.	++	++	++
3.Оптимальная адгезионная активность.	++	++	++
4.Влагоустойчивость.	+	++	++
5.Паропроницаемость.	++	+	+
6.Воздухопроницаемость	+	+	+
7.Морозостойкость	+	++	+

В качестве начального приближения при структурно-геометрической оптимизации удобно использовать модель материала, основанную на теории графов, что и является предметом настоящей работы.

Пусть имеются два рода частиц – теплопроводные, обладающие свойствами вяжущего (В), например, частицы полимера, гипса, разных видов цемента и им подобные, и теплоизолирующие (Т), например, микросферы, частицы перлитового песка, полистирольные гранулы.

Рассмотрим структуру, задаваемую графом с вершинами двух видов - В и Т, и следующими свойствами:

1. Контакты и, особенно, цепочки частиц В нежелательны – их наличие является фактором, снижающим теплоизолирующие свойства.

2. Нежелательными также являются группировки частиц Т, создающие области пониженной прочности, области роста технологических трещин и образования внутренних границ раздела.

3. Желательно связать максимальное количество частиц Т, т.е. максимизировать отношение числа частиц ($n(T)/n(B)$).

4. Структура должна обеспечивать необходимую прочность за счет эффектов внутренней и внешней адгезии.

Эти требования удастся удовлетворить в разной степени несколькими видами структур (рис.1).

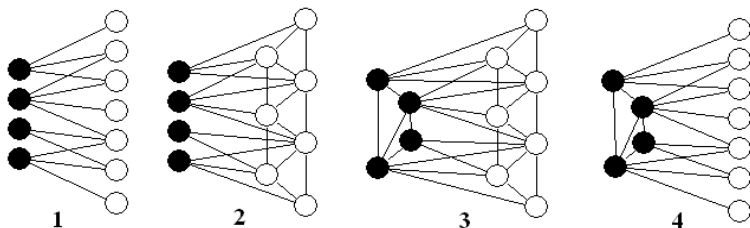


Рис.1. Графы, соответствующие структурам теплоизоляционного материала (черным цветом окрашены вершины В, белым – Т)

Наиболее очевидной структурой, удовлетворяющей рассмотренным требованиям, является двудольный граф (рис.1.1), в котором каждое ребро имеет одну концевую вершину в $\{B\}$, а другую – в $\{T\}$. В нем нет путей, проходящих только через вершины В. Структура материала, в то же время, сохраняется благодаря координации Т на В.

Вернемся теперь снова к структурным представлениям и подчеркнем, что ребро $E(v_i, v_k)$ соединяет вершины v_i и v_k тогда и только тогда, когда соответствующие частицы соприкасаются, что для сферических частиц означает:

$$R(i) + R(k) \approx \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}, \quad (1)$$

т.е. сумма радиусов приближается к расстоянию между центрами. В структуре (1.1), несмотря на координацию Т вокруг частиц В, с ними также могут контактировать и другие частицы, не рассматриваемые в модели (1.1), в том числе и теплопроводные. Этот эффект нежелателен как потенциальный источник ухудшения теплоизолирующих свойств. Приходим к выводу о необходимости формирования вокруг каждой частицы В оболочки из частиц Т.

Переходим к модели 2 (рис.1.2). Множество вершин $\{B\}$ в графе (2) является доминирующим (внешне устойчивым). Действительно, каждая из вершин $VG \setminus \{B\}$ смежна некоторой вершине из $\{B\}$. Кроме того, оно является независимым (внутренне устойчивым) – в графе G нет ребер, соединяющих какие либо вершины В. Для рассматриваемого графа $\{B\}$ – ядро, которое заведомо всегда существует в симметричном графе без петель. Множество вершин $\{T\}$ является вершинным покрытием или опорой графа G.

Необходимость того, чтобы частицы вяжущего материала В в структуре материала соответствовали ядру графа – максимальному независимому множеству вершин – представляется универсальным для композитов рассматриваемого класса. Поэтому структуры 3 и 4 (рис.1) не обеспечивают оптимального набора свойств. Рассмотрим

реберное покрытие ВТ, включающее все соответствующие ребра. Для сохранения структуры материала важно, чтобы оно соответствовало связному суграфу $G(V, BT)$, $BT \subset E$. Такое реберное покрытие назовем связным. Рассмотрим вершину $B_i \in \{B\}$ и множество смежных ей вершин $\Gamma(B_i) \subset \{T\}$. Предполагается, что $G(\Gamma(B_i), E)$ связан. Граф $G(\Gamma(B_i), E)$ должен соответствовать «оболочке», укладываться на сфере (планарность) и быть близким к максимальному [4].

Все эти соображения, основанные на топологии и теории графов, позволяют выделить в качестве возможных оптимальных для рассматриваемых материалов координационные структуры, изображенные на рис.1.2 и в более реалистичной форме с учетом вероятностной организации на рис.2.1 (проекция на плоскость).

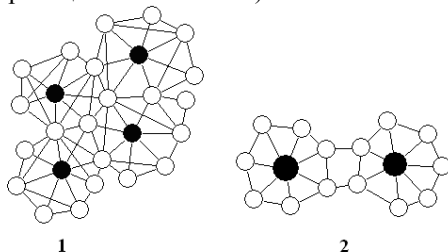


Рис.2. Возможные структуры теплоизоляционного материала: 1 – оптимальная структура, 2 – структура, обуславливающая понижение прочности (черным цветом показаны частицы вяжущего материала, белым– теплоизоляционного)

При конструировании материала следует обращать внимание не только на желаемую структуру, но также и на такие особенности строения, которые ведут к ухудшению свойств. Приведем пример структуры, ухудшающей прочностные и адгезионные характеристики (рис.2.2). Здесь нарушены условия связности реберного покрытия ВТ.

Следует отметить, что во всех без исключения реальных материалах наблюдается образование стохастической структуры. Рассмотренные виды структур представляют собой лишь первичную топологическую модель. В реальных случайных структурах возможно создать лишь тенденцию к формированию рассмотренных выше элементов. Тем не менее, топологические модели указывают основные физические требования к структурам и подсказывают методы и пути их формирования:

1. Создание необходимой топологической структуры и физических свойств материала с помощью управления гранулометрическим составом.

2. Использование специальных физических эффектов, например упорядочение частиц электрическим полем – частицы, несущие заряды разных знаков, формируют структуру, подобную (рис. 2,1)

3. Осуществление последовательности «реакций» между частицами с образованием сверхструктуры

4. Управление процессом формирования структуры посредством изменения состава смеси и, в частности, варьируя отношение количества матричного связующего – наполнителя.

Последний метод представляется наиболее практичным. Возможность его реализации проверена нами в эксперименте. В качестве модельной смеси (материала-прототипа теплоизоляционного покрытия) были выбраны акриловая эмульсия на основе полиметилакрилата и перлитовый порошок. Были приготовлены смеси с разной объемной долей перлита. В согласии с методом электротепловой аналогии в качестве показателя обобщенной проводимости была выбрана электропроводность, практически измерялось значение сопротивления. Измерения проводились с помощью пары инертных электродов на переменном токе для предотвращения поляризации.

В качестве характеристики структуры материала исследовался предел прочности и предельное напряжение динамического сдвига. Исследование проводили с помощью пластометра с конусным индентором ($\alpha = 60^\circ$). По результатам реологического зондирования конусным индентором определялся предел прочности σ_B и предельное напряжение сдвига (динамическое) G_d по формулам (2,3):

$$\sigma_B = \frac{K \alpha P_{\max}}{l^2} \quad (2),$$

$$G_d = \frac{K \alpha P_S}{l^2} \quad (3);$$

где: P_{\max} , P_S – силы сопротивления внедрению индентора соответственно максимальная и на участке стационарного течения, Н; l – глубина погружения индентора, м; K_α – поправка, зависящая от угла конуса при его вершине. Ее значение принималось равным $0,413 \cdot 10^{-4}$ (по Ребиндеру). Результаты измерений отражены на рис.3.

На графике видно, что при увеличении доли электро- и теплоизолирующего материала наблюдается рост электрического сопротивления. Электропроводность здесь обусловлена прослойками молекул воды, связанных с поверхностью частиц перлита и полярными, частично

гидролизированными молекулами полимерного материала. Ее падение обусловлено прерыванием электропроводящих путей наполнителем, обладающим электроизолирующими свойствами. Таким образом, при 82-84% перлита наблюдается образование структур, в целом подобных изображенным рис. 3.1 и рис.1.2. Если электропроводность обусловлена перераспределением воды из акриловой эмульсии и связанной с минеральным наполнителем водой, то теплопроводность будет определяться главным образом частицами перлита и полимера. Макромолекулы акрилового олигомера не обладают способностью проникать в мелкопористую структуру материала, их роль заключается в «сшивании» частиц минерального наполнителя.

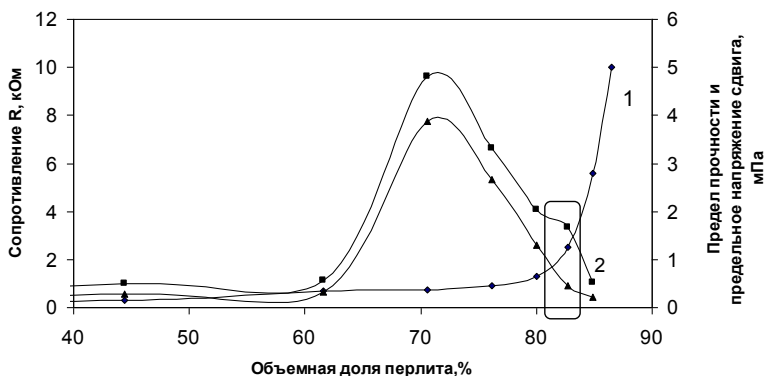


Рис.3. Изменения физических и структурно-механических свойств материала в зависимости от доли теплоизолирующего наполнителя
 1 – значение сопротивления R, кОм, 2 – предел прочности σ_B , МПа,
 3 – предельное напряжение сдвига (динамическое) G_d , МПа

Следует ожидать роста теплового сопротивления, соответствующего уменьшению коэффициента теплопроводности λ , хотя область выраженного перколяционного скачка, наблюдаемого для электропроводности, здесь сменяется участком быстрого падения значения λ [5] с увеличением доли теплоизолирующего наполнителя. Уменьшение теплопроводности для подобных систем будет происходить при меньшей объемной доле полимера.

Основные закономерности изменения структурно-механических параметров исследуемой системы хорошо укладываются в схему следующего вида. На начальных этапах (восходящие ветви кривых τ_1 и τ_S)

преобладают вязкопластические свойства полимерной эмульсии. Это отображается структурами на рис. 1.4 и 1.1. Прочная структура, формирующаяся вблизи максимумов рассматриваемых значений, соответствует рис. 2.1. На нисходящей ветви кривых наряду с этими элементами структуры формируются элементы, подобные рис. 2.2. С их преобладанием прочность материала падает, что завершается потерей сплошности.

Вывод. Область оптимальных составов предполагает прерывание путей проводимости материала и сохранение его структуры. Этот достаточно узкий интервал выделен на рис. 5. Уменьшение теплопроводности, для подобных материалов ожидается при меньшей объемной доле изолирующего компонента. В этом случае область оптимальных составов расширяется вплоть до максимумов структурно-механических зависимостей.

Summary

This article discusses a method of discrete modeling of thermal insulating materials using the theory of graphs. The approach allows based on a set of required and of the initial physical properties of materials offer several optimal structures for the problem and consider methods for their preparation.

Литература

1. Керш В. Я. , Колесников А. В. Применение элементов теории игр в оптимизационных задачах проектирования теплоизоляционных материалов Мат-ли міжнар. наук.-практ. конференції «Енергоефективні технології в міському будівництві та господарстві», Одеса, 2013, с. 129-133.
2. Карапузов Е. К., Соха В. Г. Утепления фасадов: Підручник. К.:Вища освіта, 2007, 285 с.
3. Фокин К.Ф.Строительная теплотехника ограждающих зданий – М.: Стройиздат,1973, 321 с.
4. Зыков А. А. Основы теории графов. – М., Наука, 1987, 381 с.
5. Y. P. Mamunya, V.V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders, European polymer Journal,38,2002, 1887-1897 p.