

**УДК 691.175:678.062**

**Коробко О.А., к.т.н., доц., Казмирчук Н.В., инж., Герега А.Н., к.т.н., доц.,  
Выровой В.Н., д.т.н., проф.** (Одесская государственная академия  
строительства и архитектуры, г. Одесса)

## **НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ КАК СЛОЖНЫЕ ДИНАМИЧНЫЕ ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ**

**Изучено влияние изменения внешних электромагнитных воздействий путем применения фрактально-матричных резонаторов (матриц) на процессы начальной организации структуры наполненных полимерных композиций как сложных динамических открытых систем.**

**There are given the results of study the influence change external electromagnetic actions by use fractal-matrix resonators (special matrix) on the processes of initial structure formation of filled polymeric compositions as complex dynamic open systems.**

### **Введение.**

Наполненные полимерные композиции (НПК) согласно положениям синергетики [1] и системного подхода [2] можно представить как сложные динамические открытые системы. Сложность полимерных композиционных материалов обусловлена разнообразием их состава и сложноорганизованностью структуры, предполагающей образование совокупности иерархически соподчиненных дискретных подсистем, взаимодействие которых определяет свойства композиционного материала как некой целостности [3, 4]. Динамичность наполненных полимерных композиций проявляется в их способности к структурным изменениям под влиянием внутренних и внешних воздействий [5]. Открытость НПК предопределяется взаимосвязью системы с окружающей средой и возможностью осуществления между ними вещественного, энергетического и информационного обмена [6].

В начальный период структурообразования наполненные полимерные композиции можно рассматривать как многофазные гетерогенные высококонцентрированные грубодисперсные сложные динамические открытые системы [2, 7]. Предлагаемая модель позволяет выразить процессы начального образования структуры НПК через поэтапные акты межчастичных взаимодействий и организацию дискретных блоков (кластеров) из частиц наполнителя, с учетом проявления поверхностных эффектов на границах раздела фаз и реакций полимеризации [8]. При этом предполагается, что характер и кинетика структурных преобразований (динамичность) таких систем будут зависеть от параметров как их

внутреннего состояния (сложность), так и внешних воздействий (открытость).

Одной из основных внутрисистемных характеристик, определяющих организацию начальной структуры наполненных полимерных композиций, является состав дисперсной фазы. К внешним постоянно действующим воздействиям можно отнести электромагнитные поля. Исходя из представления наполненных полимерных композиций как сложных динамических открытых систем, можно предположить, что изменение начального состава дисперсной фазы (путем введения наполнителей различной дисперсности) и параметров внешних электромагнитных воздействий (за счет применения фрактально-матричных резонаторов) должно привести к изменению условий начальной организации структуры НПК. В связи с этим, была определена задача исследований - изучение влияния изменения внешних электромагнитных воздействий в результате использования специальных матриц на процессы начального структурообразования наполненных полимерных композиций как сложных динамических открытых систем.

### **Выбор модели наполненных полимерных композиций и организация эксперимента.**

При выборе модели НПК для решения поставленной задачи были приняты следующие допущения и предположения:

- наполненные полимерные композиции можно представить как многофазные гетерогенные высококонцентрированные грубодисперсные сложные динамические открытые системы;

- частицы наполнителя представляют собой материальные объекты сферической формы и одинаковой природы, которые отличаются друг от друга размером, массой и межчастичным расстоянием [9];

- высокая концентрация частиц наполнителя в дисперсионной среде и их различие по размерным, геометрическим и пространственным характеристикам обуславливает возникновение между ними неуравновешенных сил межчастичных взаимодействий  $F_c$  [7];

- в качестве «структурообразующих» центров можно выделить частицы наполнителя с большими размерами (массой) или меньшим межчастичным расстоянием, а также участки системы, в которых частицы находятся в равновесном механическом состоянии. Это обусловлено тем, что статистическая однородность любой дисперсной системы не исключает отклонения ее свойств от средних значений [4];

- начальная организация структуры НПК происходит в результате распределения частиц наполнителя по структурным агрегатам, реализации межфазных взаимодействий с образованием модифицированных полимерных слоев на границах раздела фаз и протекания процессов

полимеризации в объеме полимерной матрицы и в зонах межчастичных контактов [8, 10];

- межчастичные взаимодействия, поверхностные эффекты, реакции полимеризации и отверждения вызывают локальные изменения плотности в объеме твердеющего материала, что позволяет считать собственные объемные деформации НПК косвенным отражением их начальных структурных преобразований [8, 11];

- при анализе не учитывали такое постоянное внешнее силовое воздействие как сила тяжести, исходя из того, что сила межчастичных и межфазных взаимодействий соизмерима с массой частиц наполнителя и макромолекул полимера [7].

Принятые допущения позволяют предложить физическую модель наполненных полимерных композиций как многофазных гетерогенных грубодисперсных сложных динамичных открытых систем. Для анализа выделяется фрагмент такой системы, включающий в качестве модели частиц наполнителя различного размера шарообразные гранулы полистирола, которые располагаются на поверхности эпоксидной смолы без отвердителя, моделирующей дисперсионную среду.

Рассматривались моно- и полидисперсные модельные системы, состоящие из частиц:

- с размером  $d_1=0,9$  см в количестве 30 ед.;
- с размером  $d_2=0,3$  см в количестве 90 ед.;
- с размерами  $d_1=0,9$  см и  $d_2=0,3$  см ( $d_1/d_2=3$ ) в количестве 15 ед. и 45 ед., соответственно.

В начальный момент структурообразования частицы неравномерно размещались по поверхности дисперсионной среды на расстояниях, обеспечивающих проявление сил межчастичных взаимодействий. Организация структуры дисперсной системы осуществляется путем объединения разобщенных частиц в упорядоченные структурные блоки под действием разновеликих капиллярных сил.

При изучении влияния изменения внешних электромагнитных воздействий и дисперсности наполнителя на объемные деформации ( $\Delta V$ ) твердеющих систем использовались наполненные полимерные композиции с моно- и полидисперсными наполнителями. В качестве связующего применяли эпоксидный клей марки ЭДП (ЭПОКСИ), представляющий собой полимерный композит раствора эпоксидной модифицированной смолы и отвердителя ПЭПА, взятого в количестве 10% от массы смолы. В качестве наполнителя был принят тонкомолотый кварцевый песок с дисперсностью частиц  $d_1=0,2$  мм,  $d_2=0,05$  мм и  $d_1+d_2=0,2+0,05$  мм ( $d_1/d_2=4$ ) в количестве 30% от массы полимера.

Для определения объемных изменений наполненных полимерных композиций применяли методику, позволяющую оценить  $\Delta V$  при помощи специальных цилиндрических датчиков с податливой резиновой оболочкой и

трубкой-капилляром [13]. Проявление объемных деформаций фиксировали каждые 30 минут до момента их затухания.

Параметры внешних электромагнитных воздействий (ВЭМВ) изменяли посредством фрактально-матричных резонаторов (матриц) – полиэтиленовых графитсодержащих плат с рисунком в виде совокупности разнообразных геометрических фигур, пересекающихся в определенном порядке [14]. Подготовленные наполненные полимерные композиции с датчиками помещали в формы со сквозными стенками, покрытыми прозрачной полиэтиленовой пленкой (контрольные образцы) и матрицами (активированные образцы).

### **Влияние изменения внешних электромагнитных воздействий на структурообразование наполненных полимерных композиций.**

В качестве структурных параметров для анализа были выбраны:

- размеры кластерных структур, определяемые через протяженность их внешних границ  $L_{\delta l}$ ;
- форма и площадь структурных блоков  $S_{\delta l}$ ;
- отношение площади блока к протяженности его внешней границы:  $S_{\delta l} / L_{\delta l}$ ;
- количество частиц  $n$  в агрегатах и отношения:  $L_{\delta l} / n$  и  $S_{\delta l} / n$ .

Исследования показали, что для всех принятых составов изменение ВЭМВ приводит к увеличению размеров дискретных блоков и изменению их формы. Структурные агрегаты активированных систем включали в среднем на 22% больше частиц, чем кластеры контрольных образцов. Величина  $L_{\delta l}$  при изменении внешних электромагнитных воздействий возросла для:  $d_1$  – на 14%,  $d_2$  – на 18%,  $d_1+d_2$  – на 24%.

Конфигурация кластерных структур определяется линиями печатного рисунка фрактально-матричных резонаторов. Это свидетельствует об ориентационном влиянии применяемых матриц на образование структурных агрегатов, что обуславливает возможность направленно задавать их форму и, тем самым, регулировать параметры межкластерных поверхностей раздела [9].

Площадь кластерных структур зависит от дисперсности частиц и характера их распределения в блоке. Изменение ВЭМВ привело к увеличению величины  $S_{\delta l}$  при:  $d_1$  – на 19%,  $d_2$  – на 25%,  $d_1+d_2$  – на 29%.

Следует отметить, что соотношения  $S_{\delta l} / L_{\delta l}$ ,  $S_{\delta l} / n$  и  $L_{\delta l} / n$  для структурных агрегатов одного гранулометрического состава, независимо от их размеров и количества частиц, практически равны по величине.

Изменение внешних электромагнитных воздействий оказывает влияние и на кинетику организации дискретных блоков. Как пример рассмотрим модельную систему с полидисперсным наполнителем, рис.1. Структурные преобразования фиксировались в течение 45 минут через каждые 15 секунд.

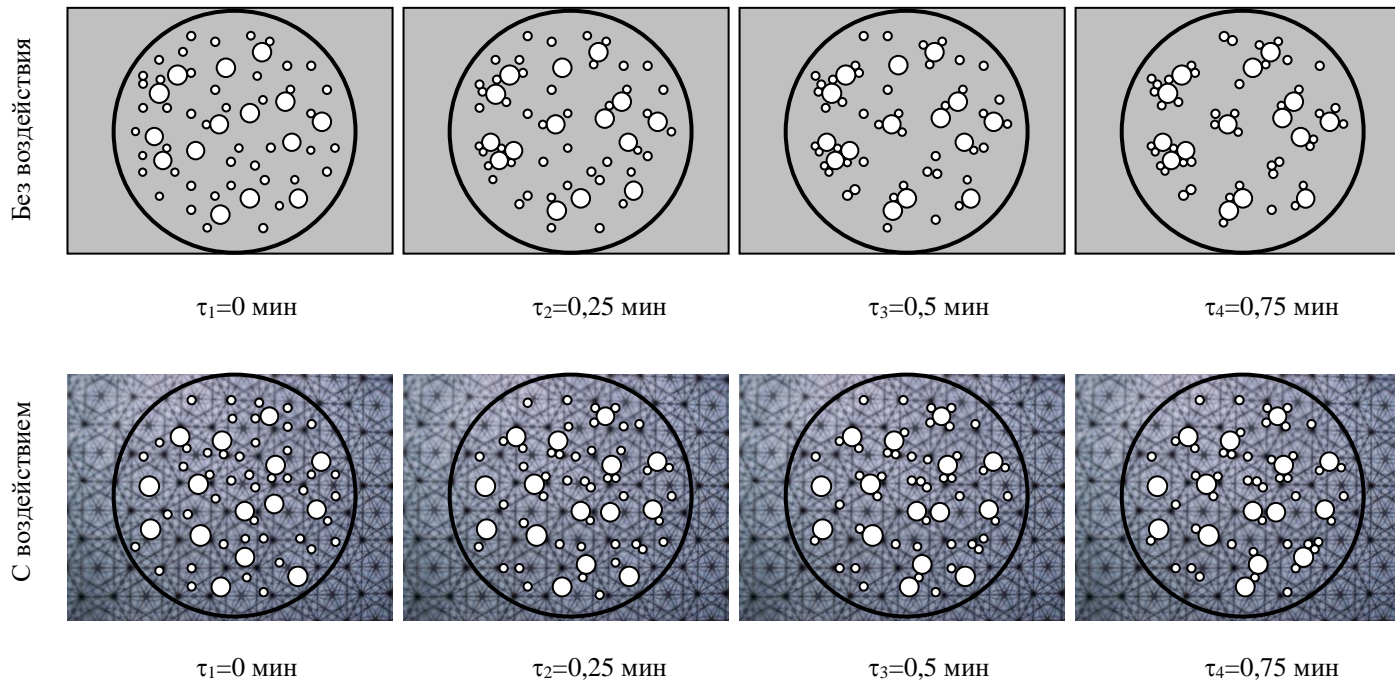


Рис.1. Влияние изменения внешних электромагнитных воздействий на кинетику начальной организации структуры НПК.

На момент  $\tau_0=0$  мин дисперсные частицы (полистирольные шарики) произвольным образом располагались на поверхности дисперсионной среды (эпоксидная смола без отвердителя). Концентрация частиц такова, что между ними действуют неуравновешенные силы межчастичных взаимодействий, под влиянием которых мелкие частицы перемещаются к частицам большего размера как своим «структурообразующим» центрам. Это обусловлено выполнением отношения:  $F_c=2\pi(d_1 \cdot d_2 / d_1 + d_2)$  при равенстве поверхностного натяжения на границах раздела фаз [15]. Опыты показали, что изменение ВЭМВ за счет применения матриц вызывает увеличение сроков формирования структуры дисперсных систем. Для контрольных образцов конец кластерообразования составил – 32,15 мин, для активированных систем – 44,15 мин. По нашему мнению, изменение внешних электромагнитных воздействий определенным образом отражается на скорости распределения частиц по структурным агрегатам и, как следствие, приводит к изменению периодов начальной организации структуры НПК.

Аналогичные результаты были получены для систем с моодисперсными наполнителями.

Исследования на модельных образцах показали, что управлять кинетикой формирования структурных блоков и задавать их параметры можно путем изменения дисперсности наполнителя. Это объясняется тем, что силы межчастичных взаимодействий зависят от соотношения размеров частиц дисперсной фазы [8, 12].

Структурообразование дисперсной системы с частицами  $d_1$  происходит за меньший промежуток времени, чем при использовании частиц размером  $d_2$ . Сроки начальной организации структуры определяются также моно- и полидисперсностью наполнителя.

Подтверждением результатов исследований на физических моделях НПК служат экспериментальные данные по изучению влияния изменения внешних электромагнитных воздействий и дисперсности наполнителя на начальные объемные деформации наполненных полимерных композиций как косвенной характеристики их структурных преобразований.

Было определено, что для принятых составов изменение ВЭМВ за счет применения фрактально-матричных резонаторов вызывает уменьшение  $\Delta V$  твердеющих систем (при размерах частиц:  $d_1$  – на 27%,  $d_2$  – на 37,5% и  $d_1+d_2$  – на 48%) и приводит к изменению кинетики их протекания, рис.2.

Развитие начальных объемных деформаций НПК зависит и от дисперсности наполнителя. При увеличении размеров частиц с 0,05 мм до 0,2 мм  $\Delta V$  возрастают на 13% (контрольные образцы) и 26% (активированные образцы). Введение полидисперсного наполнителя обуславливает проявление объемных деформаций, величина которых в среднем на 33% меньше значений  $\Delta V$  систем с моодисперсными наполнителями.

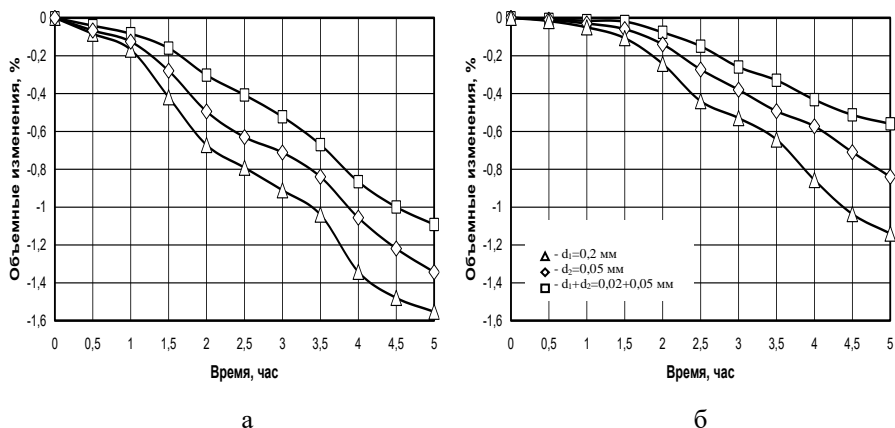


Рис.2. Влияние изменения внешних электромагнитных воздействий на начальные объемные деформации НПК:  
а – без воздействия; б – с воздействием.

Анализ начальных объемных деформаций наполненных полимерных композиций показывает, что посредством изменения свойств внешних электромагнитных воздействий и дисперсности наполнителя можно задавать условия начальной организации структуры дисперсных систем и, тем самым, управлять их структурными параметрами.

### Выводы.

Проведенные исследования позволяют заключить:

1. Наполненные полимерные композиции можно представить как сложные динамические открытые системы, что предполагает их способность изменять составляющие структуры при изменении исходного состава и свойств внешних силовых воздействий.
2. Использование наполнителей различной дисперсности и (или) изменение внешних электромагнитных воздействий приводит к изменению кинетики протекания внутрисистемных процессов в начальный период структурообразования НПК, что отражается на параметрах отдельных подструктур, а, значит, и свойствах композиционного материала как структурной целостности. Это подтверждается изменением объемных деформаций твердеющих систем как косвенной характеристики трансформаций их структуры.
3. Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования структурных преобразований дисперсных систем путем целенаправленного подбора наполнителей и изменения внешних

электромагнитных воздействий за счет применения специальных матриц для получения наполненных полимерных композиций с заданной структурой и требуемыми физико-техническими свойствами.

1. Хакен Г. Синергетика: иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах. – М.: Мир, 1985. – 423с.
2. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности. – М.: «Синтег», 2000. – 519с.
3. Николис Дж., Пригожин И. Познание сложного: Введение. – М.: Мир, 1990. – 342с.
4. Соломатов и др. Интенсивная технология бетонов. – М.: Стройиздат, 1989. – 260с.
5. Николис Дж. Динамика иерархических систем: Эволюционное представление. – М.: Мир, 1989. – 486с.
6. Могилевский В. Д. Методология систем: (вербальный подход). – М.: Экономика, 1999. – 251с.
7. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов // Технологическая механика бетона. – Рига: РПИ – 1985. – С.5-21.
8. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. – Одесса: «ГЭС», 2004. – 168с.
9. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. – Одесса: «Город мастеров», 1998. – 165с.
10. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве. – М.: Стройиздат, 1998. – 312с.
11. Семенова С.В. Анализ механизмов развития локальных и интегральных усадочных деформаций в твердеющих полимерсодержащих дисперсных системах // Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: Вид-во РДГУ. – 2000. – С.89-91.
12. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. – К.: Будівельник, 1991. – 144с.
13. Коробко О.А. Повышение трещиностойкости цементных композиций для ремонта строительных конструкций: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Одесса, 2002. – 174с.
14. Ткаченко Г.Г., Казмирчук Н.В., Выровой В.Н., Бородулин С.Д. Влияние активации на изменение свойств твердеющих и затвердевших цементных композиций // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: «Місто майстрів». – 2006. – Вип.20. – С.351-354.
15. Ребиндер А.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – Избр. труды. – М.: Наука, 1979. – 384с.