

УДК 691.175:678.062

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

ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

Проведен анализ влияния изменения внешних электромагнитных воздействий (ВЭМВ) путем применения специальных матриц на структурообразование и свойства наполненных полимерных композиций как нерегулярных фракталов через обобщенную фрактальную размерность.

There are given the results of study the influence change external electromagnetic actions by use special matrix on formation of the structure and properties of filled polymeric compositions as irregular fractals through generalized fractal dimension.

Введение.

Наполненные полимерные композиции можно представить как мультифрактальные объекты (случайные, нелинейные, нерегулярные фракталы), что предполагает иерархичность дробной структуры при ее нестрогой масштабной инвариантности (неточном самоподобии) [1, 2]. Такие системы образуются из отдельных подструктур, объединенных в единое целое и представляющих собой на различных масштабных уровнях структурной организации приближенные копии структуры готового материала. Количественное описание мультифракталов осуществляется через спектр фрактальных размерностей [3].

Композиции на основе органических вяжущих относят к сложным динамичным открытым многофазным гетерогенным высококонцентрированным грубодисперсным лиофобным системам с лиофильной границей раздела фаз, что обусловлено разнообразием их состава, самоорганизацией и сложноорганизованностью структуры, способностью к структурным изменениям под влиянием внутренних и внешних воздействий, а также взаимосвязью с окружающей средой [4, 5, 6]. Наполненные полимерные композиции (НПК) состоят из большого числа грубодисперсных частиц твердой фазы, распределенных в результате неравновешенных межчастичных взаимодействий по структурным агрегатам, образование которых в дисперсионной среде происходит с поэтапной последовательностью, что обеспечивает иерархическую подчиненность разномасштабных дискретных блоков [4]. Процессы

кластерообразования сопровождаются поверхностными эффектами на межфазных границах раздела и реакциями полимеризации [7]. Такая модель дисперсных полимерсодержащих композиций предполагает совпадение усредненных структурных характеристик масштабных уровней их структуры в ограниченном интервале масштабирования.

Таким образом, наполненные полимерные композиции можно рассматривать в качестве мультифрактальных объектов – нерегулярных самоподобных множеств, составные части которых сами являются мультифракталами как совокупность множеств с интегрально-приближенными параметрами. Это предопределяет статистическую похожесть целостной структуры композиционного материала и его отдельных подструктур. Для неоднородных фракталов характерна нелинейная зависимость их масштабно-разноуровневых состояний от начальных условий [3]. Можно предположить, что направленная организация и самоорганизация кластерных структур с учетом случайностей итерационного процесса при переходе на следующий масштабный структурный уровень позволит получать материалы заданной структуры и, как следствие, требуемых эксплуатационных свойств.

Представление дисперсных полимерсодержащих композиций как мультифракталов обуславливает возможность их количественной оценки через обобщенную размерность множеств D_q (набор частных фрактальных размерностей, представляемый в виде некой нелинейной функции, которая характеризует поведение статистической суммы подмножеств мультифрактала) [1]. Изменение значений собственных фрактальных размерностей структурных блоков, в значительной мере определяемых размером дисперсных частиц, их количеством и распределением в агрегатах, будет оказывать влияние на величину D_q всей системы. Следовательно, обобщенная фрактальная размерность может служить косвенной характеристикой, отражающей изменение пространственно-геометрических параметров структурных составляющих при изменении условий начального структурообразования композитных материалов.

Организация кластерных структур на ранних этапах во многом определяется составом дисперсной фазы и постоянно действующими внешними электромагнитными воздействиями, изменение которых путем введения наполнителей различной дисперсности и применения специальных матриц (преобразователей электромагнитных полей) позволяет регулировать начальные условия формирования структуры НПК и, тем самым, целенаправленно управлять их свойствами. В связи с этим, была поставлена задача исследований – проанализировать влияние изменения внешних электромагнитных воздействий на структурообразование и свойства дисперсных полимерсодержащих композиций как мультифрактальных структур через обобщенную фрактальную размерность.

Выбор модели дисперсных полимерсодержащих композиций как нерегулярных фракталов и организация эксперимента.

Для решения поставленной задачи была разработана модель наполненных полимерных композиций как многофазных гетерогенных высококонцентрированных грубодисперсных самоорганизующихся сложных динамических открытых мультифрактальных систем при определенных допущениях. Частицы наполнителя представляют собой материальные шарообразные объекты одинаковой природы с индивидуальными размерами ($d_1 \neq d_2 \dots \neq d_n$) и массой ($m_1 \neq m_2 \dots \neq m_n$), которые располагаются на различных расстояниях друг от друга ($h_1 \neq h_2 \dots \neq h_n$). В качестве «структурообразующих» можно выделить частицы, отличающиеся большим размером (массой), меньшим межчастичным расстоянием или участки системы, в которых частицы переходят в равновесное механическое состояние. Между частицами наполнителя действуют неуравновешенные силы межчастичных взаимодействий F_c . Структурообразование НПК происходит при постоянном силовом воздействии внешних электромагнитных полей.

При обосновании принятых допущений исходили из следующих предположений: полидисперсность характерна практически для всех видов дисперсных полимерсодержащих композитов; проявление сил межчастичных взаимодействий обусловлено высокой концентрацией частиц дисперсной фазы, неуравновешенность F_c определяется различием частиц наполнителя по физическим, геометрическим и пространственным параметрам [4]; выделение «структурообразующих» центров можно объяснить тем, что статистическая однородность дисперсных систем не исключает отклонения их характеристик от средних значений [8]. Наполненные полимерные композиции, как и любые физические объекты, находятся под влиянием гравитационных (практически неподдающихся направленному изменению) и электромагнитных (способных изменять свои свойства) полей Земли и Солнечной системы [9, 10]. Сила тяжести mg дисперсных частиц как постоянное внешнее силовое воздействие при анализе не учитывалась, что связано с выполнением соотношения $F_c \geq mg$ [11].

Организация структуры НПК осуществляется в результате спонтанного поэтапного распределения частиц дисперсной фазы по структурным агрегатам путем их перемещения к «структурообразующим» центрам под действием F_c при одновременном протекании межфазных взаимодействий с образованием модифицированных полимерных слоев на границах раздела фаз и реакций полимеризации и отверждения в объеме полимерной матрицы и в зонах межчастичных контактов [4, 7].

Сложность дисперсных полимерсодержащих композиций определяется многообразием их состава и сложноорганизованностью структуры [12]. Динамичность проявляется в способности к структурным изменениям, вызываемым внутрисистемными процессами и внешними силами [13]. Открытость выражается в постоянном обмене системы с окружающей средой

веществом, энергией и информацией [14]. Мультифрактальность обусловлена приближенным самоподобием иерархически-дискретной структуры НПК, что предполагает определенную степень единообразия структурного устройства материала в достаточно широком диапазоне масштабных уровней и совпадение усредненных характеристик всего множества и его статистических подструктур [1]. Параметры агрегатов определяют общепонятную фрактальную размерность системы как случайного фрактала.

Межчастичные и межфазные взаимодействия, процессы полимеризации и отверждения приводят к локальным изменениям плотности в объеме твердеющих систем, что вызывает их объемные деформации (ΔV). Кинетика этих процессов зависит от начальной структурной организации наполненных полимерных композиций. Это должно подтверждаться изменением начальных объемных деформаций при изменении величины D_q .

На основании введенных предположений и допущений была принята физическая модель дисперсных полимерсодержащих композиций как многофазных гетерогенных высококонцентрированных грубодисперсных самоорганизующихся сложных динамичных открытых мультифрактальных систем. Для рассмотрения выделим фрагмент такой системы: на поверхности эпоксидной смолы без отвердителя, выступающей в качестве модели дисперсионной среды, в определенном порядке располагаются сферические гранулы вспененного полистирола, моделирующие частицы наполнителя. Были выбраны моно- и полидисперсных составы с размером частиц: $d_1=3$ мм (75 ед.); $d_2=9$ мм (25 ед.); $d_2/d_1=3$ (15 ед. и 45 ед., соответственно).

Самоорганизация структуры модельных систем происходит в результате образования упорядоченных структурных агрегатов путем перемещения первоначально разобщенных дисперсных частиц к «структурообразующим» центрам под действием разновеликих капиллярных сил, имитирующих неуравновешенные силы межчастичных взаимодействий.

Экспериментальные исследования по изучению ΔV твердеющих систем проводили на моно- и полидисперсных полимерсодержащих композициях, включающих эпоксидный клей марки ЭДП ЭПОКСИ с отвердителем ПЭПА (10% от массы смолы) в качестве связующего и кварцевые наполнители различной дисперсности в количестве от массы полимера: $d_1=0,05$ мм (30%); $d_2=0,2$ мм (10%); $d_2/d_1=4$ (10% и 30%, соответственно).

Объемные деформации НПК фиксировали по специальной методике [15] каждые 30 минут до момента их затухания.

Изменение внешних электромагнитных воздействий осуществляли с помощью полиэтиленовых фрактально-матричных плат с графитсодержащим рисунком в виде совокупности пересекающихся геометрических фигур [10]. Подготовленные образцы с датчиками помещали в формы со сквозными стенками, покрытыми прозрачной полиэтиленовой пленкой (контрольные образцы) или матрицами (активированные образцы).

Мультифрактальный анализ влияния изменения внешних электромагнитных воздействий на структуру и свойства НПК.

Обобщенную фрактальную размерность оценивали через спектр фрактальных размерностей индивидуальных структурных агрегатов, определяемых по методу береговой линии [3] на модельных системах. Используемый метод вычисления D_q заключается в измерении длины изломанной линии отрезками с эмпирически подобранным масштабным шагом и последующей статистической обработкой полученных данных.

Исследования показали, что для всех принятых составов применение матриц приводит к уменьшению величины D_q , в среднем на 10%, что свидетельствует о влиянии изменения ВЭМВ на параметры кластерных структур НПК как открытых систем, рис. 1.

При изменении внешних электромагнитных воздействий происходит изменение формы и размеров агрегатов. Структурные блоки под действием матриц приобретают более компактную упаковку и включают в среднем на 24% больше частиц, чем агрегаты контрольных образцов. Конфигурация кластерных образований определяется ориентацией линий печатного рисунка фрактально-матричных резонаторов, что предполагает возможность задавать параметры агрегатов для направленной организации межкластерных поверхностей раздела [16].

Управлять начальными условиями формирования структуры НПК можно изменением гранулометрического состава дисперсной фазы, что обусловлено зависимостью сил межчастичных взаимодействий от соотношения размеров взаимодействующих частиц [7, 8]. Это подтверждается изменением величины обобщенной фрактальной размерности системы при введении наполнителей различной дисперсности. С увеличением размеров дисперсных частиц с $d_1=0,05$ мм до $d_2=0,2$ мм величина D_q возрастает на 19 % (активированные образцы) и 21% (контрольные образцы). Использование полидисперсного наполнителя вызывает уменьшение обобщенной фрактальной размерности в среднем на 15% по сравнению с D_q монодисперсных систем.

Для количественной оценки влияния начальных условий на структурообразование дисперсных полимерсодержащих композиций были выполнены исследования по определению начальных объемных деформаций НПК при изменении внешних электромагнитных воздействий и дисперсности наполнителя, рис.1. Экспериментальные результаты показали, что использование матриц приводит к уменьшению ΔV твердеющих систем (в зависимости от состава в среднем на 26%) и изменению кинетики их протекания. Введение монодисперсных наполнителей обуславливает проявление объемных деформаций, величина которых в среднем на 15% больше ΔV систем с полиминеральным наполнителем. При изменении дисперсности частиц с $d_2=0,2$ мм до $d_1=0,05$ мм происходит увеличение объемных деформаций НПК в среднем на 11%.

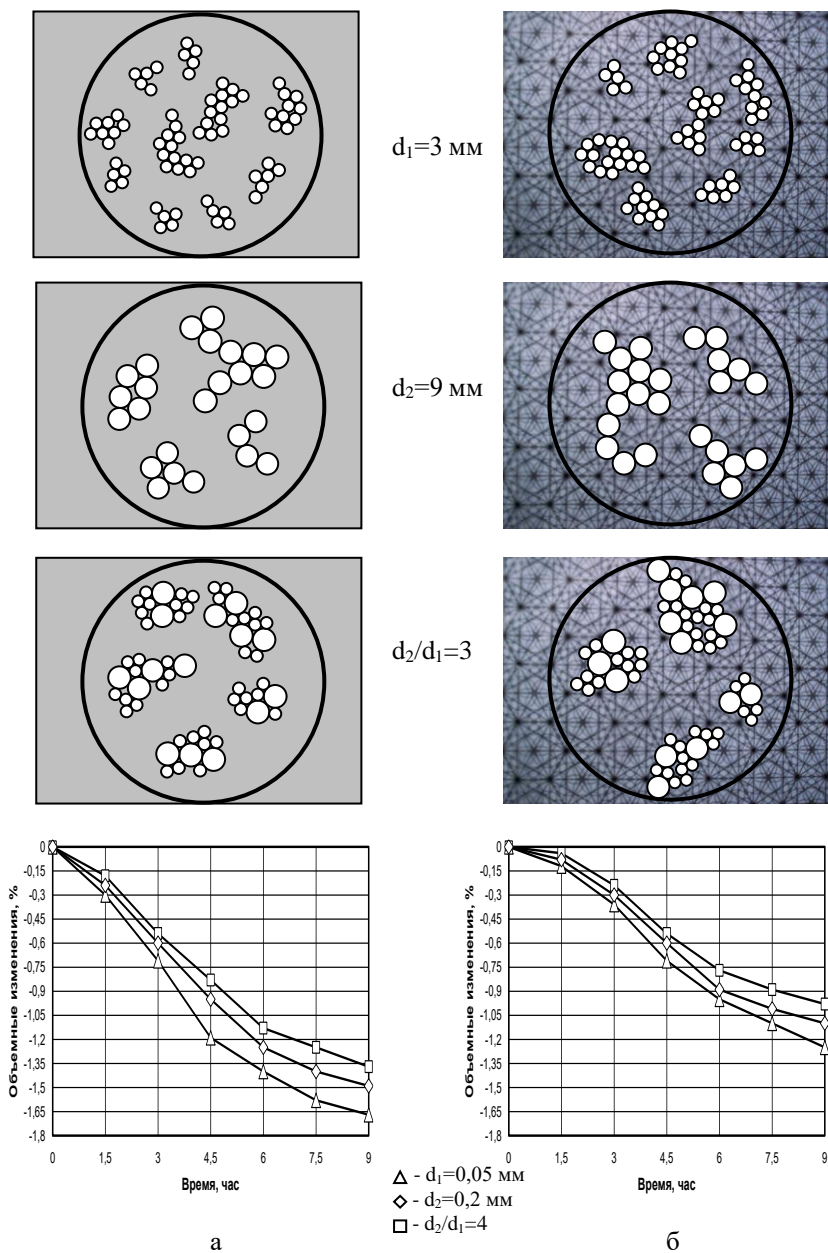


Рис. 1. Влияние изменения внешних электромагнитных воздействий на структурообразование и начальные объемные деформации НПК: а – без воздействия; б – с воздействием.

Между начальными объемными деформациями (косвенным отражением структурных преобразований твердеющих систем [7, 15]) и обобщенной фрактальной размерностью (косвенной характеристикой пространственно-геометрических параметров структурных составляющих) существует корреляционная зависимость, рис.2. Это подтверждает определяющее влияние начальной структурной организации композиционных материалов на формирование их структуры и свойств как нерегулярных фракталов.

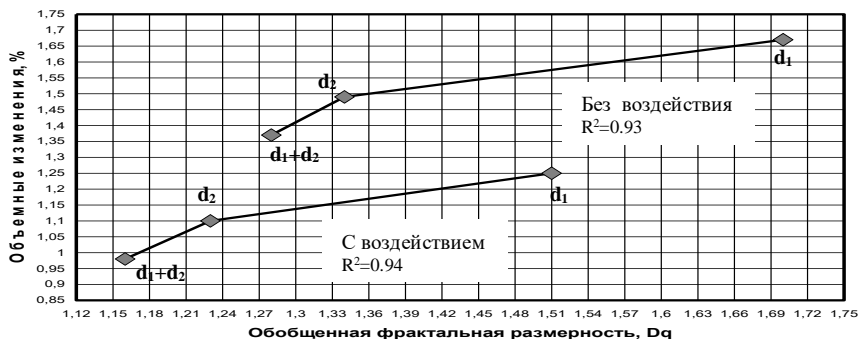


Рис.2. Корреляционная зависимость между объемными изменениями НПК и обобщенной фрактальной размерностью.

Выводы.

1. Дисперсные полимерсодержащие композиции можно представить как мультифрактальные объекты, что обусловлено масштабной инвариантностью их иерархической дискретной структуры. Это предполагает интегральную повторяемость организации и статистическую приближенность усредненных параметров структуры НПК в некотором диапазоне масштабных уровней.

2. Структурные характеристики наполненных полимерных композиций как нелинейных фракталов и сложных динамических открытых систем зависят от их начальных состояний, определяемых исходным составом и внешними силовыми воздействиями. Введение наполнителей различной дисперсности и использование специальных фрактально-матричных резонаторов отражается на пространственно-геометрических параметрах структурных составляющих НПК, что, как следствие, приводит к изменению их структурной организации. Это подтверждается изменением обобщенной фрактальной размерности и начальных объемных деформаций как косвенных характеристик самопроизвольных перестроек структуры твердеющих систем под действием внутренних и внешних влияний.

3. Изменение дисперсности наполнителей и внешних электромагнитных воздействий позволяет задавать начальные условия структурообразования дисперсных полимерсодержащих композиций для направленной организации их структуры и обеспечения требуемого уровня физико-технических свойств.

1. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: ИКИ, 2002. – 656с.
2. Федер Е. Фракталы. – М.: Мир, 1991. – 254с.
3. Божокин С.В., Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. - 128с.
4. Соломатов и др. Интенсивная технология бетонов. – М.: Стройиздат, 1989. – 260с.
5. Хакен Г. Синергетика: иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах. – М.: Мир, 1985. – 423с.
6. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности. – М.: «Синтез», 2000. – 519с.
7. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. – Одесса: «ТЭС», 2004. – 168с.
8. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов // Технологическая механика бетона. – Рига: РПИ – 1985. – С.5-21.
9. Астахов А.В. курс физики. – Т.1 – М.: Главная ред. физ.-мат. лит.-ры, 1977. – 334с.
10. 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.
11. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. – К.: Будівельник, 1991. – 144с.
12. Николис Дж. Динамика иерархических систем: Эволюционное представление. – М.: Мир, 1989. – 486с.
13. Могилевский В. Д. Методология систем: (вербальный подход). – М.: Экономика, 1999. – 251с.
14. Корчак М.Д., Чепцов А.Ф. Синергетика в теории и практике. – Энергосталь: ЭПИ МИСиС, 2006. – 434с.
15. Коробко О.А. Повышение трещиностойкости цементных композиций для ремонта строительных конструкций: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Одесса, 2002. – 174с.
16. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. – Одесса: «Город мастеров», 1998. – 165с.