

НАПРАВЛЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

В.Н. Выровой, А.Н. Гергега, О.А. Коробко

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Представлен анализ структурной организации строительных композитов как многофункциональных открытых динамических систем. Экспериментально исследовано влияние комплексных воздействий на организацию их структуры и свойств. Проведен перколяционный анализ результатов исследований.

Введение

Строительные композиты на основе минеральных и органических вяжущих представляют собой, как известно, системы, состоящие из распределенных в дисперсионной среде частиц [1]. Такие композиции представляют собой полифункциональные открытые динамические системы, что обусловлено многообразием их состава, сложной структурой, способностью к спонтанной трансформации [2]. Природа исходных составляющих позволяет рассматривать композиты на основе различного вида вяжущих как многофазные высококонцентрированные грубодисперсные лиофобные системы с лиофильной границей раздела фаз [3]. Это дает возможность проанализировать начальные процессы структурной организации дисперсных строительных композиций через поэтапные акты несбалансированных межчастичных взаимодействий, и образование кластерных структур с учетом поверхностных эффектов на межфазных границах раздела [4].

В результате самопроизвольного распределения частиц дисперсной фазы по структурным агрегатам в первично неупорядоченной системе происходит организация сложной совокупности объединенных в единое целое иерархически соподчиненных разномасштабных дискретных подсистем, которые представляют собой статистически самоподобные копии структурной организации друг друга и всего материала как целого [5]. Это позволяет рассматривать дисперсные строительные композиции в качестве мультифрактальных объектов.

Исследование строительных композитов в качестве открытых систем предполагает возможность управления размерами, формой и ориентацией кластерных структур в начальный период структурообразования путем введения наполнителей различной дисперсности (одной из основных внутрисистемных характеристик [6]) и изменения внешних электромагнитных воздействий как постоянного действующего фактора с помощью специальных матриц [7]. Изменение параметров структуры должно отразиться на обобщенной фрактальной размерности D_q [8] дисперсных систем как мультифрактального множества и привести к изменению физико-технических свойств готового материала.

Строительные композиты как мультифрактальные объекты

Основу модели, предлагаемой для решения поставленной задачи, составляют следующие положения:

- дисперсные частицы представляют собой материальные шарообразные объекты одинаковой природы с произвольными размерами и массами, расположенные в произвольном порядке. Это объясняется тем, что полидисперсность характерна практически для всех видов вяжущих [3, 9];

- частицы, больших размеров (массой) и участки системы, в которых частицы переходят в равновесное механическое состояние, можно выделить в качестве «структурообразующие» центров. При этом предполагается, что статистическая однородность дисперсных систем не исключает отклонения их характеристик от средних значений [4];

- между частицами дисперсной фазы действуют неуравновешенные силы межчастичных взаимодействий F_c , проявление которых обусловлено высокой концентрацией частиц в системе и различием их характеристик [10, 11];

- структурообразование строительных композиций, как физических объектов, происходит при постоянном воздействии внешних электромагнитных полей, свойства которых можно изменять специальными фрактально-матричными резонаторами [7, 12];

- сила тяжести дисперсных частиц как постоянное внешнее силовое воздействие при анализе не учитывается, что связано с выполнением соотношения $F_c \geq mg$ [13];

- многофазность и гетерогенность дисперсных систем обуславливает существование развитой межфазной границы раздела, проявление поверхностных эффектов, избыточность свободной поверхностной энергии [14];

- строительные композиты представляют собой сложные динамичные открытые системы, что проявляется в их способности к самопроизвольным структурным преобразованиям при изменении внутренних и внешних воздействий [2, 15];

- масштабная инвариантность иерархической дискретной структуры позволяет представить дисперсные строительные композиты как мультифрактальные объекты, что предполагает интегральную повторяемость организации их структуры и совпадение усредненных параметров в определенном диапазоне масштабных уровней [5].

Организация начальной структуры строительных композитов происходит в результате образования агрегатов из частиц дисперсной фазы путем их спонтанного перемещения к «структурообразующим» центрам под действием неуравновешенных сил F_c при одновременной реализации поверхностных эффектов на границах раздела фаз. Межфазные и межчастичные взаимодействия приводят к изменениям локальной плотности материала и протяженности поверхности раздела между отдельными фазами, что вызывает объемные деформации твердеющих систем. Величина и кинетика объемных изменений строительных композиций определяются параметрами кластерных структур.

Введенные допущения позволили реализовать физические модели строительных композиций, включавших гранулы вспененного полистирола, имитирующих частицы наполнителя, и эпоксидную смолу без отвердителя, принятую в качестве модели дисперсионной среды. Для анализа был выделен фрагмент модельной системы: полистирольные гранулы располагали на поверхности эпоксидной смолы таким образом, чтобы обеспечить проявление разновеликих капиллярных сил, моделирующих F_c . Организация структуры модельной системы осуществлялась путем самопроизвольного распределения гранул полистирола по упорядоченным кластерным структурам.

В опытах использовались модельные системы с диаметром частиц $d_1=3$ мм, $d_2=6$ мм, $d_3=9$ мм в количестве 75, 50 и 25 ед., соответственно.

При изучении влияния внутренних и внешних факторов на физико-технические свойства строительных композитов использовали физические модели, состав которых включал в качестве

- связующего – эпоксидный клей марки ЭДП (ЭПОКСИ), представляющий собой полимерный композит раствора эпоксидной модифицированной смолы и отвердителя ПЭПА, взятого в количестве 10% от объема смолы;

- частиц дисперсной фазы – тонкомолотый кварцевый песок различной дисперсности $d_1=0,05\text{мм}$; $d_2=0,1\text{мм}$; $d_3=0,15\text{мм}$ в количестве 55% от объема полимера.

Изменение внешних электромагнитных воздействий осуществляли с помощью специальных матриц со сложным контурным рисунком в виде симметрично-ориентированных линий, нанесенном краской на графитовой основе [7]. Подготовленные модельные образцы помещали в формы со сквозными стенками, покрытыми прозрачной полиэтиленовой пленкой (контрольные системы) и матрицами (активированные системы).

Объемные деформации ΔV строительных композиций фиксировали по специальной методике [16] каждые 30 минут до момента их затухания.

Анализ возможностей влияния на структуру и свойства строительных композитов.

В качестве параметров, определяющих свойства строительных композиций, выбраны усредненная фрактальная размерность D_q системы [8], протяженность внешних границ $L_{\text{бл}}$ и площадь $S_{\text{бл}}$ агрегатов, а также форма кластерных структур.

Исследования показали (рис.1), что для всех принятых составов изменение внешних электромагнитных воздействий приводит к уменьшению величины D_q при d_1 – на 16%, d_2 – на 19%, d_3 – на 30%. Увеличение размеров частиц дисперсной фазы вызывает изменение обобщенной фрактальной размерности модельных систем в среднем на 20% (контрольные образцы) и 23% (активированные образцы).

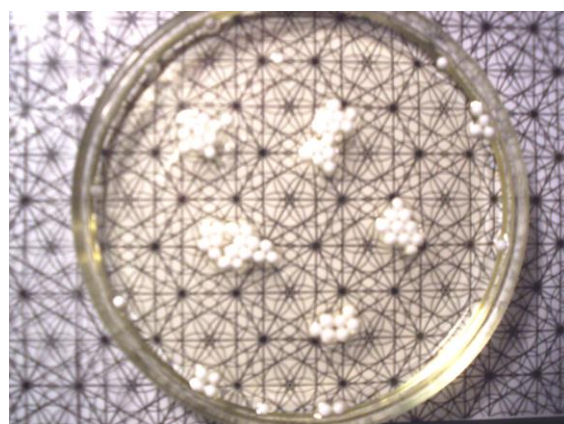
При использовании специальных матриц происходит увеличение размеров структурных агрегатов, что выражается в изменении протяженности их внешних границ в среднем на 11% и площади – в среднем на 18%.

Форма кластерных структур определяется ориентацией линий печатного рисунка фрактально-матричных резонаторов, узлы которых служат своеобразными центрами кластерообразования. Частицы группируются вокруг таких центров или между ними, формирующиеся агрегаты имеют, соответственно, клубковую и вытянуто-разветвленную конфигурации.



$D=1,97; L_{cp}=4,2 \text{ см}; S_{cp}=1,7 \text{ см}^2$

$d_1=3\text{мм}$

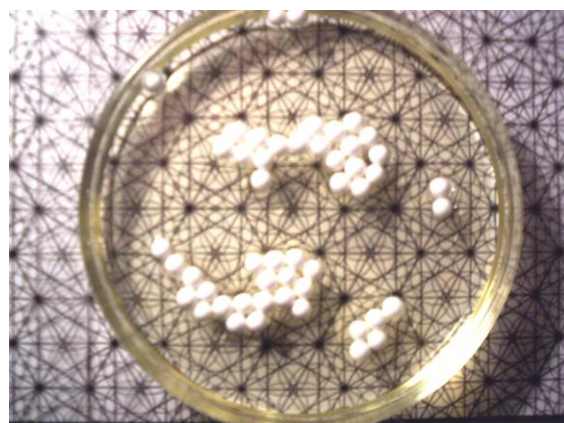


$D=1,64; L_{cp}=4,6 \text{ см}; S_{cp}=2,0 \text{ см}^2$



$D=1,54; L_{cp}=12,8 \text{ см}; S_{cp}=4,0 \text{ см}^2$

$d_2=6\text{мм}$

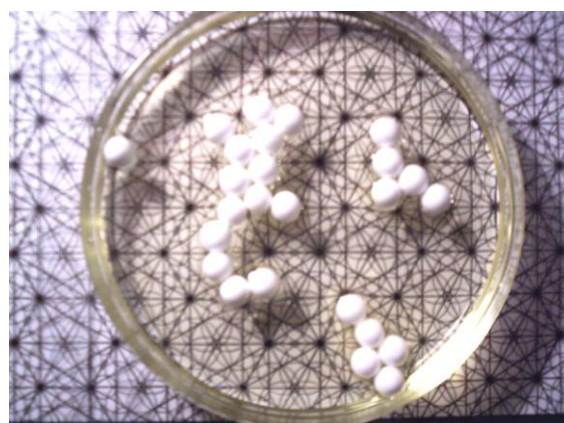


$D=1,25; L_{cp}=16,3 \text{ см}; S_{cp}=5,4 \text{ см}^2$



$D=1,44; L_{cp}=14,6 \text{ см}; S_{cp}=6,5 \text{ см}^2$

$d_3=9\text{мм}$



$D=1,1; L_{cp}=17,1 \text{ см}; S_{cp}=7,4 \text{ см}^2$

Без воздействия

С воздействием

Рис.1. Влияние внешних электромагнитных воздействий и размеров частиц на параметры структурных составляющих модельных систем

Сравнительный анализ величин L_{bl} , S_{bl} и D_q показал отсутствие однозначной зависимости между фрактальной размерностью и средними геометрическими размерами структурных составляющих контрольных и активированных модельных систем (рис.2 а, б), а также тенденцию к уменьшению фрактальной размерности модельных систем (с воздействием и без воздействия) с ростом размеров структурных составляющих.

В результате кластерообразования происходит уменьшение протяженности межфазной поверхности раздела на величину, определяемую параметрами кластерных структур, что приводит к изменению кинетики взаимодействий на границах раздела фаз и, как следствие, объемных деформаций твердеющих систем. Опыты показали, что при всех принятых составах наполненных полимерных композиций (НПК) применение фрактально-матричных резонаторов отражается на скорости протекания ΔV и вызывает уменьшение их значений в среднем на 10%. При увеличении дисперсности частиц наполнителя объемные деформации полимерсодержащих композиций могут изменяться в среднем на 28%. Было отмечено, что системы, включающие частицы d_2 характеризуются максимальной величиной ΔV и наименьшей обобщенной фрактальной размерностью (рис.2 е). Введение частиц с размерами d_1 и d_3 обуславливает увеличение значений D_q и уменьшение объемных деформаций.

Таким образом, изменение фрактальной размерности, геометрических характеристик и объемных деформаций модельных систем при использовании специальных матриц и наполнителей различной дисперсности показывает, что внутренние и внешние воздействия определяют параметры начальных структурных составляющих строительных композитов и, тем самым, оказывает влияние их конечную структуру. Это должно подтверждаться изменением физико-технических свойств наполненных полимерных композиций как функции их структурной организации.

Исследования показали (рис.2 г), что изменение внешних электромагнитных воздействий позволяет повысить прочность на сжатие НПК в среднем на 11% и способствует увеличению прочности при изгибе на 16% с введением частиц средних фракций. Изменение дисперсности наполнителя приводит к повышению прочностных свойств полимерсодержащих композиций в среднем на 15%. При этом наибольшее увеличение прочности до 30% было отмечено для систем, включающих частицы d_2 .

Трещиностойкость НПК определяли при различных способах инициирования трещины [17]. Было определено (рис.2 д), что вязкость разрушения полимерсодержащих композиций под действием специальных матриц может возрасти в среднем на 10%.

При увеличении размеров частиц наполнителя с d_1 до d_3 , трещиностойкость НПК повышается на 14%.

Использование специальных матриц позволяет увеличить влияние дисперсности наполнителя как наследственного фактора на вязкость разрушения НПК всех принятых составов (на 16% при введении частиц d_1) (рис.2е).

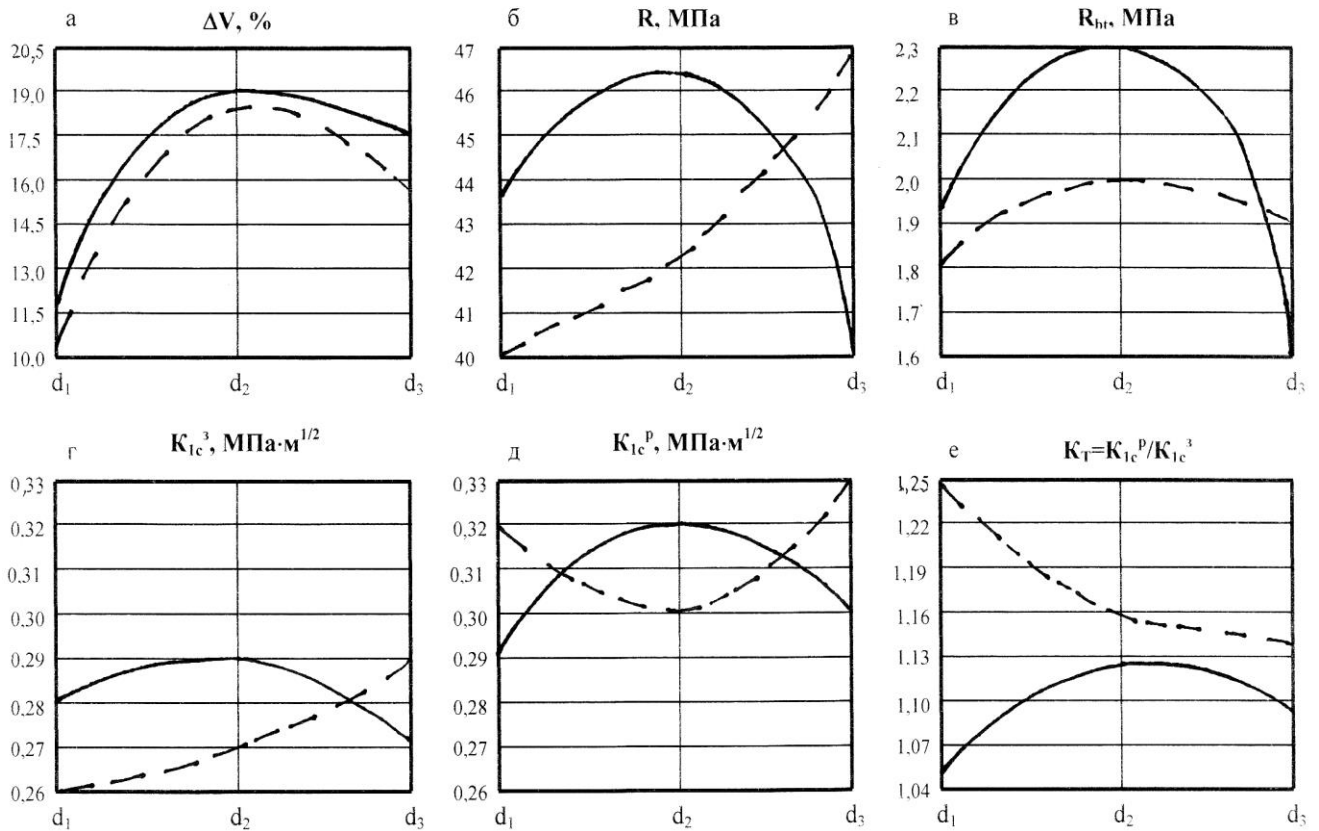


Рис. 2. Влияние изменения внешних электромагнитных воздействий и наполнителей на свойства полимерсодержащих композиций:
 — без воздействия; - - - с воздействием.

Анализ результатов показал, что использование наполнителей средних фракций обеспечивает уменьшение обобщенной фрактальной размерности модельной системы и повышение свойств полимерсодержащих композиций. При изменении внешних электромагнитных воздействий уменьшение значений D_q , обусловленное увеличением размеров дисперсных частиц, также приводит к росту прочности и трещиностойкости НПК.

Интерпретация экспериментальных данных на основе представлений перколяционной теории

Анализ результатов экспериментальных исследований дает основания предположить, что в системе образуются системы перколяционного типа.

Процессы полимеризации в образце стартуют в нескольких, случайным образом расположенных локальных областях. По мере развития этого процесса, области затвердевшей фазы перекрываются, скачкообразно изменяя размеры.

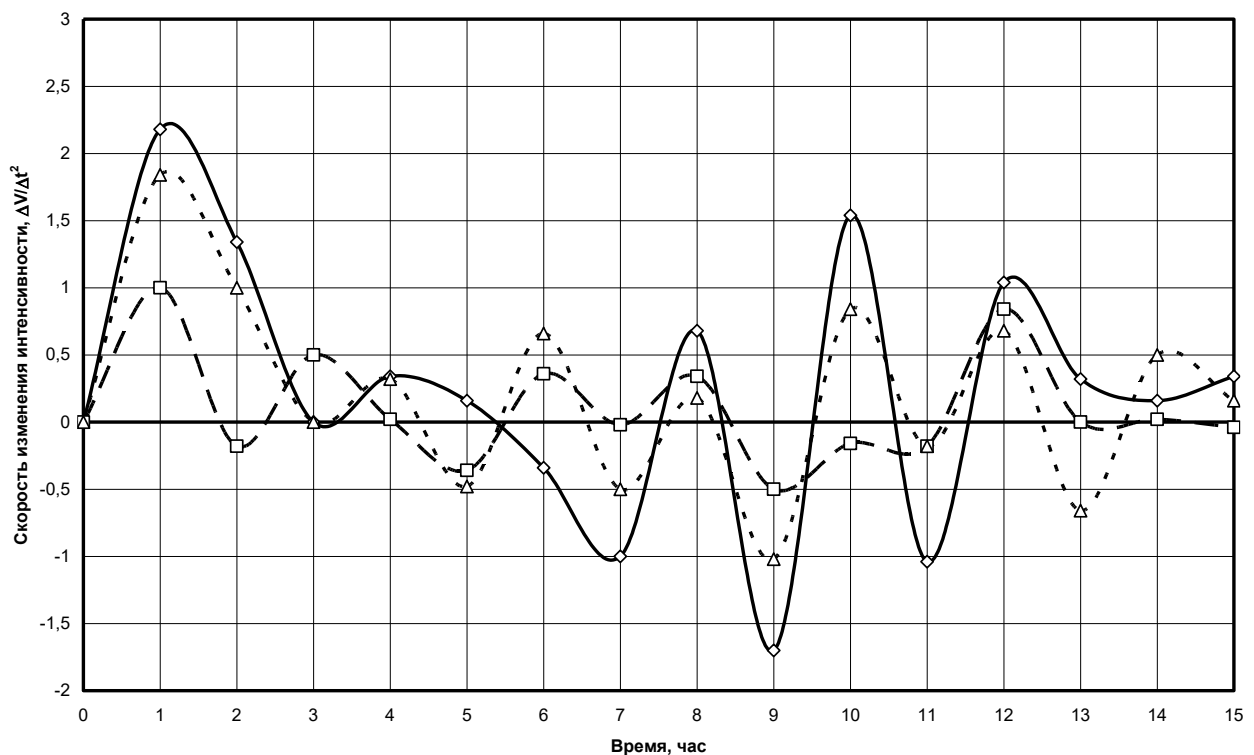


Рис. 3. Зависимость скорости изменения интенсивности объемной деформации материала от времени.

На рис. 3 показан график зависимости скорости изменения интенсивности объемной деформации материала от времени $\Delta V/\Delta t^2$. Он содержит характерные пики, которые соответствуют экстремальным напряжениям в материале. Это может быть объяснено тем, что силовые поля, образующихся в материале неоднородностей существенно зависят от их формы, и в случае перколяционных кластеров, которые на расстояниях сравнимых с размерами образца, представляют собой квазилинейный объект, убывают, примерно, как $1/r$ [18]. Как следствие, на сравнительно больших расстояниях их влияние существенно, и во многом определяет силовое взаимодействие в образце.

Продолжение процессов твердения и эволюция кластерной системы материала порождают перколяционные кластеры иной степени полимеризации, приводят к изменению силовых полей, возникновению очередных пиков на графике.

График на рис. * – не самый характерный: при процентном содержании материала отличном от 45% кратность периодов колебаний напряжений в образцах с наполнителями различных размеров – менее выражена. А этот график интересен тем, что иллюстрирует хорошо известный в перколяционной теории результат – теорему Синая [19]. Из нее, в частности, следует, что единичные кластеры (составляющие перколяционный), обладающие топологически подобной формой, имеют также и равные средние значения количества взаимосвязей, которые, в свою очередь, пропорциональны порогу протекания. Это косвенно подтверждает правомерность перколяционного подхода в случае анализа структуры полимерсодержащих композитов.

Выводы

1. Дисперсные композиции строительного назначения можно представить как мультифрактальные объекты, масштабная инвариантность дискретной структуры которых предопределяет статистическую усредненность их структурных характеристик в определенном интервале масштабных уровней и возможность количественной оценки через обобщенную фрактальную размерность.

2. Строительные композиты являются сложными динамичными открытыми системами, что предполагает их способность к самопроизвольным изменениям структуры под влиянием изменения внутренних и внешних факторов. Управлять структурными параметрами дисперсных систем можно путем применения фрактально-матричных резонаторов и введения наполнителей различной дисперсности.

3. Изменение размеров и формы кластерных структур подтверждается изменением обобщенной фрактальной размерности модельных систем при использовании матриц и наполнителей. Между значениями D_q , физических моделей и свойствами НПК существует нелинейная зависимость, что свидетельствует об определяющем влиянии начальных условий на организацию структуры строительных композитов.

4. Регулирование внешних электромагнитных воздействий и размеров частиц дисперсной фазы позволяет направленно задавать пространственно-геометрические характеристики структурных составляющих дисперсных композиций как сложных динамич-

ных открытых мультифрактальных систем для обеспечения требуемого уровня их физико-технических свойств.

5. Предположение о перколяционном характере процессов полимеризации в образцах позволяет объяснить характерные зависимости объемных изменений во времени.

Литература

1. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов // Технологическая механика бетона. – Рига: РПИ, 1985. – С.5-21.
2. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности. – М.: «Синтег», 2000. – 519с.
3. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости / Соломатов В.И., Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Сиренко А.В. – К.: Будівельник, 1991. – 144с.
4. Выровой В.Н. Физико-механические особенности организации и самоорганизации композиционных строительных материалов и конструкций // Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. – Ташкент: ФАН, 1991. - С.28-57.
5. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: ИКИ, 2002. – 656с.
6. Выровой В.Н. Физико-механические особенности структурообразования композиционных строительных материалов. /Дисс. ... доктора технических наук. – Л., 1988. – 340с.
7. 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.
8. Божокин С.В., Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 128с.
9. Наполнители. /Под ред. Г.С. Канца. – М.: Химия, 1981. – 736с.
10. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – С.: Химия, 1980. – 320с.
11. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400с.
12. Астахов А.В. Курс физики. – М.: Гл. ред. физ.-мат. литературы, 1977. – 334с.
13. Соломатов В.И. и др. Интенсивная технология бетонов. – М.: Стройиздат, 1989. – 260с.

14. Ребиндер А.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – Избр. труды. – М.: Наука, 1979. – 384с.
15. Коробко О.А., Казмирчук Н.В., Гергега А.Н., 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.
16. Коробко О.А. Повышение трещиностойкости цементных композиций для ремонта строительных конструкций. /Дисс. ... канд. техн. наук. – Одесса, 2002. – 174 с.
17. ГОСТ 29167-91. Бетоны. Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 13 с.
18. Косевич А.М. Физическая механика реальных кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 328 с.
19. Шкловский Б.И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.