

Коробко О.А., к.т.н., доц. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса)

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД ПРИ АКТИВАЦИИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Представлены результаты анализа влияния внутренней, внешней и комплексной активации путем введения наполнителей различных составов и изменения параметров внешних электромагнитных воздействий на структурообразование и свойства полимерсодержащих композиций как сложных динамических открытых систем.

There are given the results of analysis the influence internal, external and complex activation by introduction fillings of various contents and change parameters of external electromagnetic actions on structure formation and properties of polymeric composites as complex dynamic open systems.

Введение.

Для анализа влияния внутренней и внешней активации на структурную организацию полимерных композитов представляется рациональным применение системного подхода, при котором объект исследования рассматривается в качестве системы [1]. Наполненные полимерные композиции (НПК) можно представить как сложные динамические открытые системы, что обусловлено разнообразием их состава и организации структуры, способностью к спонтанным структурным изменениям под влиянием внутренних и внешних воздействий, возможностью обмена с окружающей средой веществом, энергией и информацией [2].

Выделение полимерсодержащих композиций в качестве целостных объектов предполагает взаимодействие и взаимовлияние их составных частей: дисперсной фазы, дисперсионной среды и модифицированных межфазных границ раздела. При анализе расположения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде предлагается исходить из представления наполненных полимерных композиций как многофазных гетерогенных высококонцентрированных грубодисперсных лиофобных систем с лиофильной границей раздела фаз [3]. Это позволяет проанализировать процессы организации структуры НПК через неуравновешенные межчастичные взаимодействия и возникновение дискретных подструктур (кластеров) из частиц наполнителя [4]. Взаимодействие кластерных структур на различных уровнях структурной организации полимерных композиций ведет к образованию разномасштабных межкластерных поверхностей раздела – самостоятельных элементов структуры НПК, которые создают условия для

развития наследственных трещин и внутренних поверхностей раздела, определяя, тем самым, технологическую поврежденность композиционного материала [5]. Можно предположить, что изменение параметров кластерных структур под направленным действием внутренних и внешних факторов через взаимосвязь и взаимовлияние структурных составляющих должно обеспечить реализацию заданных путей формирования функциональных свойств НПК. К числу эффективных способов получения строительных композитов на органических вяжущих с требуемыми свойствами относят их внутреннюю активацию путем введения наполнителей и внешнюю активацию путем изменения природных электромагнитных полей как постоянно действующей внешней силы с помощью специальных матриц [6]. Подбор составов наполнителей, как правило, осуществляется без учета параметров внешних воздействий, что может привести к ухудшению физико-технических характеристик полимерных композитов вследствие несогласованности действий управляющих факторов на развитие структуры НПК. Исходя из этого, была поставлена задача исследований – проанализировать влияние внутренней, внешней и комплексной активации на структурообразование и свойства наполненных полимерных композиций.

Выбор модели НПК и организация эксперимента.

Решение поставленной задачи обусловило необходимость принятия модели полимерсодержащих композиций при определенных допущениях [7]: наполненные полимерные композиции представляют собой сложные динамичные открытые системы, способные к самоорганизации под действием внешних и внутренних воздействий [2]; структурообразование НПК происходит путем перераспределения частиц наполнителя по структурным агрегатам в результате межчастичных взаимодействий при одновременном протекании поверхностных эффектов на межфазных границах раздела и реакций полимеризации и отверждения [4]; полимерные композиции можно представить как совокупность взаимосвязанных отдельных иерархически соподчиненных кластерных структур, взаимодействие которых через межкластерные поверхности раздела отвечает за проявление свойств НПК как системы [4, 8]; изменение составов наполнителей и внешних электромагнитных воздействий приводит к изменению начальных условий организации структуры полимерных композитов, что должно отразиться на параметрах их структурных составляющих и, как следствие, физико-технических характеристиках композиционных материалов.

Введенные предположения позволяли предложить физические модели НПК, которые включали в качестве частиц наполнителя – гранулы вспененного полистирола, в качестве дисперсионной среды – эпоксидную смолу без отвердителя. Для анализа был выделен фрагмент модельной системы: полистирольные гранулы произвольно располагали на поверхности

смолы на расстояниях, обеспечивающих проявление разновеликих капиллярных сил как имитацию неуравновешенных сил межчастичных взаимодействий. Организация структуры моделей осуществлялась в результате спонтанного перераспределения гранул по упорядоченным структурным агрегатам. Оценивали следующие структурные параметры модельных систем: пространственную форму и размеры кластерных структур через протяженность их внешних границ $L_{\sigma n}$ и площадь $S_{\sigma n}$; соотношения $S_{\sigma n}/L_{\sigma n}$, $L_{\sigma n}/n$ и $S_{\sigma n}/n$ (где n – количество частиц в агрегате).

Опыты проводили на моделях, в состав которых входили:

- частицы с одинаковым диаметром ($d_1=0,3$ см; $d_2=0,6$ см; $d_3=0,9$ см);
- частицы с различными соотношениями диаметров ($d_3/d_1=3$; $d_2/d_1=2$; $d_3/d_2=1,5$).

При изучении влияния управляющих факторов на физико-технические свойства НПК использовали композиты, которые включали эпоксидную смолу ЭД-20 с 10% отвердителя ПЭПА и кварцевый наполнитель различной удельной поверхности $S=300\pm 200$ м²/кг в количестве 65% от объема состава.

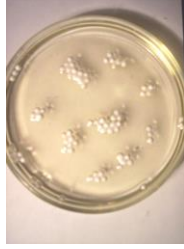
Влияние активации на структурообразование и свойства НПК.

Исследования по изучению влияния внутренней и внешней активации на организацию структуры моделей полимерных композитов показали (рис.1), что применение всех принятых управляющих факторов вызывает изменение размеров и формы кластерных структур, а также периодов их организации. При внешней активации путем изменения внешних электромагнитных воздействий (ВЭМВ) значения $L_{\sigma n}$ и $S_{\sigma n}$ возросли в среднем на 16%, при внутренней активации в результате введения в начальный состав частиц наполнителя большей или меньшей удельной поверхности – в среднем на 39%. Наиболее эффективным способом влияния на структурные преобразования полимерсодержащих композиций оказалось совместное использование внешних и внутренних управляющих факторов. В результате комплексной активации размеры моделей структурных агрегатов могут увеличиваться до 3 раз в зависимости от их состава.

Конфигурация и ориентирование кластерных структур друг относительно друга определяется направлением линий рисунка специальных матриц, узлы пересечения которых можно представить как своеобразные центры кластерообразования. Частицы группируются вокруг таких центров и между ними с образованием агрегатов клубковой и вытянуто-разветвленной формы. Это предполагает возможность применения специальных матриц для направленной организации внутренних поверхностей раздела и технологических трещин.

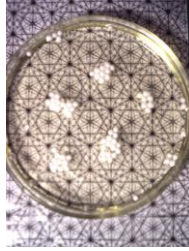
Соотношения $S_{\sigma n}/L_{\sigma n}$, $L_{\sigma n}/n$ и $S_{\sigma n}/n$ для моделей структурных блоков одного гранулометрического состава практически равны по величине, что свидетельствует о статической приближенности их параметров.

Начальный состав d_1



$\tau_k=21,25\text{хв.}; D_q=1,25;$
 $L_{op}=4,2\text{см}; S_{op}=1,7\text{см}^2.$

Внешняя активация



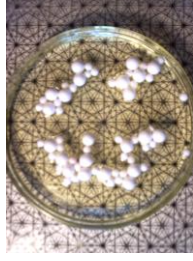
$\tau_k=47,25\text{хв.}; D_q=1,39;$
 $L_{op}=4,6\text{см}; S_{op}=2,0\text{см}^2.$

Внутренняя активация + d_2



$\tau_k=4,75\text{хв.}; D_q=1,62;$
 $L_{op}=7,0\text{см}; S_{op}=3,9\text{см}^2.$

Комплексная активация



$\tau_k=7,75\text{хв.}; D_q=1,90;$
 $L_{op}=13,0\text{см}; S_{op}=6,1\text{см}^2.$

$K_{1e}^p,$
 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$

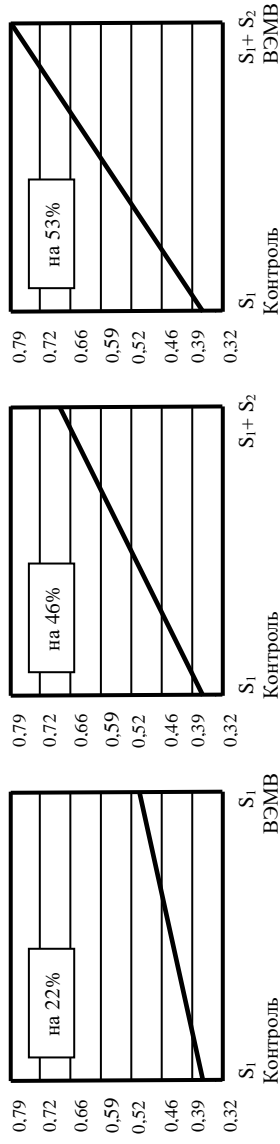


Рис. 1. Влияние различных видов активации на структурообразование и трещиностойкость полимерных композитов: $d_1=0,3\text{см}, d_2=0,6\text{см}; S_1=500\text{м}^2/\text{кг}; S_2=300\text{м}^2/\text{кг}.$

Это, в свою очередь, позволяет предположить интегральную похожесть структурной организации полимерных композитов как системы и структурных составляющих НПК как отдельных подсистем в определенном диапазоне масштабных уровней. Таким образом, полимерсодержащие композиции можно отнести к мультифрактальным объектам [9], что обуславливает возможность их оценки через обобщенную фрактальную размерность D_q , которую выражают в виде нелинейной функции спектра частных фрактальных размерностей отдельных подмножеств нерегулярных фракталов.

Фрактальные размерности моделей структурных агрегатов определяли по методу береговой линии путем измерения длины их внешней границы отрезками с эмпирически подобранным масштабным шагом [10]. Анализ показал, что влияние внешних и внутренних факторов на структурообразование НПК усиливается при взаимном действии. Вследствие внутренней и внешней активации величина D_q возрастает в среднем на 15%, при комплексной активации – на 30%.

Экспериментальным подтверждением влияния управляющих факторов на структурные преобразования полимерных композитов служат результаты исследования по изучению их начальных объемных изменений (ΔV). Проявление объемных деформаций твердеющих систем связано с реализацией межчастичных и межкластерных взаимодействий, что вызывает уменьшение протяженности межфазной поверхности раздела при одновременном протекании процессов на границах раздела фаз и объеме матричного материала. Можно предположить, что изменение значений и интенсивности объемных деформаций НПК под действием внутренних и внешних факторов будет косвенно отражать изменение параметров кластерных структур и периодов их образования [11]. Анализ показал, что объемные деформации контрольных и активированных систем отличаются по величине и кинетике проявления. Применение специальных матриц ведет к уменьшению ΔV полимерных композиций в зависимости от их состава в среднем на 20%. При введении моно- или полидисперсного наполнителя объемные деформации твердеющих систем могут изменяться в 1,5-2 раза.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают предположение о возможности направленной организации структуры НПК как сложных динамических открытых систем путем внешней и внутренней активации, что должно обеспечить изменение их физико-технических свойств. Контролировали: трещиностойкость и прочностные свойства полимерсодержащих композиций, рис.1. Анализ показал, что использование способов внутренней и комплексной активации ведет к повышению вязкости разрушения НПК до 2 раз, прочности при сжатии и на растяжение при изгибе – на 34% и 40%, соответственно. Увеличение трещиностойкости и прочности полимерных композитов под действием специальных матриц как внешнего фактора в зависимости от состава наполнителей может достигать 22%.

Выводы.

Проведенные исследования позволяют заключить:

- полимерсодержащие композиции представляют собой сложные динамичные открытые системы, что обусловлено многообразием и взаимодействием их структурных составляющих, взаимосвязью с окружающей средой, способностью к самопроизвольным преобразованиям структуры под действием внутрисистемных и внешних факторов. Это предопределяет возможность улучшения физико-технических свойств и снижения материалоемкости полимерных композитов путем направленной организации их структуры посредством управляющих воздействий;
- наполненные полимерные композиции как совокупность иерархически соподчиненных дискретных подструктур со статистически приближенными характеристиками относятся к мультифрактальным объектам. Структура нижнего масштабного уровня задает условия для организации структуры всей системы как целостности с учетом случайностей итерационного процесса при переходе на следующий уровень масштабирования;
- раздельное и совместное использование специальных матриц и наполнителей в качестве способов внешней и внутренней активации обеспечивает получение полимерных композитов с требуемыми характеристиками.

Литература. 1. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности. – М.: «Синтег», 2000. – 519с. 2. Могилевский В. Д. Методология систем: (вербальный подход). – М.: Экономика, 1999. – 251с. 3. Соломатов В.И., Выровой В.Н. Кластерообразование композиционных строительных материалов // Технологическая механика бетона. – Рига: РПИ – 1985. – С.5-21. 4. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. – Одесса: «ТЭС», 2004. – 168с. 5. Дорофеев В.С., Выровой В.Н. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций. – Одесса: «Город мастеров», 1998. – 165с. 6. 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. 7. Коробко О.А., Казмирчук Н.В., Выровой В.Н. Наполненные полимерные композиции как сложные динамичные открытые системы // Зб. наук. праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: Вид-во НУВГП. – 2008. – Вип.17. – С.40-47. 8. Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Суханов В.Г. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства. – Одеса: Вид-во «ТЕС», 2010. - 169с. 9. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: ИКИ, 2002. – 656с. 10. Божокин С.В., Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. - 128с. 11. Коробко О.А. Повышение трещиностойкости цементных композиций для ремонта строительных конструкций: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Одесса, 2002. – 174с.