

КОМПЛЕКСНАЯ АКТИВАЦИЯ КАК СПОСОБ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Казмирчук Н.В., Коробко О.А., Коцюрубенко О.Н.,
Мирошниченко И.Н.** *Одесская государственная академия
строительства и архитектуры, Украина*

Введение.

Реализация физико-технических свойств ремонтных полимерных композитов обеспечивается взаимодействием и взаимовлиянием их структурных составляющих. В свою очередь, структура наполненных полимерных композиций (НПК) как сложных открытых систем [1, 2] задается их исходным составом и технологией получения. Вместе с тем полимерные композиты можно представить как динамичные системы [1]. Таким образом, в системе под действием внутренних и внешних факторов могут происходить структурные изменения, вызванные предшествующими структурными перестройками. Это позволяет предположить, что подструктуры, организованные на начальных этапах структурообразования, будут предопределять пути развития как новых, так и уже существующих подструктур, тем самым оказывая наследственное влияние на становление общей структуры и формирование свойств полимерсодержащих композиций.

Структура НПК является результатом комплекса разнообразных процессов и явлений [3]. При этом физико-механические процессы, обуславливающие возникновение кластеров из частиц дисперсной фазы, протекают только в начальный период структурообразования, тогда как межфазные взаимодействия, синтез макромолекул полимера и организация надмолекулярной структуры растянуты во времени. Межчастичные взаимодействия занимают доминирующее положение по отношению к остальным процессам твердения НПК, направленно определяя через характеристики структурных агрегатов кинетику их проявления. В работе [2] показано, что управлять параметрами кластеров из дисперсных частиц можно путем внутренней и внешней активации полимерных композитов за счет применения наполнителей и специальных матриц. Это позволяет создать структуру, которая с момента формирования будет влиять на свойства системы на протяжении всего периода ее развития, который может занимать несколько лет. Поэтому представляет интерес анализ изменения во времени структуры и прочности активированных полимерсодержащих композиций.

Методика организации эксперимента.

Объектами исследований выступали наполненные полимерные композиции. Использовали эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 с отвердителем ПЭПА (10% от объема смолы) в качестве связующего и кварцевый наполнитель с удельной поверхностью частиц $S_{уд}=300\pm 200$ м²/кг в различных качественных и количественных соотношениях.

Введение наполнителей было принято как способ внутренней активации НПК для управления их структурой. Внешняя активация полимерных композитов осуществлялась путем изменения внешних электромагнитных воздействий в результате применения фрактально-матричных резонаторов (ФМР) [4].

Опыты проводились на половинках образцов-балочек 2х2х8 см, полученных после испытания на определение предела прочности на растяжение при изгибе. Возраст образцов составил 14 дней и 18 месяцев с момента их изготовления.

Прочность полимерсодержащих композиций на сжатие $f_{ck.cube}$ оценивали по стандартной методике.

Коэффициент поврежденности K_n , принятый для количественной оценки изменения структуры НПК, определяли как отношение длины трещины разрушения $\sum L_i$ к геодезической линии выхода трещины L_1 на определенные грани образца: $K_n=L_1/\sum L_i$

При выборе методики определения K_n исходили из предположения, что разрушение полимерных композитов при приложении внешней силовой нагрузки происходит по начальным дефектам, возникающим в материале в период его получения и присутствующим в нем до приложения эксплуатационных нагрузок [5].

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась с использованием аппарата математического моделирования [6].

Результаты исследований.

Представление наполненных полимерных композитов как сложных систем предполагает не только многообразие исходных компонентов и протекающих процессов и явлений организации структуры, но и образование взаимосвязанной совокупности отдельных подсистем, что обуславливает сосуществование развитой сети поверхностей раздела, как между кластерными структурами из частиц наполнителя, так и агрегатами надмолекулярной структуры матричного материала. При этом протяженность, размеры и ориентация межблочных границ раздела определяются параметрами взаимодействующих агрегатов, а условия их развития задаются градиентами объемных деформаций, сопровождающих процессы отвердевания и структурообразования

НПК. Проявление объемных деформаций провоцирует преобразование межкластерных границ раздела в зародышевые трещины, способные трансформироваться при продолжающихся изменениях локальных объемов в технологические трещины и внутренние поверхности раздела, сумма которых определяет технологическую поврежденность полимерных композитов начальными дефектами, по которым происходит разрушение материала. Изменение качественных и количественных характеристик структурных блоков под действием принятых управляющих факторов отражается на пространственно-геометрических параметрах межкластерных поверхностей раздела и, тем самым, вызывает изменение поврежденности НПК. Это позволяет использовать значения коэффициента K_n для количественного анализа структурных изменений полимерных композитов.

Можно предположить, что незавершенные в начальный период процессы будут провоцировать проявление объемных деформаций на последующих этапах твердения и структурообразования НПК. Это должно обеспечить изменение параметров структурных составляющих полимерсодержащих композиций во времени.

Анализ результатов исследований проводился по диаграммам, отражающих соотношение значений коэффициентов K_n образцов различных составов в возрасте 18 месяцев к возрасту 14 дней, рис.1, а.

Было определено, что при внутренней активации в зависимости от состава полидисперсного наполнителя поврежденность НПК может изменяться до 15%, что свидетельствует об изменениях структуры материала с течением времени. При этом поврежденность составов, отличающихся минимальной величиной K_n в ранние сроки твердения, через 1,5 года соответствовала, а в некоторых случаях и превышала поврежденность НПК с высокими начальными значениями. Это указывает на то, что интенсивность структурных изменений материала определяется характеристиками подструктур, возникшими на ранних этапах структурообразования.

Изменение количественного соотношения частиц с одной удельной поверхностью позволяет изменять параметры структуры композитов с течением времени в достаточно широких пределах. Так, при одновременной внешней и внутренней активации НПК с наполнителем 50% S_1 +50% S_2 технологическая поврежденность образцов изменилась с $K_n=1,03$ до $K_n=1,24$ (на 17%). Это максимальное при принятых составах наполнителя изменение величина K_n с течением времени. При других количественных составах коэффициент поврежденности также увеличивается, но в меньшей мере, до $K_n=1,22$ (20% S_1 +80% S_2) и $K_n=1,18$ (80% S_1 +20% S_2).

Создать условия для интенсивной перестройки структуры НПК с течением времени можно и путем изменения соотношения удельной поверхности частиц полидисперсного наполнителя с S_2+S_3 до S_3+S_1 и S_1+S_2 . Например, использование наполнителя состава $20\%S_2+80\%S_3$ приводит к изменению значений технологической поврежденности с $K_{п}=1,05$ до $K_{п}=1,12$, а введение наполнителей тех же количественных составов, но с иной дисперсностью частиц – до $K_{п}=1,15$ (S_3+S_1) и $K_{п}=1,22$ (S_1+S_2), соответственно. При этом внешняя активация композитов в результате применения специальных матриц позволяет получить образцы с повышенными значениями $K_{п}$ по сравнению с образцами, активированными только наполнителями, как в ранние, так и поздние сроки твердения.

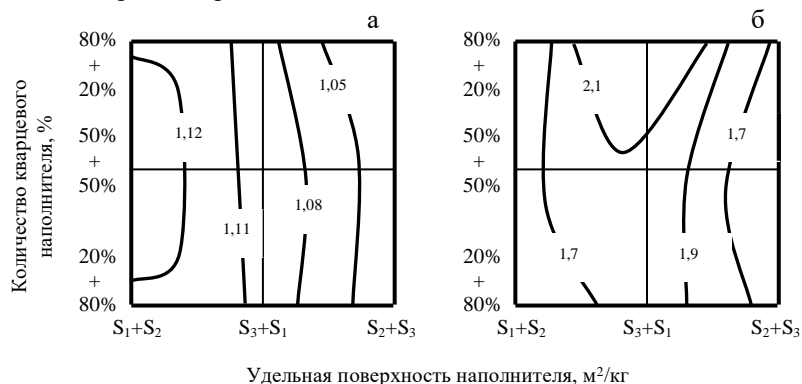


Рис. 1. Изменение поврежденности (а) и прочности (б) полимерсодержащих композиций во времени

Сосуществование в структуре полимерсодержащих композиций различного рода несплошностей оказывает влияние на их прочностные свойства. Исходя из этого, можно предположить, что прочность НПК на сжатие также должна увеличиваться с течением времени в результате структурных изменений.

Результаты показали, что при введении моно- и полидисперсного наполнителя значения $f_{ck.cube}$ возрастают через 18 месяцев в среднем на 47% и 40%, соответственно. При этом величина изменения прочностных характеристик композитов определяется не только количеством и удельной поверхностью используемых наполнителей, но и зависит от внешних воздействий, рис.1, б. Это подтверждается полученными экспериментальными результатами, показавшими, что при внутренней активации прочность НПК может увеличиваться со

временем до 2,5 раз, при комплексной активации – до 3 раз. Причем, максимального повышения величины $f_{ck.cube}$ достигают составы, в ранние сроки твердения не отличавшиеся высокими показателями, что свидетельствует о стабилизирующем влиянии начальной структурной организации на свойства готового материала.

Выводы.

Проведенные исследования позволяют заключить, что применение наполнителей и матриц позволяет управлять параметрами начальных подструктур, которые, в свою очередь, предопределяют дальнейшие пути организации интегральной структуры наполненных полимерных композиций как сложных динамичных открытых систем. Структурные характеристики НПК изменяются на протяжении всех этапов их структурообразования под влиянием внутренних и внешних факторов. Это приводит к изменению свойств композитов, как на ранних, так и поздних сроках их формирования. Взаимосвязь между начальной структурой и изменением свойств полимерных композиций экспериментально подтверждается увеличением их прочности (в среднем до 2...3 раз) и изменением значений коэффициента технологической поврежденности (на 11...17%) с течением времени в зависимости вида активации и составов наполнителей. Полученные результаты свидетельствуют о наследственном влиянии начальных условий на изменение свойств материалов во времени. Это обеспечивает возможность получения ремонтных полимеросодержащих композиций с требуемым уровнем физико-технических характеристик в результате направленного создания начальных подструктур путем внешней, внутренней и комплексной активации.

Литература. 1. Прангишвили И.В. Системный подход и общесистемные закономерности. – М.: «Синтег», 2000. – 519с. 2. Коробко О.А. Синергетический подход при активации наполненных полимерных композиций // Збірник наукових праць «Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди». – Рівне: Вид-во НУВГП. – 2011. – Вип.21. – С.26-31. 3. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. – Одесса: «ТЭС», 2004. – 168с. 4. Ткаченко Г.Г., Казмирчук Н.В., Выровой В.Н., Бородулин С.Д. Влияние активации на изменение свойств твердеющих и затвердевших цементных композиций // Вісник ОДАБА. – Одеса: Вид-во «Місто майстрів». – 2006. – Вип.20. – С.351-354. 5. Выровой В.Н., Дорофеев В.С., Суханов В.Г. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства. – Одеса: Вид-во «ТЕС», 2010. – 169с. 6. Вознесенский В.А. и др. Численные методы решения конструктивно-технологических задач на ЭВМ. – К.: Вища школа, 1989. – 328с.