

## ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕХАНИЗМА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОРГАНОКОМПОЗИТОВ

*Полимердин органикалык композиттердин масштабтуунун факторлорун эске алуу менен структуралык түзүлүштөрүнүн өзгөчөлүктөрү каралган.*

*Рассмотрены особенности структурообразования полимерных органокомпозигов с учетом масштабного фактора.*

*Considerate the particularity of the structures forming process in the polymer organic composites which depend on the scale factor.*

При проектировании органополимерных композитов, стойких к воздействию агрессивных сред, следует исходить из следующего: полимерное связующее – смола, отверждающая система и легирующие добавки – после полного отверждения должно иметь хорошую стойкость в данной агрессивной среде; при изготовлении полимеркомпозитных элементов и изделий необходимо добиваться полного отверждения связующего; наполнитель должен быть химически инертным по отношению к агрессивной среде и иметь смачиваемость такую же или хуже, чем смачиваемость связующего; дисперсность наполнителя должна назначаться из условия обеспечения плотности, прочности и максимальности наполнения полимеркомпозита; введение легирующих добавок не должно ухудшать химическую сопротивляемость композита на протяжении всего времени эксплуатации; выбор связующего и наполнителя должен производиться исходя из критериев соответствия; технология изготовления полимеркомпозитных изделий и элементов должна предусматривать мероприятия по ликвидации или уменьшению активных центров на поверхности.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) представляют собой искусственные материалы сложной структуры, состоящие из полимерных и других мономатериалов с резко различными свойствами и приобретающие в результате такого сочетания комплекс новых свойств, не присущих исходным материалам, но определяющим образом зависящих от полимерного компонента /1/.

Полиструктурная теория как единая система научных представлений о закономерностях структурообразования, технологии и свойствах композиционных материалов, в том числе полимерных, получила признание и быстрое развитие в последние годы.

Главная отличительная особенность полиструктурной теории заключается в том, что принцип полиструктурности выступает не только как классификационный фактор или методический прием для объяснения тех или иных особенностей структуры и свойств материала, но и как ключ к направленному изменению и формированию требуемых физико-технических свойств этого материала и к разработке его рациональной технологии. Сущность теории состоит в представлении материала полиструктурным, т.е. в выделении в единой структуре многих взаимозависимых структур, прорастающих одна в другую («структура в структуре» или «композит в композите»). В рамках полиструктурной теории впервые четко определены основные структурообразующие факторы для каждого структурного уровня и получены количественные зависимости свойств композитов от этих факторов. Оптимизация режимов формирования отдельных структур в полиструктуры определяет технологию изготовления композитов /2/.

В последнее время произошла переоценка известных представлений об оптимальных структурах наполненных композитов как средах с равномерно распределенным дисперсным наполнителем, частицы которого покрыты тонкими

ориентированными пленками. Установлены недостаточность такого состояния для упрочнения структуры и практическая недостижимость строго равномерного распределения частиц. Напротив, микроструктуре присуща значительная неоднородность. Зерна наполнителей в системе, стремящейся к уменьшению поверхностной энергии, объединяются в кластеры различных размеров, представляющие собой качественно иные включения (псевдофазу), существующие в вязущем наряду с неагрегированными частицами. Такое состояние системы при оптимальном насыщении обеспечивает упрочнение наполненной структуры.

Возникновение двухфазного состояния объективно неизбежно и в ненаполненных полимерных системах. Образующиеся в процессе твердения зародыши твердой полимерной фазы дисперсно распределены по объему и фактически играют роль наполнителей. Таким образом, твердеющие ненаполненные полимерные системы на определенном этапе формирования структуры можно считать наполненными естественным образом.

Увеличение в процессе твердения числа твердых элементарных частиц полимера, а следовательно, и межфазной поверхности, равносильно постоянной энергетической «накачке» полимерной системы. Такое возрастание поверхностной энергии обуславливает переход двухфазной полимерной системы на определенном этапе твердения в состояние термодинамической неустойчивости. Потеря устойчивости приводит к самопроизвольному возникновению в объеме вязущего первичных кластерных образований из элементарных частиц – происходит уменьшение поверхностной энергии за счет сокращения межфазной поверхности. Первичные кластеры образуют вторичные структурные кластеры, которые, в свою очередь, организуют кластеры-блоки более высокого уровня. Происходит самоорганизация структуры вязущего по схеме «кластер в кластере». Таким образом, кластерообразование обусловлено стремлением наполненных систем к термодинамическому равновесию, т.е. к уменьшению общей поверхностной энергии. В таком аспекте твердеющие вязущие представляются типичными диссипативными системами, склонными к самоорганизации при достижении определенной степени наполнения дисперсными частицами с высокой поверхностной энергией (области бифуркации). Проявлением самоорганизации и является агрегирование частиц – кластерообразование [3].

В вязущем при твердении возникают кластеры, представляющие собой зародыши твердой фазы – элементарные структурные ячейки. Силы, действующие на эти ячейки в процессе их формирования, стремятся придать им сферическую форму. Первичные элементы структуры представляют собой частицы с минимальным модулем поверхности и плотным центральным ядром. Непрерывность структуры твердых вязущих обеспечивается построением из блоков-многогранников, приближающихся по форме к оптимальным сферам. Наиболее близки к сферам блоки с сечением в виде шестигранника, в которые преимущественно и трансформируются элементарные ячейки структуры в процессе их роста. Объединение ячеек в кластеры дает структуры более высоких уровней, которые, в свою очередь, входят в состав более крупных структурных блоков, обуславливая в конечном счете полиструктурность твердых композитов. Роль кластерообразования в формировании структуры неизмеримо возрастает, когда агрегирование наполнителей происходит на фоне образования кластеров из элементарных структурных ячеек твердеющего вязущего. При этом при оптимальных размерах зерен происходит взаимопроникание и сращивание кластеров вязущего и наполнителя, перколяция и образование бесконечных кластеров с неаддитивным упрочнением структуры.

Из полиструктурной теории прямо следует необходимость отдельной технологии приготовления смесей. Формирование микроструктуры эффективно проводить путем интенсивных механических и физических воздействий на смесь с целью обеспечения оптимальных условий кластерообразования, распределения поверхностно-активных

веществ (ПАВ) и модифицирующих веществ, активации вяжущих и наполнителей в контактной зоне, в то время как удовлетворительное структурообразование на макроуровне достигается простым обволакиванием заполнителей и армирующих элементов, для чего быстроходные смесители не обязательны.

Современные технологии строительных композитов базируются на следующих принципах, вытекающих из полиструктурной теории:

- приготовление и использование наполнителей требуемой дисперсности и физико-химической активности, применение активизированных и бинарных наполнителей;
- широкое применение химических добавок полифункционального действия, пластификаторов, ПАВ и других модифицирующих веществ с целью сокращения расхода вяжущих, изменения реологических свойств смеси и улучшения физико-технических и эксплуатационных свойств композитов;
- использование заполнителей и волокон с высокой степенью чистоты и модификацией поверхности;
- обязательное и оптимальное наполнение связующих с целью обеспечения комплекса требуемых свойств полимерных композиционных материалов при минимальных расходах вяжущих и других материалов;
- уплотнение смесей и назначение режимов термообработки изделий с учетом обеспечения оптимальных условий структурообразования на микро- и макроуровнях и полиструктуры в целом;
- всемерное ускорение и автоматизация технологического процесса с целью экономии энергии и трудозатрат на изготовление изделий.

Из полиструктурной теории следует также дифференцированный подход к выбору режимов уплотнения смесей в изделиях, поскольку реологические характеристики микро- и макроструктур различны. Для уплотнения микроструктуры нужны высокочастотные механические воздействия с малой амплитудой, в то время как для макроструктуры, напротив, определяющее значение имеет низкочастотное вибрирование с повышенными амплитудами колебаний.

Структура граничного слоя полимера в полимерном композиционном материале формируется в результате стремления частиц наполнителя снизить свою поверхностную энергию. Однако полностью этот энергетический избыток не исчезает. Композитная система, в которой частицы наполнителя распределены равномерно по всему объему, далека от равновесной, а ее свободная энергия находится выше своего минимума. Энергетически более выгодно, когда граничные (фейзонные) слои отдельных частиц начинают взаимодействовать, что и происходит в действительности. Это приводит к неравномерному распределению частиц, но способствует компенсации энергетического избытка. Частицы начинают группироваться таким образом, чтобы полимер в пространстве между ними полностью переходил в ориентационно-упорядоченного (преимущественно от частицы к частице), упрочненное пленочное состояние фейзонного слоя с выраженной неаффинностью механических свойств. Так в композите самопроизвольно возникают кластерные образования частиц. Под кластером подразумевается группа частиц наполнителя, разделенных прослойками полимера, находящихся полностью в новой (пленочной) фазе. Его не следует путать с агрегатом, состоящим из частиц, не смоченных полимером и закапсулированных в матрице.

Изучение кластеров формирует новый подход как в объяснении механизма структурообразования композитов, так и в описании их физико-химических свойств. Кластеры образуются вследствие эффективных соударений и сближений частиц наполнителя в полимерном связующем при смешении, седиментации, а также в результате теплового движения. При отверждении полимера кластерные образования механически фиксируются. Однако нельзя исключить и тот факт, что их формирование продолжается в процессе усадочных и других релаксационных явлений в отвердевшем композите.

Перестройка полимера в пленочную фазу является необходимым, но недостаточным условием для повышения эксплуатационных показателей высоконаполненных полимерных композиционных строительных материалов. Для них увеличение прочности становится возможным в том случае, когда в объеме композита образуется пространственный каркас из

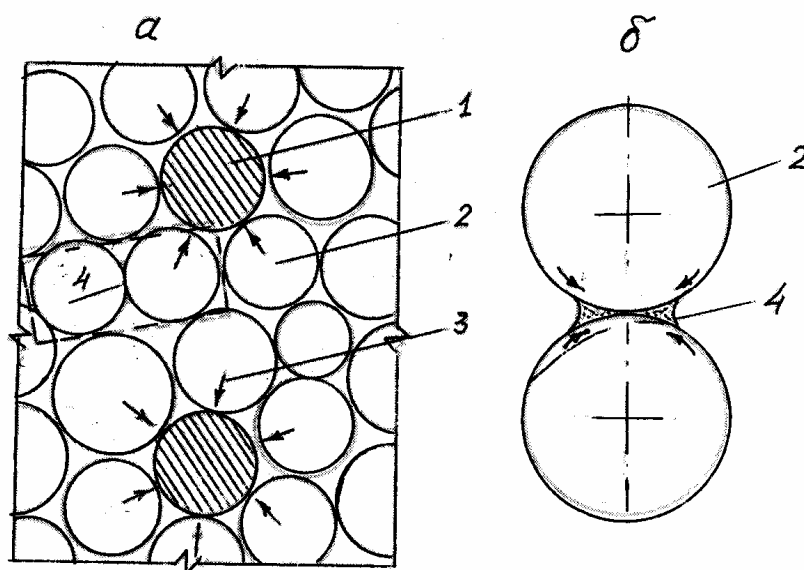


Рис. 1. Модель микроуровневой структуры: а - общая схема; б - схема контакта структурообразующих элементов: 1 - структурообразующий центр - наполнитель; 2 - укрупненные элементы связующего; 3 - слагающие сил взаимодействия в системе “наполнитель - связующее”; 4 - связь и направление сил взаимодействия между укрупненными структурообразующими элементами связующего частиц наполнителя и пленочной фазы матрицы, пронизывающий каркас объемной матрицы, т.е. получается структура переплетающихся каркасов.

С увеличением содержания наполнителя происходит коалесценция отдельных кластеров. В структуре полимерных композиционных материалов выделяется несколько больших кластеров, которые в дальнейшем все более укрупняются за счет малых. В результате общее число кластеров в композите снижается, а их суммарный объем растет. На определенном этапе наполнения весь объем композита пронизывается одним так называемым бесконечным кластером. При этом возникает начальный весьма рыхлый пространственный каркас. Формирование бесконечного кластера не исключает наличия в структуре отдельных изолированных кластеров, располагающихся между редкими «связками» каркаса. Образование бесконечного кластера сопровождается пространственным разграничением пленочной и объемной фаз матрицы, что является одним из этапов их инверсии при наполнении полимера.

Масштабный фактор характеризует зависимость прочности от габаритных размеров образцов (деталей, конструкций), а также от размеров структурных единиц (кристаллитов, частиц наполнителя и т.п.), имеющих выраженную поверхность раздела в структуре материала. Его проявление, как установлено практикой испытаний и эксплуатации, связано с качеством структуры, состоянием поверхности и приповерхностного слоя, характером прилагаемой нагрузки, технологией получения материала. Тем не менее при всей сложности и многогранности зависимости эффекта масштаба преимущественное влияние на него оказывают показатели состояния структуры и поверхности материала. Такие непосредственно не связанные между собой параметры, как размеры образца и размеры структурных единиц, оказывают аналогичное влияние на прочность материала. Это свидетельствует о том, что эффект масштаба имеет единый физический механизм. Наиболее полно масштабный фактор отражен в основных

положениях статистической теории прочности, учитывающей плотность распределения начальных дефектов и их степень опасности. Однако с позиции статистики начальных дефектов весьма сложно без специальных допущений оценивать влияние размера структурных единиц на прочность материала /4/.

Структура композиционного материала – это двухуровневая система, включающая микроструктуру, образованную связующим, и макроструктуру, характеризующую материал в целом.

Главным структурным признаком наполненных систем является их способность образовывать специфические микроструктуры из частиц органического наполнителя и полимерного вяжущего. К таким структурам относятся фрактальные (от латинского фрактал – дробь), обладающие дробной размерностью и повторяемостью. Фрактальные структуры способны к самоорганизации на различных масштабных уровнях и возникают самопроизвольно. Их природа может быть объяснена кластерообразованием и переходом от изолированных кластерных образований к бесконечному кластеру /5/.

В наполненной системе кластеры выполняют роль элементарных структурных ячеек. Внутренние силы сцепления стремятся свести к минимуму внешнюю поверхность этих ячеек и создать плотное ядро. Образовавшиеся кластеры существуют не самостоятельно, а стремятся к объединению и самоуправлению.

Наиболее удобны для моделирования структурной неоднородности материалы конгломератного типа, в которых связующее – органическое – выступает как основной структурообразующий элемент. Масштабные уровни конгломерата не складываются, а взаимопроникают, обеспечивая структурное единство материала /6/.

На рис. 1 представлена структурная схема конгломерата.

Рациональное соотношение размеров частиц наполнителя и элементарных структурных ячеек вяжущего может значительно меняться под влиянием поверхностно-активных добавок и разных способов модифицирования поверхности. Это позволяет использовать наполнитель с размерами частиц, отличающимися от расчетных и тем самым снизить энергетические затраты на диспергирование, заменив их действием поверхностных сил. Еще один путь сохранения оптимальных по структурным признакам соотношений между размером наполнителя и элементарных ячеек вяжущего – это использование в качестве наполнителя их агрегатов – кластеров, размеры которых можно регулировать технологическими приемами.

### Список литературы

1. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н. Полимерные композиционные материалы в строительстве. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.
2. Курдюмова В.М. Использование отходов деревообработки и растительного сырья в производстве строительных материалов и конструкций. – Фрунзе: КыргызНИИНТИ, 1993. – 56 с.
3. Хрулев В.М., Шутов Г.М. Основы технологии полимерных строительных материалов. – Минск: Высшая школа, 1981. – 384 с.
4. Селяев В.П. Композиционные строительные материалы каркасной структуры. – Саранск: МГУ, 1993. – 186 с.
5. Хрулев В.М., Соломатов В.И., Тахиров М.К. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. – Ташкент: ФАН, 1991. – 345 с.
6. Хрулев В.М., Тентиев Ж., Курдюмова В.М. Состав и структура композиционных материалов. – Бишкек: Полилот, 1997. – 124 с.