

РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

Максименко О.Г., студ. гр. ВБК-471

Сичов І.І., студ. гр. ВБК-471

Наукові керівники – Колесников А.В., к.т.н., доцент, Семенова С.В., к.т.н., доцент,
(кафедра Хімії та екології, Одеська державна академія будівництва та архітектури)

Анотація. У статті розглядаються релаксаційні явища у матеріалах складної структури, що відбуваються під впливом фізико-хімічних процесів на мікроскопічних і молекулярних структурних рівнях. Показано роль швидкості релаксаційних процесів та структурної в'язкості у формуванні напружених структурних станів.

Сучасні будівельні композиційні матеріали є складними нерівноважними гетерогенними системами. Основними їхніми взаємопов'язаними властивостями є з одного боку здатність до тужавлення та твердіння, а з іншого – здатність до структуроутворення, що відображається в зміні фізичних характеристик. Актуальним завданням будівельного матеріалознавства є встановлення причинно-наслідкових зв'язків рецептурно-технологічних умов синтезу композиційних матеріалів із його експлуатаційними властивостями. Їх визначення стає не простим без урахування проміжної ланки причинно-наслідкового ланцюга – структури матеріалу, що носить ієрархічний характер. Утворення структури на початкових етапах життєвого циклу матеріалу може проходити в різних динамічних режимах, що визначають остаточні рівні експлуатаційних властивостей. Тому доцільним є дослідження динамічних процесів формування структури у композиційних матеріалах.

Однією з найважливіших характеристик композитів є наявність просторово-часової ієрархічної організації. Молекулярний рівень організації (< 1 нм) у матеріалах переходить у мікроструктурний (1-300 нм), характерний для великих молекул та їх агрегатів, що утворюють колоїдні частинки. На наступному рівні ці частинки взаємодіють одна з одною і утворюють більші структурні одиниці (300 нм – 0,1 мм). Згодом відбувається формування субстрату, який може бути розглянутий як матеріал (більше 0,1 мм), що знаходиться в граничних умовах, пов'язаних з його існуванням в конструкції або виробі. Класичні рівняння механіки суцільних середовищ є наближеною моделлю, що додається головним чином на останньому етапі. Межі між структурними рівнями не є чіткими, тому що останні перекриваються. Обов'язковою умовою системного розгляду матеріалу є принцип безперервності – макроскопічні властивості середовища, матеріалу та конструкції мають бути пов'язані через проміжні мезоскопічні рівні з молекулярним [1].

Запишемо рівняння Лагранжа для частинок мікроскопічного (колоїдного) рівня, враховуючи зміну відповідних потенціалів у процесі структуроутворення [2] (1):

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = Q_i + \zeta_i, \quad (1)$$

тут $L = T - U$ – функція Лагранжа; $T = \frac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k$ – кінетична енергія, якою у в'язких середовищах часто можна знехтувати; $U(q, u, p(t))$ – потенційна енергія (векторна запис), залежить від двох груп параметрів – u і p ; $Q(\dot{q}, q, u, p(t))$ – дисипативна функція, у даному випадку нелінійно залежить від швидкостей; набір параметрів $p(t)$ – функція часу, що залежить від молекулярного, «хімічного» рівня протікають процесів, він і пов'язаний з явищем структуроутворення; u – набір параметрів, є управлінням, що задається ззовні; ζ_i – параметр, що враховує стохастичні сили. Система (1) представляє собою узагальнену модель взаємодії в аналізованому матеріалі. Її рішення та траєкторії відповідних частинок

можуть бути вивчені методами машинного моделювання (аналог методу молекулярної динаміки).

Хід зміни параметрів системи (1) дозволяє припустити, що в ході структуроутворення кожна пара взаємодіючих частинок проходить ряд метастабільних станів, відповідних локальним мінімумів потенціалу U . В одному з них система частинок «затримується», відбувається його «запам'ятовування». Чим менше енергії розсіяно, тим більше напруженою представляється аналізована система частинок. Матеріал відповідного типу буде відрізнятися малої пластичної міцністю, нестійкістю по відношенню до зовнішніх механічних впливів. За умови подібного характеру частинок та типів їх взаємодій виникне нестійкість до збереження структури.

Динаміка частинок композиту, що перебуває у взаємодії зі своїм оточенням (наповнювач, пластифікатор, залишки розчинника) може бути грубо описана за допомогою рівняння Ланжевена [3] (2), що відповідає (1):

$$m\ddot{q}_i + \gamma\dot{q}_i = -\frac{\partial U(q)}{\partial q_i} + f(t), \quad (2)$$

де m – маса структурного фрагмента композиту (кластера); γ – коефіцієнт тертя, обумовленого диссипативними силами; $f(t)$ – флуктуаційна сила випадкових поштовхів, $\langle f(t) \rangle = 0$; $V(q)$ – потенційна енергія полімерної молекули; величина $U(q, p(t))$ являє собою суму вкладів від взаємодій різної природи [2] (3):

$$U(q, p(t)) = \sum_j U_j(q, p(t)). \quad (3)$$

Один із простих випадків суми (3) є потенціалом взаємодії ДЛФО [4]:

$$U(r) = U_{el}(r) + U_{dis} = \frac{ea\psi_0^2}{2} \exp(-k(r-2a)) - \frac{aA}{12(r-2a)}, \quad (4)$$

де a – радіус частинок; r – відстань між центрами, інші позначення див. [4]. Проблема опису коагуляційної взаємодії колоїдних частинок ускладнюється при необхідності врахувати в (3) доданки, зумовлені орієнтаційними взаємодіями, структурно-механічними бар'єрами, шарами адсорбованих ПАР і полімерів, що формуються, і необхідністю розгляду водневих зв'язків для силікатних і алюмосилікатних систем. Усе це робить можливим більш складну залежність $U(q, p(t))$ проти простого варіанту ДЛФО.

Накладення багатьох складових потенціалів у разі взаємодії частинок формує складну залежність. Залежність $U(q, p(t))$ – крива з багатьма максимумами та мінімумами, бар'єр складної форми.

Для розглянутого завдання істотна наявність у потенційної енергії $U(q, p(t))$ великої кількості локальних екстремумів, що проявляється ще сильніше при врахуванні взаємодії кластерних частинок матеріалу з оточенням.

Знехтуємо інерційним членом (2) і перейдемо до рівняння (5) виду:

$$\gamma\dot{q}_i = -\frac{\partial U(q)}{\partial q_i} + f(t). \quad (5)$$

Фізично це наближення зневажає процесами, що швидко протікають. Перейдемо від рівняння Ланжевена (5) до рівняння Фоккера-Планка (6):

$$\frac{\partial P(q, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial q_i} (F_i P(q, t)) + \frac{\theta}{\gamma} \frac{\partial^2 P(q, t)}{\partial q_i^2}, \quad (6)$$

де $F_i = -\frac{\partial U(q, p)}{\partial q_i}$ – узагальнена сила. Рівняння (6) описує процес броунівського руху, який

відбувається під впливом зазначеної узагальненої сили, більшу частину часу система проводить в областях мінімумів $U(q, p(t))$. У грубому стоковому наближенні для коефіцієнта дифузії (7):

$$\frac{\theta}{\gamma} = D = \frac{kT}{6\pi a\eta}, \quad (7)$$

де a – радіус аналізованого структурного елемента.

Важливим для матеріалознавства є питання, наскільки розподіл з рівняння (6) наближається до стаціонарного $P_0(q,u)$. Для цього розглянемо ентропію Кульбака (8), що грає роль функціонала Ляпунова для випадкового процесу [5] (6):

$$K(P, P_0) = \sum_q P(q, t, p) \ln \frac{P(q, t, p)}{P_0(q, p)}. \quad (8)$$

Процес структуроутворення пов'язаний з двома явищами: релаксаційним процесом, що описується рівнянням Фоккера-Планка (6) і Ланжевена (5), пов'язаним зі зменшенням (8) і зміною параметрів управління p , що впливають на нестационарний процес (6) і здатним збільшувати значення (8). У композитах, які не швидко твердіють, процеси зростання структурної в'язкості η (7) відбуваються повільно, а процеси релаксації домінують. Це потенційно не виконується для композитів, що швидко схоплюються.

Висновки. Велике значення ентропії Кульбака (8) свідчить про слабкість релаксаційних процесів та формування напруженої структури матеріалу. У такому матеріалі велика кількість фізично метастабільних станів, здатних релаксувати вже з принциповою зміною структури матеріалу і, зокрема, з тріщиноутворенням. Ця величина може, таким чином, бути розглянута як наближена оцінка «готовності» матеріалу до руйнування при навантаженні. В подальших дослідженнях поєднання інформаційного опису (8) та методу структурних потенціалів дозволить оцінювати властивості матеріалів, що з'являються завдяки його структурним особливостям.

Література:

1. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. Одесса: ТЭС, 2004. 168 с.
2. Довгань И.В., Колесников А.В., Семенова С.В. Методы описания процессов коагуляции и структурообразования в строительных вяжущих материалах. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. Одеса: ОДАБА. 2010, № 38. С. 224-230
3. Казанський В.Б. Статистична фізика та термодинаміка. Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2008. 140 с.
4. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии: учебник. Санкт-Петербург: Лань, 2010. 416 с.
5. Климонтович Ю.Л. Турбулентное движение и структура хаоса: Новый подход к статистической теории открытых систем. М.: Наука, 1990. 320 с.