

## АНАЛИЗ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА В ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ НА ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЯХ С НЕЛИНЕЙНЫМИ ГРАНИЦАМИ

Ляшенко Т.В. (Одесская государственная академия строительства и архитектуры)

**В вычислительном эксперименте проанализирована связь соотношения статического и динамического модулей упругости модифицированного эпоксидного композита с его другими свойствами.**

Свойства наполненных полимерных композиций можно варьировать в широком диапазоне за счет модификации матрицы, количества и состава наполнителей. Для анализа поведения таких многокомпонентных материалов, для управления их структурой и свойствами целесообразно использовать средства компьютерного материаловедения, основанные на методологии полей свойств [1]. Ее базовое понятие – поле  $Y(x)$  критерия  $Y$  (структурного или физического параметра, технологического или эксплуатационного свойства, симплексного критерия, любой меры эффективности и качества) в координатах вектора рецептурно-технологических факторов  $x$ . Полному полю – с областью  $\Omega_x$ , представляющей все возможные значения всех анализируемых факторов, соответствует многообразие локальных полей – тех или иных выделяемых «частей» полного поля.

В большинстве конкретных задач анализа [2] было достаточно рассмотреть локальные поля, формируемые частью факторов (градиентными) при разных фиксированных значениях остальных факторов (изменяющих), под влиянием которых локальное поле может трансформироваться; область такого поля имеет меньшую размерность по сравнению с областью полного поля. Однако в случаях больших перепадов уровней полей иногда оказывается полезным выделить в  $\Omega_x$ , по уровню одного из критериев ( $B$ ), подобласти  $\Omega_B$  той же размерности [3], ограниченные изоповерхностями  $B$ , в общем случае нелинейными.

Возможности этой методики показаны при анализе свойств модифицированного эпоксидного композита, предназначенного для демпфирования ударно-вибрационных колебаний (в фундаментах оборудования, промышленных полах, при ремонте железобетонных эле-

ментов, подверженных аналогичным нагрузкам [4-7]). Предполагалось, что полиэтиленовый воск, латекс и фурфурол как модификаторы матрицы повышают рассеяние энергии за счет внутреннего трения.

**Условия и результаты натурального эксперимента.** В эксперименте [4] варьировались пять факторов – содержания ингредиентов (в массовых частях на 100 м.ч. эпоксидной смолы):

♣ полиэтиленовый воск –  $X_1 = 10 \pm 10$ ; бутадиен-стирольный латекс –  $X_2 = 10 \pm 10$ ; фурфурол –  $X_3 = 5 \pm 5$ ;

♣ мелкий кварц –  $X_4 = 100 \pm 50$ ; песок –  $X_5 = 250 \pm 250$ .

Первые три фактора представляют состав комплексного модификатора матрицы, вторая группа дозировок – минеральную дисперсную фазу (наполнитель + заполнитель).

В эксперименте по плану  $Na_5$  для 27 композиций определялись критерии качества смеси и затвердевшего материала – пределы прочности при разных схемах нагружения, характеристики деформативных и демпфирующих свойств. По этим данным построены пятифакторные ЭС-модели второго порядка (со стандартно нормализованными  $|x| \leq 1$ ), описывающие поля более 30 именованных и относительных критериев качества. Так для динамического модуля упругости  $E_D$  (ГПа) получена (при ошибке эксперимента 0.45 и одностороннем риске 0.1) структурированная модель (1), в которой выделены блоки двух подсистем факторов (модификации матрицы и минерального каркаса) и их синергизма.

Максимальный уровень поля (1)  $E_{D,max} = 19.01$ , минимум  $E_{D,min} = 3.49$  ГПа, т.е., изменение этого свойства в исследуемой области составов

$$E_D = 13.08 \begin{array}{|l} \hline - 0.79x_1 + 0.56x_1^2 + 0.52x_1x_2 + 0.55x_1x_3 \\ - 1.92x_2 \pm 0 x_2^2 + 0.73x_2x_3 \\ + 0.29x_3 - 0.63x_3^2 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|l} \hline + 0.44x_1x_4 \\ - 0.55x_1x_5 \\ - 0.46x_2x_4 \\ - 0.34x_2x_5 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|l} \hline \pm 0 x_4 + 0.47x_4^2 - 0.70 x_2x_3 \\ + 3.24x_5 - 3.71x_5^2 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|l} \hline \pm 0 x_3x_4 \\ + 0.70x_3x_5 \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

более чем пятикратное.

Вместе с динамическим модулем упругости анализировались еще четыре характеристики (по требованиям к которым проводился поиск рациональных композиций разного назначения [4-7]). Это призмная прочность  $R$  (МПа), статический модуль упругости  $E_{03}$  (ГПа, при на-

пряжениях  $0.3R$ ), логарифмический декремент затухания колебаний  $\beta$  и коэффициент затухания  $\alpha$  ( $\text{с}^{-1}$ ). Оценки максимальных и минимальных уровней полных полей этих критериев по ЭС-моделям типа (1) показали, что под влиянием пяти факторов состава свойства композита изменяются более чем в 5 (декремент  $\delta$  и модуль  $E_D$ ) и до 120 раз (модуль деформаций  $E_{03}$ ).

Такой перепад свойств в рецептурном поле объясняется, во-первых, тем, что модификация эпоксидной матрицы полиэтиленовым воском, латексом и фурфуролом приводит к изменению структуры пространственно-сшитого полимера на молекулярном, топологическом и надмолекулярном уровнях [8].

Другая причина – значительное изменение содержания минеральной составляющей, от 0.2 до 0.8 (от 667 до 125 кг смолы с отвердителем на т композиции). При этом, вместе с объемным соотношением «дисперсионная среда / дисперсная фаза», существенно изменяется толщина межзеренных слоев и доля в них структурированного межфазного слоя; состояние матрицы изменяется от квазижидкого до квазитвердотельного, с тонкопленочной структурой [9]. Такие метаморфозы приводят к изменению соотношения между упругими и неупругими свойствами композиционного материала, которое можно охарактеризовать отношением статического и динамического модулей  $\beta E = E_{03}/E_D$ . В исследованной области составов  $\beta E$  изменяется более чем в 20 раз (от 0.04 до 0.84).

**Условия и результаты вычислительного эксперимента на локальных полях свойств композитов разной вязкоупругости.** Введенный критерий вязкоупругого поведения материала был использован в вычислительном эксперименте, позволившем проанализировать, как с изменением этого поведения изменяются свойства материала, а также взаимосвязи между свойствами.

В пятифакторной кубической области  $\Omega_x$  рецептурных полей всех критериев генерировано 10000 случайных равномерно распределенных составов; к ним добавлены  $2^5$  составов в вершинах куба. Для этих составов рассчитаны уровни случайных полей пяти свойств (по модельно-детерминированным значениям с учетом ошибок ЭС-моделей, включающих ошибки натурального эксперимента). Мера  $\beta E(x) = E_{03}(x)/E_D(x)$  рассчитана для  $N = 10032$  составов как отношение значений случайных величин. После ранжирования составов по убыванию  $\beta E$  выделено десять 5-факторных локальных полей  $\beta E(x_1, \dots, x_5)$ ,  $x \in \Omega_{\beta E} \subset \Omega_x$ , в каждом из которых рассматривается по  $N_{\beta E} = 1000 \pm 10$  ге-

нерированных точек-составов. Для всех  $N_{\beta E}$  композиций, представляющих каждое локальное поле  $\beta E$ , известны уровни пяти факторов  $x_i$  (и расход смолы,  $\Pi$ ), а по ЭС-моделям оценены значения критериев качества материала.

Таким образом, в нелинейных границах областей  $\Omega_{\beta E}$  десяти локальных полей  $\beta E(x)$  полностью определены поля и остальных критериев, для которых легко оцениваются обобщающие показатели [1].

В частности, на рис. 1 показаны средние уровни полей свойств материала в 10 областях  $\Omega_{\beta E}$ . Видно, что при переходе от конструкционных мелкозернистых полимербетонов (поле 10 на рис. 1,  $\beta E > 0.61$ ) до вязкоупругих материалов (поле 1 на рис. 1,  $\beta E < 0.21$ ) пропорционально критерию  $\beta E$  снижается средний уровень прочности (на 24%),  $E_D$  (на 39%) и  $E_{03}$  (на 85%).

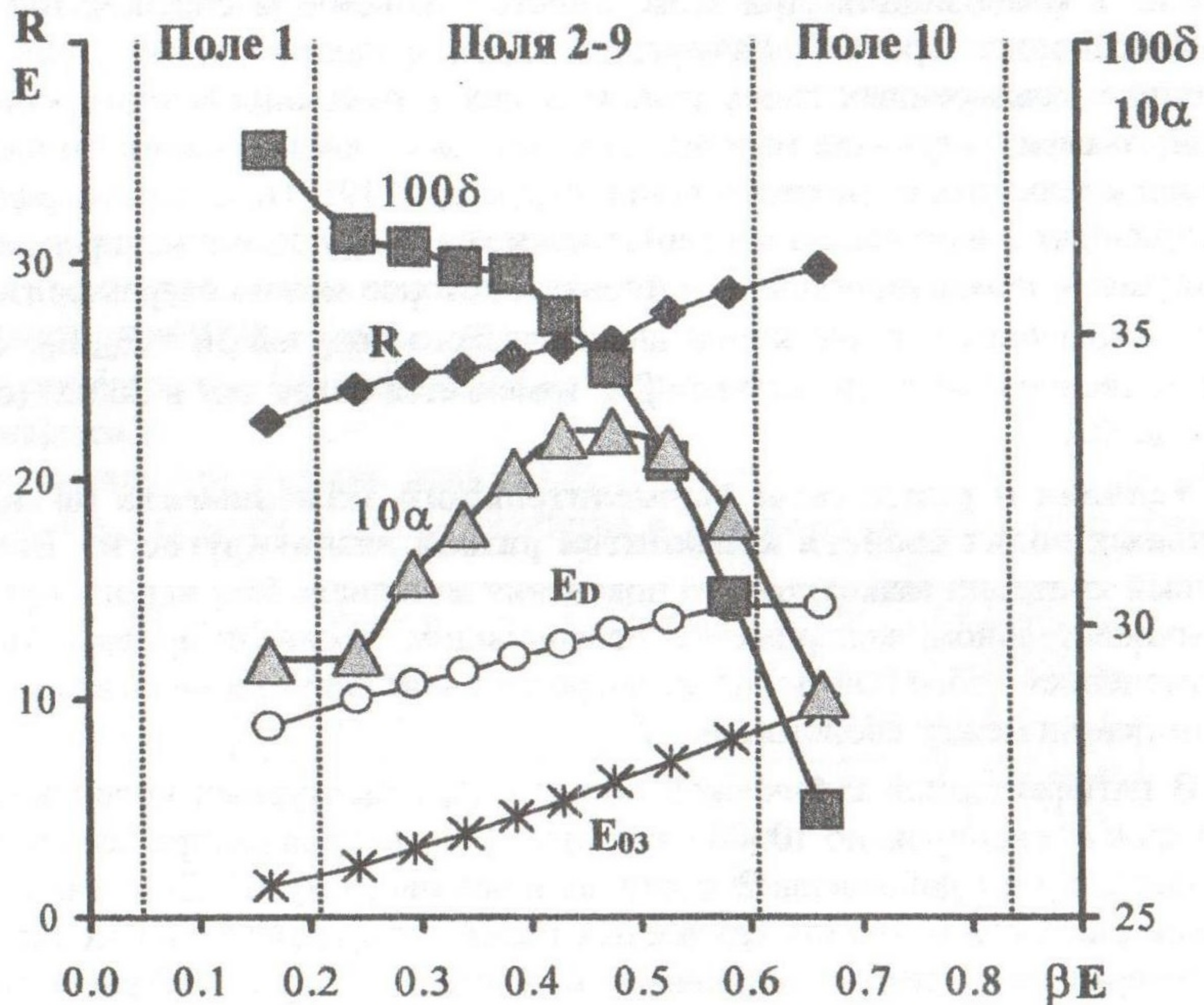


Рис. 1. Средние уровни 10 локальных полей пяти свойств, выделенных из полных рецептурных полей по уровню  $\beta E = E_{03}/E_D$

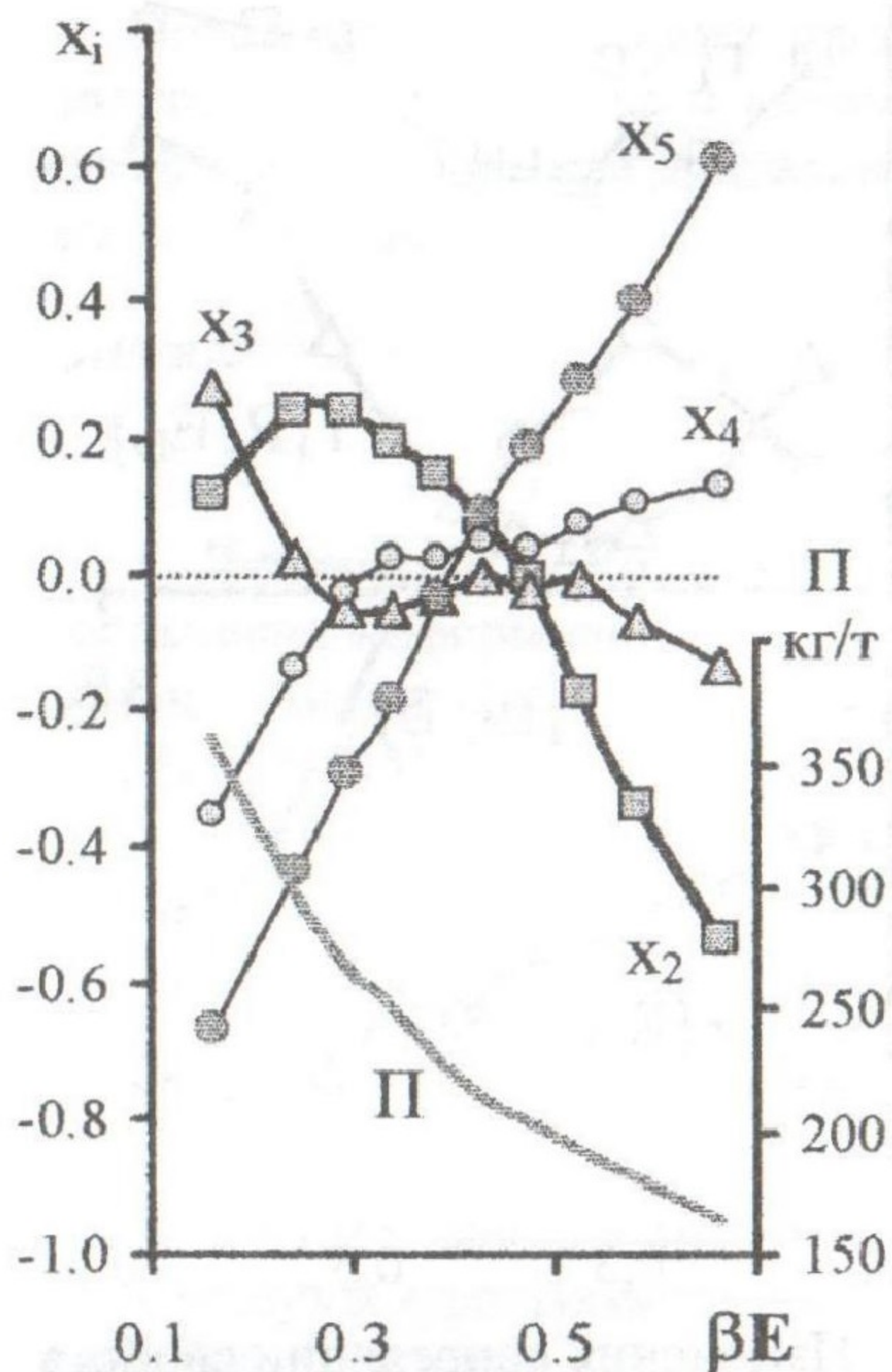


Рис. 2. Средние уровни факторов состава в 10 областях  $\Omega_{\beta E}$

Снижение уровня упругих свойств происходит при уменьшении доли смолы в пленочном состоянии. Рисунок 2 показывает средние уровни дозировок модификаторов и минеральных компонентов при которых обеспечивается то или иное поведение материала, оцениваемое по уровню  $\beta E$ .

Демпфирующие свойства улучшаются при снижении отношения  $E_{03}/E_D$  лишь до 0.4-0.5 (рис. 1). Ниже этой границы  $\beta E$  декремент  $\delta$  практически постоянен, а коэффициент затухания  $\alpha$  уменьшается. Очевидно, именно около этого уровня  $\beta E$  существенно меняется поведение композитов — превалирующая роль переходит от упругих свойств к неупругим. Увеличение количества модифицированной смолы уже не может существенно повлиять на способ-

ность материала к рассеянию энергии колебаний.

В вычислительном эксперименте проанализировано и влияние соотношения  $\beta E$  на степень взаимосвязи между критериями качества композита, которая оценивалась парным коэффициентом корреляции. Этот обобщающий показатель случайных полей двух свойств (поля 2 критериев) рассчитывается для каждой из 10 зон  $\beta E$  по  $N_{\beta E}$  парам генерированных уровней свойств (при выборке в 1000 пар можно не определять точно границы области принятия нуль-гипотезы  $\rho=0$ , считая, что линейная взаимосвязь не обнаруживается, если  $|r| < 0.1$ ).

При значениях  $\beta E > 0.60$  наблюдаются (рис. 3) ожидаемые из теоретических предпосылок корреляционные связи: кроме  $r\{E_D, \alpha\}$ , все оценки коэффициентов корреляции,  $|r| = 0.4-0.8$ , значимы (с очень малым риском).

По мере снижения уровня упругости остается на высоком уровне (0.6-0.8) только корреляция между двумя показателями демпфирую-

щих свойств. Для остальных пар критериев снижение  $\beta E$  существенно отражается на степени их связи. Уровень отрицательной взаимосвязи между призмной прочностью и характеристиками демпфирования при уменьшении  $\beta E$  пропорционально снижается, но остается статистически значимым.

Интересны закономерности изменения взаимосвязи динамического модуля упругости, как с пределом прочности, так и с декрементом затухания.

В диапазоне  $\beta E$  от 0.5 до 0.4 связь между  $\delta$  и  $E_D$  исчезает, а при меньших значениях  $\beta E$  становится положительной. Это указывает на существенное изменение поведения материала в этой зоне  $\beta E$ , на возможный переход в иное вязкоупругое состояние.

Корреляция между  $R$  и  $E_D$  тоже практически исчезает в диапазоне  $0.3 < \beta E < 0.4$ , но снова обнаруживается, когда роль упругих свойств минимальна ( $\beta E < 0.25$ ).

**Заключение.** Различие в поведении композиционных материалов с существенно разной степенью модификации и наполнения матрицы может быть проанализировано за счет разделения полных рецептурных полей свойств на локальные – по уровню «критерия поведения», в частности, отношения модуль деформации к динамическому модулю упругости, использованного при анализе свойств эпоксидного композита. Экспериментально-статистические описания полных полей и метод Монте-Карло позволяют в вычислительном эксперименте выделить локальные поля с рецептурными областями любой конфигурации, получить информацию о связи выбранного критерия поведения с другими свойствами, выявить рецептурные зоны, в которых возможна смена механизмов поведения материала.

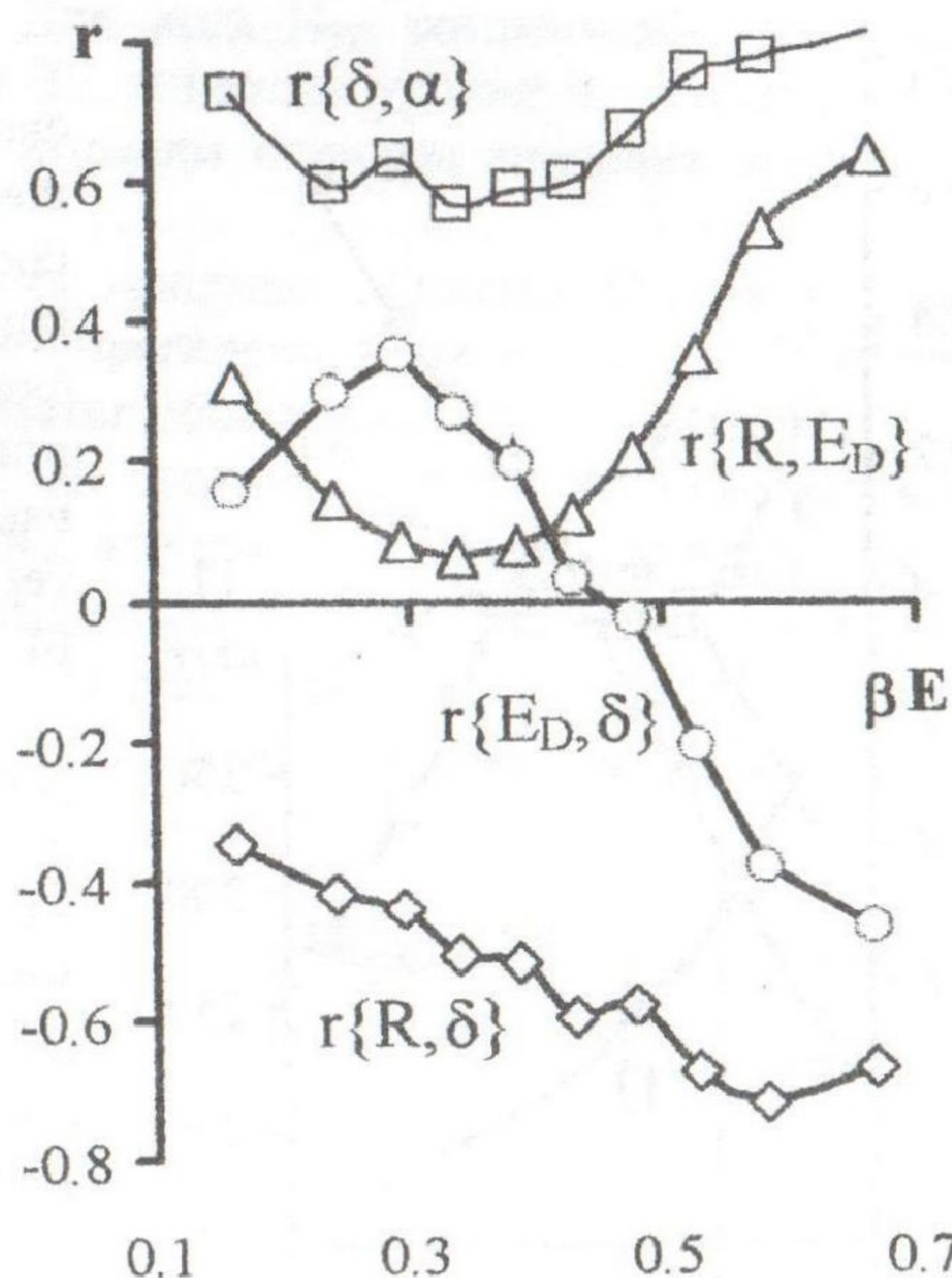


Рис. 3. Изменения корреляции свойств с изменением отношения  $E_{03}/E_D$

Предложенная методика окажется полезной в исследованиях композитов из смесей разной вязкости, с характеристиками структуры и свойствами в широком диапазоне, для работы в средах разной степени агрессивности.

### Литература

1. Ляшенко Т.В. Концепция полей свойств – методическая основа извлечения информации из ЭС-моделей в компьютерном материаловедении // Вісник Одес. ДАБА. – Одеса, Місто майстрів, 2003. – Вип. 12. – С. 171-179.1981. – 263 с.
2. Ляшенко Т.В. Поля свойств строительных материалов (концепция, анализ, оптимизация). Автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.23.05 / ОГАСА. – Одесса, 2003. – 34 с.
3. ЭВМ и оптимизация композиционных материалов/ В.А. Вознесенский, Т.В. Ляшенко, Я.П. Иванов, И.И. Николов. – К.: Будивэльнык, 1989. – 240 с.
4. Оптимизация состава полимербетона для демпфирования динамических нагрузок агропромышленного оборудования / Барахим В.А. Вознесенский В.А., Ляшенко Т.В. и др. // Повышение долговечности конструкций сельскохозяйственных зданий и сооружений: Междун. сб. науч. тр. – Новосибирск. – 1994. – С. 16-20.
5. Ляшенко Т.В. Компьютерные эксперименты для анализа влияния состава композита на корреляцию свойств / Наук. вісник будівництва. – Харьков: ХДТУБА, ХОТВ АБУ. – 1999. – Вип. 7. – С. 83-91.
6. Analysis and Optimisation of the Properties of Dry-Mix Plaster Mortar with TECHNOCEL Fibres / V. Voznesensky, T. Lyashenko, N. Antonyuk, E. Karapuzov, Yu. Spektor, P. Aizman // Proc. 14 Ibausil. – Weimar, 2003. – V. 2. – P. 2-1161-1166.
7. Ляшенко Т.В. Статистические испытания на полях свойств строительных материалов // Зб. наук. пр. Луганського національного аграрного університету. – Луганск: Видавництво ЛНАУ, 2004. – № 40(52). – С. 249-256.
8. Соколова Ю.А., Готлиб Е.М. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве. – М.: Стройиздат. – 1990. – 176 с.
9. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве/ Под ред. В.И. Соломатова. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.