

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

**Факультет «Магистратура»**

О.А. Киселева

**ПОЛИСТРУКТУРНАЯ ТЕОРИЯ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Утверждено Методическим советом ТГТУ  
в качестве методических указаний для студентов магистратуры,  
обучающихся по направлению 270100.68 «Строительство»



Тамбов  
2013

Рецензент

К.т.н., генеральный директор ООО «Экспертсервис» Воронков А.Г.

Полиструктурная теория прочности композиционных материалов: Метод. указ./Сост.: О.А. Киселева, Тамбов: ТГТУ, 2013. – 22 с.

Утверждено Методическим советом ТГТУ  
(протокол № \_\_\_\_ от \_\_\_\_\_)

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ПОНЯТИЕ МИКРО- И МАКРОСТРУКТУРЫ .....	4
ОСНОВНАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ .....	5
СУЩНОСТЬ ПОЛИСТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	5
СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	6
РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	12
ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	14
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	19
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	22

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для расчет и прогнозирования несущей способности строительных материалов и конструкций существуют следующие методы:

1. Феноменологический, предлагающий непосредственное использование известных уравнений теории упругости, ползучести и т.д. для анизотропных тел. При этом считается, что разрушение твёрдых тел является критическим событием, наступающим, когда действующие в материале напряжения достигают некоторой предельной величины.

2. Теории деформирования и разрушения, базирующиеся на структурных представлениях. При этом применяются положения температурно-временной суперпозиции [1, 2].

3. Прогнозирование долговечности по законам кинетики старения. При этом изменение давления набухания непосредственно отражает потерю или образование внутримолекулярных связей в материале. Установлено, что давление набухания изменяется по экспоненциальной зависимости под действием температуры, влаги и коррозионных агентов [3].

4. Прогнозирование прочности строительных композиционных материалов с использованием полиструктурной теории, согласно которой зависимость свойств композитных материалов на уровне микроструктуры может быть представлена в виде функции от степени наполнителя, его дисперсности и интенсивности взаимодействия с вяжущим [4, 5].

Наибольшее распространение получил первый метод, который рассматривает материал как однородное тело. Однако практически все строительные материалы являются композитами, т.е. состоят из двух компонентов и более, и имеют неоднородное строение, что как раз и учитывает полиструктурная теория прочности. Рассмотренные в ней вопросы будут также полезны при проектировании новых строительных материалов оптимальной структуры.

Приведенный в методических указаниях материал учитывает компетентностный подход. Рассмотренный материал направлен на изучение следующей профессиональной компетенции:

– способностью использовать углубленные теоретические и практические знания, часть которых находится на передовом рубеже данной науки (ПК-2).

## ПОНЯТИЕ МИКРО- И МАКРОСТРУКТУРЫ [6]

Для практических целей достаточно понимать структуру композита как двухуровневую систему, включающую микроструктуру, образованную связующим, и макроструктуру, характеризующую композит в целом.

Микроструктура формируется при совмещении вяжущего с наполнителем и добавками; свойства материала на этом уровне зависят от степени на-

полнения, дисперсности и поверхностной активности наполнителя, концентрации и молекулярной массы вяжущего.

В системе, объединенной связующим, имеются, агрегаты, кластеры - группы частиц, склеенных связующим, и индивидуальные неагрегированные частицы. Такое состояние системы при оптимальном насыщении связующим обеспечивает наилучшее сочетание свойств композита. Когда связующим служит полимер, его макромолекулы ориентируются в силовом поле наполнителя, а это в десятки раз повышает прочность связи между частицами.

Формирование макроструктуры композиционных материалов в теоретическом представлении несколько отличается от ранее изложенного. Здесь на передний план выступают объемное соотношение заполнителей и связующих, плотность их контакта, разность или сходство прочностных и деформационных свойств, интенсивность взаимодействия между связующими и заполнителями. Напомним, что под макроструктурой понимаемая система из наполненного связующего и разного рода заполнителей, форма и размеры которых весьма различны.

Наличие заполнителей в наполненном связующем существенно меняет процесс формирования кластерных структур, вносит дополнительные связи, а вместе с ними - деформации и напряжения (усадочные, влажностные, температурные и др.).

## ОСНОВНАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ

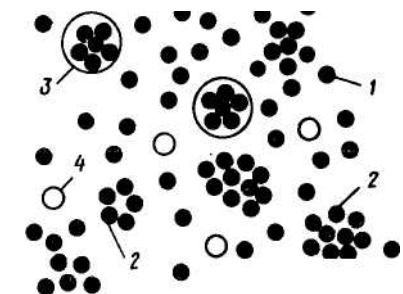
Макроструктура материала – строение, видимое невооруженным глазом.

Микроструктура материала – строение видимое в оптический микроскоп.

Под кластером подразумевается группа частиц наполнителя, разделенных прослойками полимера, находящихся полностью в новой (пленочной) фазе (рис. 1).

Агрегат состоит из частиц, не смоченных полимером и закапсулированных в матрице.

Бифуркация – возникновение ответвлений при образовании линейных кластеров.



**Рис. 1. Модель композита с дисперсным наполнителем**  
1 – отдельные частицы наполнителя;  
2 – кластеры; 3 – агрегаты закапсулированных частиц; 4 – поры.

## **СУЩНОСТЬ ПОЛИСТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) представляют собой искусственные материалы сложной структуры, состоящие из мономатериалов (например, полимеров) и приобретающие комплекс новых свойств, не присущих исходным материалам, но зависящих от полимерного компонента.

Сущность теории, разработанной Соломатовым В.И., в представлении материала полиструктурным, т. е. в выделении в единой структуре многих взаимозависимых структур – от атомного уровня до грубых составных структур цельных строительных элементов – 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 [4, 5].

### **СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ [4]**

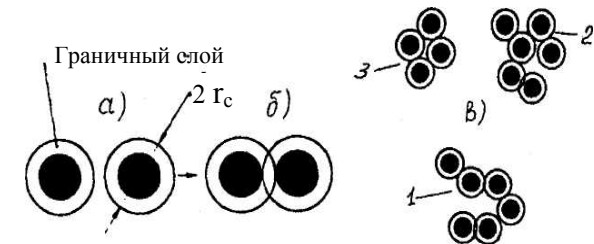
Наполненные и ненаполненные ПКМ содержат структурные блоки, взаимодействующие через поверхности раздела (контакта). Блоки скомпонованы из структурных блоков меньшего размера, которые, в свою очередь, состоят из блоков более низкого структурного уровня («блоки в блоках»). Отношение средних размеров структурных блоков смежных уровней составляет от 3 до 4. Таким образом, непрерывность структуры ПКМ достигается путем сложения дискретных элементов с повышенной плотностью вещества (в центре блоков) и пониженной в периферийных участках – областях раздела. Образование микротрещины наиболее вероятно для областей пониженной плотности.

Структура ПКМ состоит из двух подструктур: микроструктуры, присущей связующим, и макроструктуры, характерной для композита в целом. Микроструктура формируется при совмещении вяжущих веществ и дисперсных наполнителей и характеризуется значительной неоднородностью. При этом свойства композита определяются явлениями, протекающими в контакте между жидкой и твердой фазами, т. е. они зависят от степени наполнения, дисперсности и поверхностной активности наполнителей, концентрации вяжущего и других факторов.

Зерна наполнителей в системе, стремящейся к уменьшению поверхностной энергии, объединяются в кластеры различных размеров, представляющие собой качественно иные включения (псевдофазу), существующие в вяжущем наряду с неагрегированными частицами. Такое состояние системы при оптимальном насыщении обеспечивает упрочнение наполненной структуры. Для таких структур характерно значительное уплотнение вяжущего внутри кла-

стеров и его разуплотнение в периферийных областях. Данный факт оказывает существенное влияние на микромеханику трещинообразования и разрушения.

Кластеры образуются вследствие эффективных соударений и сближений частиц наполнителя в полимерном связующем при смешении, седиментации, а также в результате теплового движения. Схематически образование кластера в дисперсно-наполненных композитах представляется как сближение частиц сначала до касания (рис. 2), а затем до перекрытия (рис. 2) сфер ближней корреляции или граничных слоев с эффективным радиусом ( $r_c$ ), который определяет возможность захвата и включения частиц в кластер. Полному перекрытию сфер корреляции и прямому контакту частиц препятствуют силы отталкивания.



**Рис. 2. Схема образования кластеров:**

- а) сближение структурных частиц; б) перекрытие граничных слоев;  
 в) схемы кластеров;  
 1 – линейный; 2 – разветвленный; 3 – замкнутый.

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».

Частицы начинают группироваться таким образом, чтобы полимер в пространстве между ними полностью переходил в ориентационно-упорядоченное, упрочненное пленочное состояние. Чтобы вызвать самоорганизацию в структуре композита, необходимо вывести ее из термодинамически равновесного состояния, например, за счет подвода тепла до тех пор, пока удаление от равновесия не приведет к микроструктурному разветвлению (бифуркации) и следующей ступени самоупорядоченности. Иногда для самоорганизации достаточно тепла, выделяющегося при твердении термореактивных олигомеров, если степень наполнения сравнительно невелика и масса наполнителя не подавляет экзотермический эффект.

В двухчастичном кластере промежуточный объем фазонного слоя, находящегося между частицами, энергетически скомпенсирован, чему отвечает условие минимума относительной потенциальной энергии частиц при  $h = h_0$  (рис. 3). Поэтому в дальнейшем кластере выгоднее взаимодействовать с фазонными слоями отдельных частиц своими крайними, нескомпенсированными зонами, что приводит к его линейному росту. Увеличение длины линейного кластера происходит до определенных размеров, после чего он становится гидродинамически неустойчивым (рис. 4) и в процессе перемешивания компонентов распадается на несколько малых линейных кластеров 1 или образует кольцеобразный кластер 2. Единичные кольцеобразные кластеры наблюдаются редко. Обычно они сгруппированы между собой и образуют сетчатую структуру, которая наиболее характерна для пленочных композитов. В дальнейшем кольцеобразные кластеры достраиваются в пространственные ячеистые кластеры (рис. 5), представ-

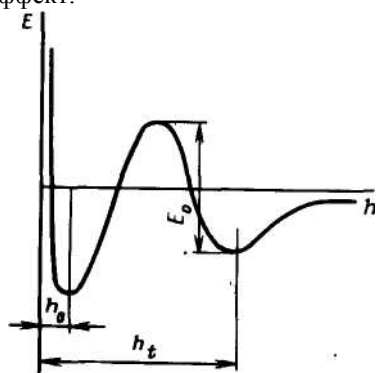


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними.

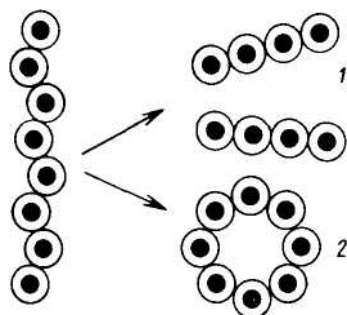
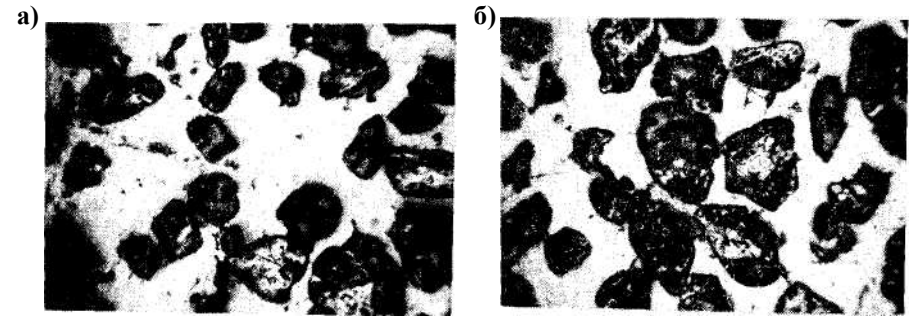


Рис. 4. Преобразования неустойчивого линейного кластера



ляющие собой искаженные сферы, периферийный слой которых состоит из частиц наполнителя, чередующихся с пленочной фазой матрицы, а внутренняя часть свободна от частиц и содержит матрицу в объемном состоянии. На фоне объемной матрицы кластерные образования являются самоорганизующимися элементами структуры.

При ближайшем рассмотрении кластера на уровне составляющих его



**Рис. 5. Микрофоторафии структуры: а)** ячеистый кластер из частиц молотого кварца в эпоксидной матрице (X200), **б)** клубковый кластер из частиц молотого кварца и ЭПОКСИДНОЙ матрице (X200)

частиц видно, что отдельные частицы (при перемещении кластера как структурной единицы) не остаются в строго фиксированных положениях, но перемещаются одна относительно другой в пределах равновесного расстояния  $h_0$ , обусловленного пленочной структурой полимерной матрицы. При этом вследствие того, что частицы при  $h = h_0$  находятся в потенциальной «яме», потребуется определенная дополнительная работа для того, чтобы разъединить их на расстояния, превышающие  $h_0$ , и разрушить кластер или его сжать и разрушить устойчивую пленку матрицы. Поэтому кластерные структуры отличаются повышенной прочностью в сравнении с «идеальной» структурой ПКМ. При перемещении кластера в исходной смеси как структурной единицы отдельные составляющие его частицы наполнителя имеют возможность «перекатываться» одна относительно другой, не теряя внутрикластерного взаиморасстояния  $h_0$ . Оптимальный средний диаметр частиц наполнителя превышает толщину оптимальной пленки полимера  $h_0$  приблизительно в 7 раз. Средняя толщина пленки составляет  $h_0 = 1,4$  мкм. Следовательно, оптимальный размер частиц наполнителя равен  $d_0 \approx 10$  мкм, а минимальный размер  $d_{\min} \approx 1$  мкм.

При структурировании ПКМ в результате флуктуации плотности и температуры в объеме исходной смеси вследствие кластерообразования возникают локальные сравнительно протяженные объемы квазитвердотельной фазы композита с выраженной кристаллическостью (субкластеры). В состав субкластера входят единичные кластеры. Такой кластер в среднем включает 60 и бо-

лее частиц наполнителя и достигает приблизительно 0,6 мм. Поле внутренних напряжений в объеме единичного субкластера отличается сравнительной однородностью, определяемой толщиной прослоек матричной среды.

Итак, в вяжущем 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. Следовательно, первичные элементы структуры представляют собой частицы с минимальным модулем поверхности и плотным центральным ядром. Однако непрерывность структуры твердых вяжущих обеспечивается построением из блоков-многогранников, приближающихся по форме к оптимальным сферам. В этом плане 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. При оптимальных размерах зерен происходит взаимопроникание и сращивание кластеров вяжущего и наполнителя, перколяция и образование бесконечных кластеров с неаддитивным упрочнением структуры.

С повышением содержания наполнителей матрица начинает переходить постепенно из объемного состояния в плёночное и в конце первичной бифуркации этот процесс завершается. При дальнейшем наполнении в объеме композиции всё больше развивается вторичная бифуркация: плёночная матрица становится прерывистой и переходит в тонкие островки на участках поверхности наполнителя. В результате прочность композита снижается. Однако необходимо учитывать, что чем больше поверхность частиц наполнителя, тем меньше вероятность изменения свойств матрицы и снижения прочности. Если вместо дисперсного наполнителя вводится волокнистый, то большое значение будут иметь значение когезионной прочности, поверхностная активность по отношению к связующему и шероховатость поверхности.

При измельчении наполнителя происходит механическая активация, возникновение новых поверхностей, имеющих активные реакционноспособные центры. При формировании структуры композиций адсорбция полимера происходит преимущественно на активных участках поверхности наполнителя. Эти участки служат как центрами кристаллизации (ориентации) полимеров, так и источниками силовых полей, способных трансформировать структуры граничного слоя (изменять или совсем разрушать ее надмолекулярные формы) [7].

Для взаимодействия матрицы с наполнителем характерна радиально-сферическая ориентация её структурных единиц у поверхности наполнителя, распространяющаяся на малые расстояния послойно (рис. 6). Толщина адсорбированного слоя 1-10 нм, ориентированного - до 0,7 мкм. Переход уплотнённой структуры граничного слоя к объемному состоянию матрицы осуществ-

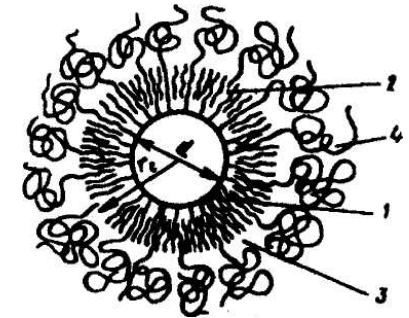
ляется через рыхлый дефектный слой, который является наиболее слабым и разрушается в первую очередь. И наоборот: между двумя частицами на расстоянии толщины граничного слоя формируется наиболее прочная часть матрицы (в плёночной форме). Переход матрицы из объемного состояния в граничный слой можно рассматривать как фазовый переход первого рода. Подтверждением служит выделение теплоты смачивания в процессе формирования граничного слоя.

Фазовый переход матрицы из объемного состояния в пленочное по всему объему композита происходит при определенном оптимальном содержании наполнителя. Только в результате образования протяженной (а не островной) пленочной структуры матрицы композит начинает проявлять неаддитивные свойства (синергетический эффект): монотонное возрастание прочности, снижение проницаемости, уменьшение коэффициента теплового расширения и т.п.

Формирование макроструктуры ПКМ определяется иными факторами: объемными долями полимерных связующих и наполнителей и упаковкой последних, соотношением их прочностных и деформационных свойств, а также интенсивностью взаимодействия между связующим и наполнителями.

Наличие наполнителей в наполненном связующем существенно меняет процесс формирования кластерных структур, вносит дополнительные связи, а вместе с ними — деформации и напряжения (усадочные, влажностные, температурные и др.) От формы, размеров и природы наполнителей зависят степень стеснения усадки, величина внутренних напряжений и интенсивность адгезионного взаимодействия.

Из-за разной удаленности точек, лежащих на поверхности наполнителя, в граничном слое связующего возникает градиент усадочных деформаций, разный по величине и по направлению. Внутри структуры композита образуются зоны усадки, объем и форма которых зависят от соотношения прочности и адгезионной активности связующего, фракционного состава наполнителей и плотности их упаковки. Зоны усадки расчленяют структуру композита конгломерата на отдельные блоки близких размеров, взаимодействующие через



**Рис. 6. Схема граничного слоя у поверхности частиц наполнителя:**  
 1 – адсорбированный микрослой полимерной матрицы; 2 – ориентированный слой; 3 – переходный слой; 4 – объемная фаза матрицы; d – размер частицы наполнителя;  $r_c$  – радиус ближней корреляции

поверхности раздела и объединяющиеся в более крупные блоки следующего структурного уровня.

В формировании свойств композита важную роль играет граничный слой, образуемый вокруг частиц наполнителя. Он представляет упорядоченную под влиянием силового поля структуру, настолько отличающуюся от структуры матрицы в массиве, что ее можно рассматривать как фазовый переход. С удалением от поверхности частицы действие силового поля на матрицу ослабевает.

#### **РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ [4]**

В общем случае прочность ПКМ определяется ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярного взаимодействия и силами главных химических валентностей полимерной матрицы. Когда макромолекулы матрицы не ориентированы (малонаполненные композиты), связи расположены под большими углами к направлению приложенной нагрузки. В такой ситуации макромолекулы обладают достаточной гибкостью. Вследствие подвижности и разной длины молекулярных цепочек в направлении действия нагрузки разрушение ПКМ в большей мере осуществляется за счет отделения звеньев и сегментов макромолекул при их относительном проскальзывании, нарушающем главным образом слабые ван-дер-ваальсовы связи.

В случае, когда наполнитель повышает прочность ПКМ, увеличивается как число сшивок в пространственной сетке полимерной матрицы, так и число поперечных сшивок в структуре композита, связывающих соседние частицы наполнителя с помощью макромолекул матрицы. Разрушение такой трехмерной жесткой структуры происходит преимущественно за счет разрыва связей главной химической валентности.

В ненагруженном материале видимых разрушений не наблюдается. Это объясняется тем, что наравне с процессами термофлуктуационного разрушения происходят идентичные по природе, но обратные процессы рекомбинации ранее нарушенных связей. Вероятности этих процессов равны, поскольку отсутствуют силовые условия, способные изменить скорость протекания какого-либо из процессов в ту или иную сторону.

При разрушении образующаяся сетка линейных трещин, разбивающих плоскую поверхность композита на многоугольники, число сторон которых находится в интервале от 4 до 6 (преимущественно образуются либо прямоугольники, либо шестиугольники). Трещины располагаются под углом 90 или 120° одна относительно другой. Первопричиной деформационных процессов и процессов трещинообразования является энергетическая неустойчивость структуры ПКМ, обусловленная полями перенапряжений.

Вследствие того, что частицы усиливающего наполнителя имеют высокую когезионную прочность, разрушение ПКМ происходит либо когезионным путем (по полимерной матрице), либо имеет сложный адгезионно-

когезионный характер. В последнем случае, который реализуется при невысокой адгезии, поверхность разрушения проходит через матрицу и дефектные зоны, расположенные на периферии граничных слоев полимера и охватывающие поверхность отдельных частиц наполнителя. Рассмотрим разрушение ПКМ более подробно.

Усадочные деформации структурных блоков вызывают деформации и напряжения растяжения на поверхностях раздела. Это нарушает сплошность матрицы и приводит к появлению зародышевых трещин. Такие трещины опасны для структур более низкого масштабного уровня. При этом зарождение трещин происходит по межкластерным поверхностям, поскольку разрыв сплошности энергетически выгоден и более вероятен по ослабленным местам структуры. В структуре твердеющего ПКМ рост трещины происходит не непрерывно, а дискретно по мере накопления деформаций до достижения критических значений и разрыва межчастичных и межкластерных связей. Сохраняя общее направление движения, обусловленное градиентом усадочных деформаций на берегах, трещина продвигается по межкластерным поверхностям раздела.

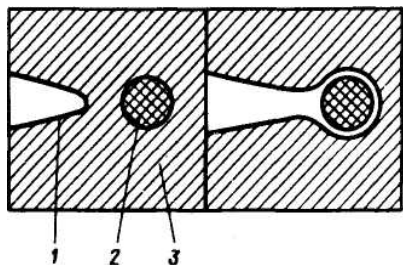
ПКМ, как и другие конструкционные материалы, разрушаются вследствие развития начальных дефектов. В связи с этим необходимо отметить, что сам факт наполнения приводит к возникновению в композите различных технологических дефектов, к которым относятся трещины и поры, образующиеся в процессе изготовления [8]. Указанные дефекты возникают в результате побочного действия вводимого в полимер наполнителя, способствующего концентрации напряжений и тем самым служащие потенциальными источниками зарождения деструкции.

Распределение начальных трещин в объеме ПКМ и геометрия их развития зависят от соотношения прочностей и коэффициентов термического расширения матрицы и наполнителя. При этом возникают либо полусферические трещины вокруг частиц наполнителя, переходящие впоследствии в матрицу, либо трещины, проходящие сквозь частицы и матрицу; последние наиболее опасны при эксплуатации изделий.

Однако частицы наполнителя играют роль не только инициаторов трещин в композите. При малых скоростях роста уже имеющихся начальных трещин и подводимой к ПКМ энергии разрушения отдельные частицы способны тормозить и останавливать их рост. Встречаясь с частицей, такие трещины разрывают адгезионные связи по поверхности контакта частицы с матрицей (рис. 6). Тем самым вершина трещины притупляется, и происходит перераспределение локальных напряжений в области матрицы, граничащей с поверхностью раздела. В результате упругая энергия в вершине трещины понижается, и она прекращает свое развитие.

Источниками разрушения часто являются группы несмоченных полимером частиц наполнителя (агрегаты), образующиеся в результате формирова-

ния композита. Дисперсные частицы жесткой фазы ПКМ увеличивают остаточные напряжения вследствие различия в термическом расширении наполнителя и матрицы. При охлаждении композита ниже температуры стеклования полимерного связующего возникают остаточные термические напряжения как в матрице, прилегающей к поверхности частиц, так и внутри самих частиц. Места с максимальными напряжениями расположены не на поверхности раздела фаз наполнитель — матрица, а на некотором расстоянии от нее.



**Рис. 7. Модель торможения трещины (1) с частицей наполнителя (2), имеющей плохую адгезионную связь с полимерной матрицей (3).**

трещина встречается с мощными полями сжимающих напряжений. Отсюда следует, что в ячеистых кластерах возникают значительные радиальные сжимающие напряжения, способствующие торможению трещин.

На границе раздела технологических субкластеров кристалличность композита снижается, проявляется рыхлость матрицы, повышается ее пористость. Поэтому границы раздела субкластеров являются потенциальными местами зарождения и распространения трещин. Технологические субкластеры весьма мелкие и неспособны в отдельности существенно исказить поля напряжений, поэтому мозаика трещин при разрушении не обвивает каждый субкластер в отдельности, а охватывает их группы — блоки (границы субкластеров и блоков совпадают). В конкретных условиях нагружения поле напряжений внутри блока однородно, и трещинам энергетически невыгодно дробить его на более мелкие участки.



**Рис. 7. Ветвление трещины в ячеистом кластере эпоксидного композита, наполненного молотым кварцем (X200)**

## ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ [4, 5]

Прочность экстремально зависит от содержания наполнителя, его дисперсности, количества отвердителя, ПАВ и различных модифицирующих добавок, а также степени полимеризации. Частные выражения для степени наполнения и дисперсности, конкретизирующие общую зависимость, имеют вид параболической и экспоненциальной функций. Экстремальный характер зависимости свойства — степень наполнения получил физическое объяснение и соответствующее математическое описание. При этом произведена переоценка известных представлений об оптимальных структурах наполненных композитов как средах с равномерно распределенным дисперсным наполнителем, частицы которого покрыты тонкими ориентированными пленками. Такая структура имеет два недостатка:

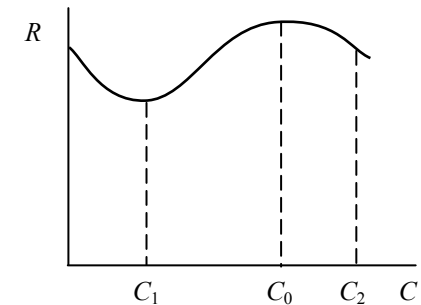
- 1 – недостижимость строго равномерного распределения частиц;
- 2 – недостаточность такого состояния для упрочнения структуры.

При эксплуатации экстремальность проявляется в зависимости от температуры, продолжительности старения, действия агрессивных сред, циклической тренировки.

Зависимости  $R=f(c)$  для микрокомпозитов универсальны, что подтверждено экспериментально. Наблюдаемое при малом наполнении снижение прочности сменяется затем, в зоне метастабильных состояний, резким повышением прочностных показателей, достигая максимума при оптимальной степени наполнения (рис. 8).

Для некоторых ПКМ прочность преимущественно определяется прочностью полимерной матрицы. Полиэфирные, эпоксидные, фенольные и другие термореактивные смолы, наиболее часто используемые в качестве матричных материалов для ПКМ, представляют собой густосетчатые, пространственно-сшитые двухфазные вещества. Введение в них жестких дисперсных частиц наполнителя приводит чаще всего к снижению разрушающих напряжений при изгибе и растяжении и повышению модуля упругости, предела текучести и прочности при сжатии и сдвиге.

Повышение объемного содержания наполнителя приводит к кардинальным изменениям как реологических свойств неотвержденной полимерной



**Рис. 8. Общая зависимость прочности композиционных строительных материалов от степени наполнения**  
 $c_1$ — $c_2$ — зона метастабильных состояний;  $c_0$  — оптимальная по прочности степень наполнения.

смеси, так и прочностных характеристик готовых композитных изделий. Если заведомо известно, что малонаполненные композиты обладают лучшими реологическими свойствами, то этого нельзя сказать об их прочностных показателях.

При малой концентрации наполнителя в ПКМ граничные слои удаленных друг от друга частиц наполнителя не представляют собой топологически выделенной в объеме композита самостоятельной фазы, способной оказывать влияние на его свойства. Здесь граничный слой у поверхности индивидуальной частицы наполнителя выступает лишь в качестве элементарной квазичастицы новой фазы полимера – фэйзона полимерной матрицы. С повышением степени наполнения отдельные частицы в ПКМ сближаются, и их граничные слои начинают взаимодействовать между собой, образуя в зазорах между частицами пленочную структуру матрицы. Ввиду того, что фэйзонные слои полимера обладают ориентационно-упорядоченной структурированностью и повышенной кристалличностью, пленка отличается усиленной прочностью по сравнению со структурой объемной матрицы. По-видимому, в этом и скрыт механизм упрочнения композитов.

При определенном содержании наполнителя осуществляется фазовый переход матрицы из объемного состояния в пленочное, затрагивающий весь объем композита. Если и далее продолжать наполнение, то происходит уменьшение толщины пленки. При этом вследствие реализации стерических эффектов ее структурная организованность снижается. Когда размер пленки достигает критического, она становится термодинамически неустойчивой и распадается на отдельные островки, что сопровождается возникновением большого числа пор, способствующих резкому снижению прочности композита.

С увеличением характеристики поверхностной активности наполнителя ( $\nu$ ) для прочности при изгибе по сравнению с прочностью при сжатии характерен спад. Это можно объяснить следующим образом. Вследствие различия в термическом расширении материалов наполнителя и матрицы при формировании структуры ПКМ и в результате дальнейшей термической обработки у поверхности частиц наполнителя возникают остаточные окружные растягивающие напряжения. Их рост при сжатии ПКМ ограничен в силу того, что часть внешней нагрузки воспринимается жесткими частицами наполнителя. При этом распределение нагрузки между наполнителем и матрицей происходит таким образом, что общая прочность композита возрастает по сравнению с прочностью ненаполненного полимера. Изгиб, как известно, более чувствителен к концентрациям напряжений, что является одним из главных факторов общего снижения прочности ПКМ при увеличении степени наполнения. В этом случае наибольшая часть внешней нагрузки воспринимается матрицей, а начальные разрывы в процессе разрушения ПКМ при изгибе происходят у растянутой зоны частиц наполнителя, где приложенное напряжение складывается с остаточными растягивающими напряжениями технологического ха-



рактера. Отсюда следует, что конструкции из дисперсно-наполненных ПКМ целесообразнее эксплуатировать в условиях сжимающих нагрузок.

Для малонаполненных ПКМ усиливающее действие наполнителей при ударе и растяжении, как правило, проявляется при их объемной доле  $v = 0,1-0,2$ . С ростом  $v$  в композите возникает бесконечный кластер из цепочек частиц наполнителя, связанных через пленочные прослойки матрицы и образующих рыхлый каркас с координационным числом 2, напоминающим пространственную сеть. Такой каркас при растяжении деформируется, а его ячейки искажаются и вытягиваются по направлению приложенной нагрузки. Ввиду того, что прочность пленочных прослоек матрицы в цепочках выше прочности объемной матрицы, каркас способствует упрочнению ПКМ при растяжении, но не мешает протеканию деформационных сдвиговых процессов, рассеивающих энергию разрушения. При дальнейшем увеличении  $v$  каркас преобразуется в пространственную решеточную структуру. Последняя повышает жесткость, снижает эффективность рассеивания энергии разрушения и поэтому является нежелательной в условиях растяжения ПКМ.

Зависимость прочности ПКМ от статического модуля упругости  $E_s$  для различных значений  $v$  показывает, что хотя  $E_s$  с увеличением содержания наполнителя монотонно нарастает, прочность при этом претерпевает экстремальное изменение от возрастания к спаду.

Итак, по механическим свойствам композиты с дисперсными наполнителями можно разделить на две группы. К первой относятся малонаполненные ( $v = 0-0,3$ ) композиты, обладающие высокой деформативностью и ударной вязкостью, но низкой статической прочностью. Ко второй группе принадлежат высоконаполненные ( $v = 0,3-0,7$ ) конструкционные ПКМ, обладающие высокими значениями модуля упругости, прочностью при сжатии и жесткостью. Однако такие композиты весьма хрупки, они имеют малую предельную деформацию разрушения и низкие показатели вязкости разрушения.

На прочность композитов оказывает значительное влияние дисперсность наполнителя. В ряде случаев для повышения прочности ПКМ дисперсность имеет большее значение, чем химическая природа наполнителя или модификация его поверхности. Если прочность композита снижается под влиянием наполнителя, то зачастую это снижение удастся уменьшить или полностью компенсировать повышением дисперсности. При взаимодействии трещины с частицами, соизмеряемыми со структурными единицами матрицы, они способны создавать протяженные зоны влияния в матрице и тем самым искривлять и увеличивать длину трещины.

Однако чрезмерно высокая дисперсность наполнителя нежелательна также потому, что при этом повышается его склонность к агрегированию в сухом виде. Малые зазоры между частицами препятствуют затеканию полимерного связующего внутрь агрегатов. В результате при полимеризации про-

исходит закапсулирование агрегатов частиц наполнителя в полимерной матрице, что приводит к понижению механических свойств ПКМ.

Исследования показали недостаточность оценки дисперсности наполнителей лишь по величине удельной поверхности и необходимость учета при этом их гранулометрического состава. При одной и той же удельной поверхности изменением сочетания фракций наполнителя можно изменять показатели прочности композита до 30-40%. Таким образом, стремление армировать материалы одноразмерными элементами противоречит полиструктурной теории.

Основной величиной, оказывающей непосредственное влияние на прочность ПКМ при изменении дисперсности, является доля удельной поверхности наполнителя ( $S$ ), приходящаяся на одну его частицу. Она одновременно является площадью пленочной матрицы и характеризует общую энергию адгезионного взаимодействия. Тогда по соизмеримости значения  $h$  (размер наполнителя) с длиной макромолекул полимера можно судить о состоянии когезионной прочности матрицы. Когезионная прочность частиц усиливающего наполнителя практически не влияет на прочность ПКМ, поскольку она значительно превышает прочность матрицы.

Напряжения ПКМ, наполнитель которых имеет удельную поверхность, равную и ниже оптимальной, описываются следующей формулой [9],

$$\sigma = \sigma_{\infty} C \exp(s_u P / kT)$$

где  $P = w_s v_{\text{mol}} \rho_f / 3$  — постоянная для определенного ПКМ.

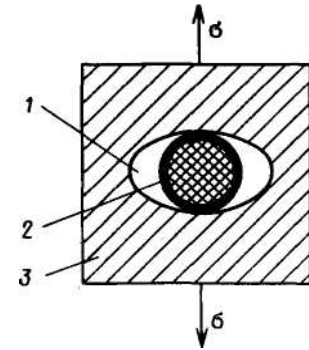
Влияние степени наполнения ( $c$ ) и дисперсности ( $s$ ) недостаточно рассматривать изолированно. Следует говорить о величине общей поверхности раздела, точнее, контакта фаз наполнитель — вязущее в единице объема связующего. Эта поверхность характеризуется параметром, пропорциональным произведению  $cs$ . Например, для оптимальных по прочности составов фурановых композитов взаимовлияние степени наполнения — дисперсность оказалось линейным.

Умножение величины  $cs$  на характеристику поверхностной активности наполнителя  $v$  дает параметр, интегрально определяющий интенсивность энергетического взаимодействия в контактной зоне (в единице объема). Установление зависимости свойств композитов от такого параметра в виде обобщенных функций  $R = f(csv)$  представляет первоочередную задачу композиционного материаловедения. В таких функциях влияние гранулометрического состава наполнителей и формы их зерен, концентрации вязущего, фактора кластерообразования и перколяции, технологических режимов может учитываться ситуационными коэффициентами или функциями, что дает возможность надежной оптимизации составов.

Увеличение прочности в значительной мере зависит от степени контакта частиц наполнителя с полимерной матрицей. Такой контакт можно увеличивать или, наоборот, ограничивать за счет различных примесей и присадок

смачивающих поверхностно-активных веществ (ПАВ), определенной формы частиц, физической адсорбции и хемосорбции. Хорошая адгезия между частицами наполнителя и матрицей делокализует концентрацию напряжений, удлиняет путь трещин и сдерживает их распространение.

Если частицы наполнителя имеют плохую связь с полимерной матрицей, то при небольших значениях приложенного напряжения они воспринимают и передают внешнюю нагрузку. После того, как усилие превысит остаточные сжимающие напряжения, поверхность матрицы, расположенная по нормали к приложенной нагрузке, отделяется от поверхности наполнителя, и возникают так называемые псевдопоры (рис. 9.). Образование большого количества псевдопор приводит к резкому снижению модуля упругости и прочности композита.



**Рис. 9. Образование псевдопор (1) у поверхности частицы наполнителя (2), имеющей плохую адгезионную ее связь с полимерной матрицей (3).**

Для увеличения прочности композита необходима эффективная передача внешнего усилия на все частицы наполнителя через границу раздела фаз. Этому способствуют увеличение контакта между наполнителем и матрицей, хорошее смачивание поверхности наполнителя полимером и образование на поверхности наполнителя слоев полимера, способных значительно деформироваться без разрушения. В общем виде зависимость прочности ПКМ от концентрации в нем ПАВ имеет четко выраженный экстремальный характер.

П. А. Ребиндер объяснил это следующим образом. Присутствие малых количеств ПАВ способствует увеличению числа частиц наполнителя, свободно участвующих в образовании коагуляционных сетчатых структур, вследствие избирательно-адсорбционного модифицирования, охватывающего часть поверхности наполнителя. Это приводит к росту прочности. При большой концентрации ПАВ наблюдается адсорбционное насыщение слоя ПАВ на всей поверхности наполнителя. При этом происходит блокирование частиц наполнителя слоями ПАВ и разрушение коагуляционной структуры, а следовательно, и понижение прочности композита в целом. Суммарный эффект упрочнения дает экстремальную зависимость прочности от концентрации ПАВ, наблюдаемую на практике.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИСТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ [4]

Положения полиструктурной теории позволяют получить новый подход для подбора рациональной технологии изготовления изделий из композитных строительных материалов (КСМ). Из полиструктурной теории прямо следует необходимость раздельной технологии приготовления смесей, что позволит одновременно использовать антагоничные модификаторы и ПАВ (гидрофильных и гидрофобных, не смешивающихся или не реагирующих друг с другом), а также вести процесс в разных температурных режимах.

Развитие полиструктурной теории привело к созданию каркасных ПКМ. Технология заключается в предварительном изготовлении каркасов из крупнопористых смесей с последующим заполнением пустот в отвердевшем каркасе мелкозернистой матрицей. Причем каркас и матрица могут быть сформированы на различных связующих. Это дает возможность получать композиты с заранее заданным комплексом свойств, содержащие различные и даже несовместимые между собой вяжущие.

По каркасной технологии гранулы заполнителя предварительно обрабатывают наполненным или ненаполненным вяжущим и укладывают в форму будущего изделия. В результате твердения формируется каркас из крупнопористого бетона по очертаниям изделия. В качестве вяжущих при изготовлении каркасов используются термореактивные смолы, полимербетонные материалы, полимерцементы, дисперсии полимеров и латексы. Эффективно использование вяжущих термопластичного действия, позволяющее значительно сократить длительность технологического процесса.

Пустоты каркаса заполняют полимерным или иным связующим с применением вибрирования, давления или вакуумирования. При этом реологические и другие свойства связующих мелкозернистых смесей регулируются введением пластификаторов, ПАВ, разжижителей или путем нагрева.

Получены каркасные композиты на цементных, полимерных, битумных, металлических, серных и других связующих.

Полиструктурная теория первоначально была сформирована и экспериментально проверена на примере полимербетонов. Однако теория универсальна и применима к технологии неорганических композитов, прежде всего обычного бетона. Внедрение полиструктурного подхода означает коренную перестройку традиционных технологий, переход от экстенсивной технологии к созданию интенсивной технологии бетонов.

Полиструктурная теория предполагает оптимальное наполнение связующих, а цементный камень в бетонах, как это ни парадоксально, не наполнен в обычном понимании, поскольку содержание негидратировавшихся остатков цементных зерен в микроструктуре случайно, неконтролируемо и недостаточно для оптимального наполнения. Добавление кварцевых, известняковых, доломитовых, базальтовых и иных наполнителей требуемой дисперсности и активности, т. е. получение наполненных бетонов, позволяет эко-

номить до 50 и более процентов цемента без ущерба для механических свойств изделий. При этом повышаются его стойкость и других эксплуатационные свойства.

Заслуживает внимания установление истинной роли шлака, золы и активных минеральных добавок в шлакопортландцементах, цементно-зольных вяжущих, пуццолановых портландцементах. С позиций полиструктурной теории роль этих включений нуждается в переоценке. Шлаки, золы и пуццолановые добавки выступают, прежде всего, как активные наполнители, и назначение их количества и дисперсности должны производиться на принципах полиструктурной теории. Так, изменение дисперсности этих наполнителей с учетом дисперсности цемента значительно увеличивает допустимое содержание минеральных добавок по сравнению с применяемыми сейчас цементами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / Регель, В.Р., Слуцкер, А.И., Томашевский, Э.Е. – М., 1979. – 560 с.
2. Богословский, В.Н. О возможности прогноза долговечности строительных материалов и конструкций на основе кинетического подхода / Богословский, В.Н., Райтман, В.М., Парфентьева, Н.А. // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 1982. – № 9. – С. 62-68.
3. Хрулев, В.М. Новые концепции в теории и технологии композиционных древесно-полимерных материалов. / Хрулев, В.М., Машкин, Н.А. // ИВУЗ: Строительство. – Новосибирск, 1999. – № 7. – С61-64.
4. Соломатов, В.И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов. / Соломатов, В.И. // ИВУЗ: Строительство. – Новосибирск, 1985. – №8. – С 58-64.
5. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Соломатов, В.И., Бобрышев, А.И., Химмлер, К.Г. – М.: Стройиздат, 1988. – 308 с.
6. Хрулев, В.М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства / Хрулев, В.М. // Учеб. пособие. – Уфа: ТАУ, 2001. – 168 с.
7. Хрулев, В.М. Полимерсиликатные композиции в строительстве / Хрулев, В.М. // Научный обзор. – УФА:ТАУ. – 2002. – 76 с.
8. Соломатов, В.И. Статистические закономерности разброса значений долговечности и необратимость разрушения полимерных композитов. / Соломатов, В.И., Бобрышев, А.И., Прошин, А.П.// ИВУЗ: Строительство. Новосибирск, 1983. – №2. – С 20-25.
9. Хрулев, В.М. Новые концепции в теории и технологии композиционных древесно-полимерных материалов / Хрулев, В.М., Машкин, Н.А. // Известия вузов. Строительство. – Новосибирск, 1999. – № 7. – С. 61-64.