

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ / CONSTRUCTION MATERIALS

DOI: <https://doi.org/10.18454/mca.2020.17.4>

**МАТЕМАТИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛОВ КАЧЕСТВА
КИНЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Бормотов А.Н.*

ORCID: 0000-0001-7069-6603

Пензенский государственный технологический университет, Пенза, Россия

* Корреспондирующий автор (aleks21618@yandex.ru)

Аннотация

Предложен математический метод синтеза полимерных композиционных материалов повышенной плотности при помощи функционалов качества кинетических (переходных) процессов. Обоснована целесообразность рассмотрения кинетических (переходных) процессов как необходимого и достаточного признака формирования структуры термореактивного вяжущего. Рассмотрены процессы, протекающие на границе раздела гетерогенных фаз при формировании макроструктуры композита и появление качественных свойств при сохранении химической индивидуальности каждого компонента, учитываемые в предложенном функционале качества.

Ключевые слова: композиционные материалы, математическое моделирование, многокритериальный синтез, оптимизация свойств.

**MATHEMATICAL METHOD OF SYNTHESIS OF COMPOSITES BASED ON QUALITY FUNCTIONALS OF
KINETIC PROCESSES**

Bormotov A.N.*

ORCID: 0000-0001-7069-6603

Penza State Technological University, Penza, Russia

* Corresponding author (aleks21618@yandex.ru)

Abstract

A mathematical method is proposed for the synthesis of polymer composite materials of increased density using the quality functionals of kinetic (transition) processes. The expediency of considering kinetic (transition) processes as a necessary and sufficient sign of the formation of a thermosetting binder structure is substantiated. The processes occurring at the interface of heterogeneous phases during the formation of the macrostructure of the composite and the appearance of qualitatively new properties while maintaining the chemical identity of each component are taken into account in the proposed quality functional.

Keywords: composite materials, mathematical modeling, multicriteria synthesis, optimization of properties.

За последние годы полимербетоны и полимеррастворы широко внедряются в строительную практику. Они, в частности, используются для защиты от коррозии строительных конструкций (мастики, замазки, клеи, полимербетоны, полимеррастворы).

Значительный интерес представляют полиэфирные полимербетоны. Это связано с тем, что ненасыщенные полиэфирные отверждаются не только при повышенных, но и при комнатных температурах без выделения каких-либо побочных продуктов. Ненасыщенные полиэфирные смолы благодаря низкой исходной вязкости легко перерабатываются при невысоких давлениях и температурах. Полиэфирные смолы могут совмещаться с наполнителями различной основности. С помощью пигментов можно придать любую окраску готовой продукции [1].

Полимербетоны и полимеррастворы на основе ненасыщенных полиэфирных смол применяются для устройства монолитных наливных полов и всевозможных защитных покрытий. Отечественной промышленностью выпускается целый ряд ненасыщенных полиэфирных смол. Однако большинство полиэфирных смол отечественных и зарубежных марок без модифицирования нельзя использовать для устройства монолитных полов и защиты технологических емкостей от агрессивных воздействий. Это связано с их высокой усадкой при значительном модуле упругости, что приводит к растрескиванию тонких покрытий на основе таких смол и к отслаиванию толстых. Широкому внедрению полиэфирных смол в строительстве препятствуют недостаточные водо- и щелочестойкость составов на их основе [1].

Создание полиэфирных кварцосодержащих композитов, лишённых указанных недостатков, является чрезвычайно актуальной задачей. Одним из путей её решения является модифицирование наполнителей или связующего поверхностно-активными веществами (ПАВ).

При разработке полимерных композиционных материалов используются основные положения полиструктурной теории [2]. Все композиционные строительные материалы рассматриваются как двухкомпонентные системы, построенные по принципу “структура в структуре”. Эксплуатационные свойства композитов определяются свойствами микро- и макроструктуры и их количественными соотношениями.

Свойства микроструктуры определяются поверхностными силами взаимодействия в контакте полимер-наполнитель и зависят от молекулярных, капиллярных, электростатических сил. Например, увеличение дисперсности наполнителя ведёт к увеличению его активности. Межмолекулярное взаимодействие определяется химической природой связующего и наполнителя, характером связей в контакте.

Согласно полиструктурной теории композиционных строительных материалов, прочность микроструктуры определяется объёмной концентрацией, удельной поверхностью и активностью наполнителя, а также пористостью. ПАВ изменяют свободную поверхностную энергию компонентов микроструктуры, влияют на характер надмолекулярных структур [2].

Мономолекулярный слой ПАВ вокруг зерна наполнителя улучшает смачивание наполнителя полиэфирной смолой, что увеличивает адгезию связующего к поверхности наполнителя, изменяет характер пор, уменьшает объём воздушных включений на границе полимер-наполнитель. Под влиянием ПАВ изменяются релаксационные процессы, следствием чего является уменьшение внутренних усадочных и температурных напряжений. Изменяется также кинетика структурообразования, положительно влияя на характер надмолекулярных структур. Размеры надмолекулярных образований уменьшаются. Глобулярные структуры полиэфирных композитов превращаются в фибриллярные, вызывая повышенную растяжимость при высоких значениях адгезии связующего к поверхности наполнителя [2].

Адсорбированный слой ПАВ улучшает смачивание полимером поверхности наполнителя, увеличивает адгезию связующего к поверхности наполнителя, снижает внутренние напряжения, так как выполняет роль эластичной прослойки между твёрдой поверхностью наполнителя и макромолекулами полимера, улучшает условия протекания релаксационных процессов.

Для увеличения водостойкости полиэфирные композиты переводятся в электретное состояние. Разработаны электро- тепло- и магнитоэлектреты, обладающие улучшенной структурой.

Свойства макроструктуры композита определяются плотностью упаковки зёрен наполнителя. Роль поверхностных сил здесь менее значительна. Уплотнение макроструктуры достигает максимума при расположении зёрен мелкой фракции в пустотах крупной фракции без раздвижки крупных зёрен [3].

Плотность макроструктуры можно характеризовать коэффициентом упаковки. Макроструктура композита является оптимальной, если зёрна наполнителя располагаются равномерно по всему объёму и с минимальным коэффициентом раздвижки. При этом предполагается, что микроструктура имеет вид непрерывной прослойки при оптимальном отношении П/Н, обеспечивающим нахождение связующего в тонком плёночном состоянии. Структурообразующими факторами макроструктуры являются толщина контактного слоя микроструктуры, коэффициент раздвижки зёрен, отношение П/Н [3, 4].

Оптимальным составом композита соответствуют повышенные показатели плотности материала, как правило, с повышенными прочностными показателями.

Оптимизация структуры и свойств композиционных материалов на основе полиструктурной теории сводится к оптимизации микро- и макроструктуры. На основе известного закона створа оптимизация может производиться по соответствующему показателю [1 - 4].

Оптимизация структуры и свойств композиционных материалов, как видим, в значительной степени связана с построением моделей кинетических процессов, учитывающих изменение контролируемых параметров на различных стадиях структурообразования при одновременном определении оценки параметров кинетики, соответствующих желаемому процессу.

К числу таких задач относятся определение влияния вида и дисперсности наполнителя на процессы структурообразования и свойства композитов, модификация связующего или самого композита ПАВ с целью увеличения, например, стойкости к воздействию агрессивных сред, влияющих на процессы отверждения, снижающие усадку и внутренние напряжения, улучшающие физико-механические и эксплуатационные свойства [5, 6].

Известны модели кинетических процессов, построенные на основе фрактальной геометрии, с использованием экспоненциальных зависимостей, включая модифицированные экспоненты, логистической кривой Перла [6] и т.д.

В основном эти модели играют лишь роль интерполяционных и недостаточно используются при создании новых строительных материалов. Да и возможность использования указанных моделей весьма ограничена. Так для аппроксимации кинетических процессов в гетерогенных системах часто используют логистическую кривую

$$x(t, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \frac{\alpha_1}{1 + \exp(\alpha_2 - \alpha_3 t)}, t = 1, 2, \dots, n \geq 3.$$

Здесь:

$$\dot{x}(t) = \frac{\alpha_1 \alpha_3 u}{(1 + u)^2},$$

$$\ddot{x}(t) = \frac{\alpha_1 \alpha_3^2 u(u - 1)}{(1 + u)^3},$$

$$\ddot{x}(t) = \frac{\alpha_1 \alpha_3^3 u}{(1+u)^4} (u^2 - 4u + 1),$$

где $u = e^{(\alpha_2 - \alpha_3 t)}$.

Откуда абсцисса точки B (рис. 1) – точки перегиба – найдётся из условия $\ddot{x}(t_B) = 0$, что даёт $t_B = \frac{\alpha_2}{\alpha_3}$.

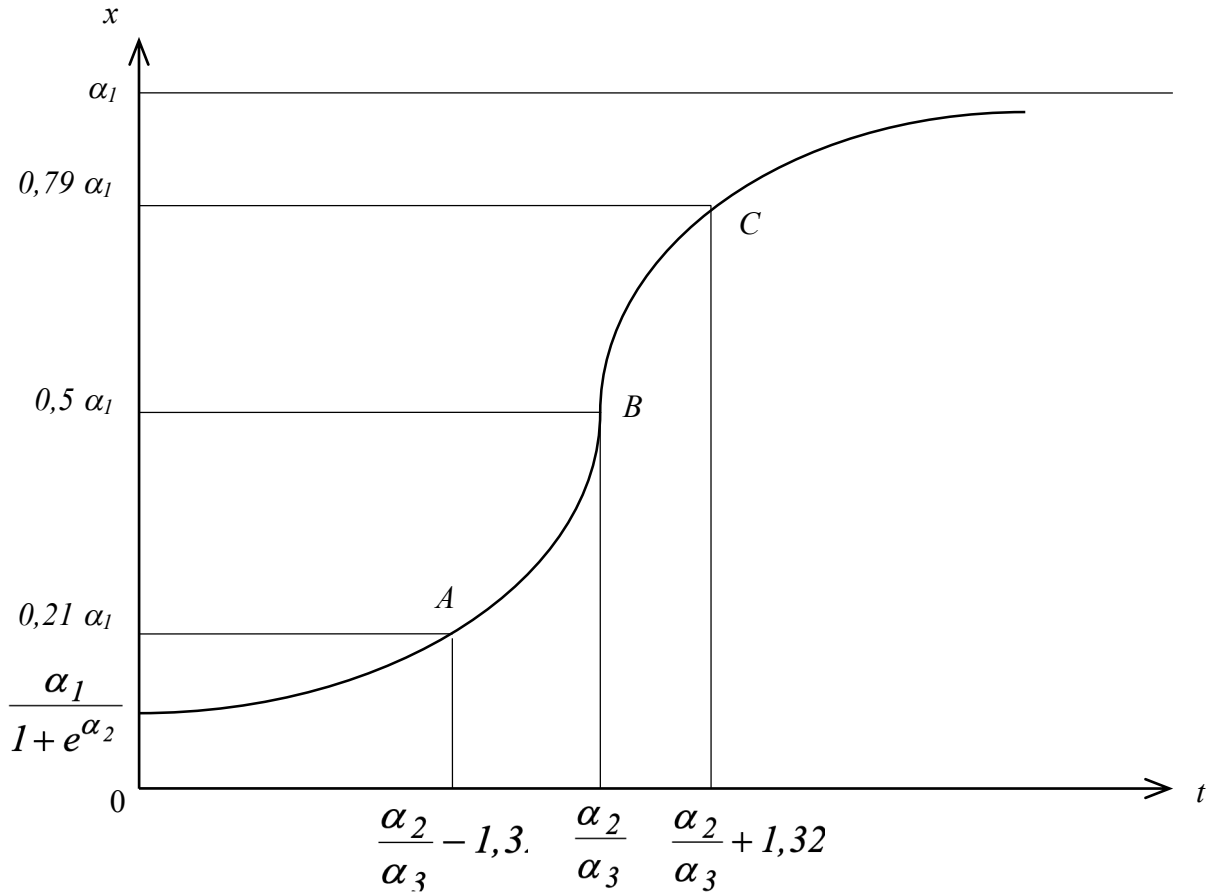


Рис. 1 – Логистическая кривая

При этом значении $x(t)$ в точке B $x(t_B) = \frac{\alpha_1}{2}$, и не зависит от α_2 и α_3 . При любом α_3 $x(0) = \frac{\alpha_1}{1 + e^{\alpha_2}}$.

Из вышесказанного следует ограниченная возможность использования логистической кривой для аппроксимации кинетических процессов структурообразования композитов, так как во многих случаях $x(0) \approx 0$,

$$x(t_B) \neq \frac{\alpha_1}{2} = \frac{x_m}{2}.$$

Указанное, подтверждается также и следующим. Абсциссы точек A, C определяются из условия $\ddot{x} = 0$, что даёт $u^2 - 4u + 1 = 0$.

Откуда

$$u_{1,2} = 2 \pm \sqrt{3}.$$

Должны иметь:

$$e^{\alpha_2 - \alpha_3 t} = 2 \pm \sqrt{3},$$

$$\alpha_2 - \alpha_3 t = \ln(2 \pm \sqrt{3}).$$

Откуда

$$t_A = \frac{\alpha_2 - \ln(2 + \sqrt{3})}{\alpha_3} = \frac{\alpha_2}{\alpha_3} - \frac{\ln(2 + \sqrt{3})}{\alpha_3} \approx t_B - \frac{1,32}{\alpha_3}.$$

Аналогично

$$t_C \approx t_B + \frac{1,32}{\alpha_3}.$$

Как видим, точки A и C симметричны относительно B . При этом

$$x(t_A) = \frac{\alpha_1}{1 + e^{\alpha_2 - \alpha_3 \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - \frac{1,32}{\alpha_3} \right)}} = \frac{\alpha_1}{1 + e^{1,32}},$$

$$x(t_C) \approx \frac{\alpha_1}{1 + e^{-1,32}},$$

также не зависят от α_2, α_3 .

Отметим, что точка A будет находиться в правой полуплоскости тогда и только тогда, когда $\alpha_2 > \ln(2 + \sqrt{3})$.

Из изложенного выше следует, что логистическая кривая проходит через точки $D(0; \frac{\alpha_1}{1 + e^{\alpha_2}})$, $B(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}; \frac{\alpha_1}{2})$, $C(\frac{\alpha_2 + 1,32}{\alpha_3}; 0,79 \alpha_1)$ (и через точку $A(\frac{\alpha_2 - 1,32}{\alpha_3}; 0,21 \alpha_1)$ при $\alpha_2 > \ln(2 + \sqrt{3})$).

Перспективным представляется использование динамических моделей, определённых в классе дифференциальных уравнений. Для гомогенных систем такая модель в классе обыкновенных дифференциальных уравнений частично рассматривается в [7-10]. Повышение порядка дифференциального уравнения позволяет описать кинетические процессы в гетерогенных, дисперсных и полидисперсных системах для многих контролируемых параметров. При этом, как правило, оказывается возможным ограничиться классом обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. В частности, для процессов вида, приводимого на рис. 2, с асимптотическим выходом контролируемого параметра на эксплуатационное значение можно использовать модель вида [11]:

$$\ddot{x} + 2n\dot{x} + \omega_o^2(x - x_m) = 0.$$

Здесь абсцисса точки перегиба определяется в виде

$$t_n = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

где λ_1, λ_2 ($\lambda_1 > \lambda_2$) – модули корней (отрицательных) характеристического полинома.

Значение λ_2 можно определить по концу переходного процесса.

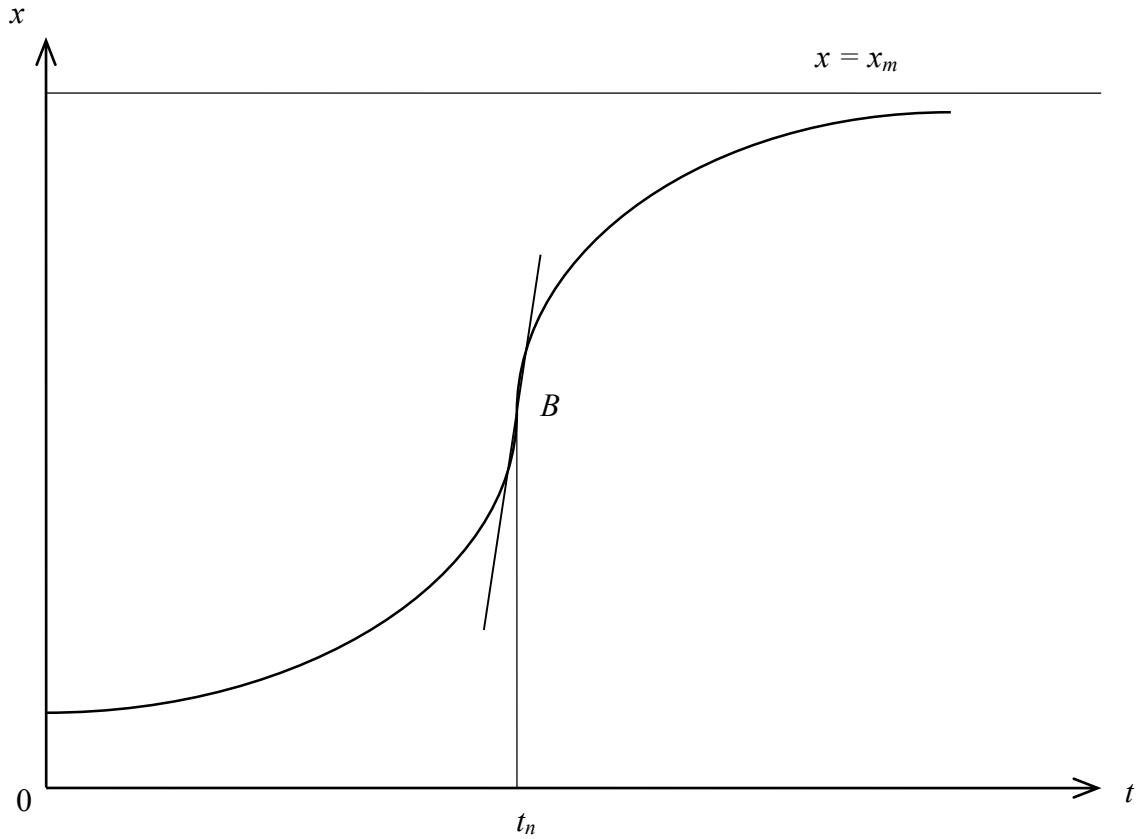


Рис. 2 – График переходных процессов

Решив уравнение, связывающее $r = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ с $v = \lambda_2 t_n$, которое имеет вид:

$$\frac{1}{r r - 1} = e^v,$$

можно определить значение λ_1 , а стало быть, с учётом предыдущего и процесс $x(t)$.

Экспериментально легко определить зависимости λ_1 , λ_2 , x_m (то есть процесс $x(t)$) от параметров модели ω_0 и n (вместо n можно использовать безразмерный коэффициент демпфирования $\xi = \frac{n}{\omega_0} \geq 1$).

Характер процесса структурообразования определяется корнями характеристического полинома. Поэтому представляется естественным использовать в качестве аддитивного глобального критерия при синтезе полимерных композитов функционал качества вида:

$$\Phi(S) = f \min_i \{\lambda_i\} + a \frac{1}{\min_i \{\lambda_i\}} + b \frac{\max_i \{\lambda_i\}}{\min_i \{\lambda_i\}} + c \frac{\min_i \{\lambda_i\}}{\max_i \{\lambda_i\}}.$$

В частности, для модели второго порядка:

$$\Phi(S) = \left(\xi - \sqrt{\xi^2 - 1} \right) \omega_0 + \frac{a}{\left(\xi - \sqrt{\xi^2 - 1} \right) \omega_0} + \frac{b \left(\xi + \sqrt{\xi^2 - 1} \right)}{\left(\xi - \sqrt{\xi^2 - 1} \right)} + \frac{c \left(\xi - \sqrt{\xi^2 - 1} \right)}{\left(\xi + \sqrt{\xi^2 - 1} \right)}.$$

Предложенный функционал качества позволяет осуществить синтез полимерных композиционных материалов. Для этого лишь следует построить линии уровня $\Phi(S) = const$, являющиеся границами областей равных оценок материала. Тогда для улучшения качества материала следует изменить структуру и свойства компонентов в соответствии с параметрами модели, двигаясь в антиградиентном направлении, перпендикулярном линии уровня.

Весовые константы в функционале качества принципиально можно определить методом экспертных оценок, однако целесообразней с учётом корреляционных связей между λ_i и $\Phi(S)$.

Практическая апробация предложенного метода при синтезе некоторых полимерных композиционных материалов дала положительные результаты [4, 6, 12].

Список литературы / References

1. Елшин И.М. Синтетические смолы в строительстве / И.М. Елшин Н.А. Мощанский, В.А. Олехнович, Г.М. Берман. – Киев, 1969. – 160 с.
2. Соломатов В.И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов / Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1980 – № 6. – С. 61-70.
3. Бормотов А.Н. Математическое моделирование и многокритериальный синтез композиционных материалов / А.Н. Бормотов, И.А. Прошин, Е.В. Королев. – Пенза, Изд-во ПГТА, 2011. – 352 с.
4. Бормотов А.Н. Математическое моделирование и многокритериальный синтез композиционных материалов специального назначения : дис. ... док. техн. наук : 05.13.18 : защищена 21.12.2011 : утв. 30.08.2012 / Бормотов Алексей Николаевич. – Пенза, Пензенский государственный технологический университет, 2011 – 316 с.
5. Бормотов А.Н. Теоретические основы компьютерного моделирования структурообразования дисперсных систем / Бормотов А.Н., Прошин И.А., Васильков А.В. // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2011. – Т. 17. – № 2. – С. 542-551.
6. Бормотов А.Н. Полимерные композиционные материалы для защиты от радиации : монография. – М., Палеотип, 2012. – 272 с.
7. Бормотов А.Н. Исследование математических моделей структурообразования композиционных материалов аналитическими методами / А.Н. Бормотов, И.А. Прошин, А.В. Васильков // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2011. – № 2 (30). – С. 62-70.
8. Бормотов А.Н. Исследование реологических свойств композиционных материалов методами системного анализа / А.Н. Бормотов, И.А. Прошин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2009. – Т. 15. – № 4. – С. 916-925.
9. Бормотов А.Н. Компьютерное моделирование эволюции структурообразования лиофильных систем при наличии сольватных слоев / А.Н. Бормотов, И.А. Прошин, А.В. Васильков // Вестник Ижевского государственного технического университета. – 2011. – № 2. – С. 198-203.
10. Бормотов А.Н. Компьютерное моделирование эволюции структурообразования лиофильных систем / А.Н. Бормотов, И.А. Прошин, А.В. Васильков // Вестник Ижевского государственного технического университета. – 2011. – № 4. – С. 126-130.
11. Proshin A.P. The Extra-Heavy Concrete For Protection From Radiation / A.P. Proshin, E.V. Korolev, A.N. Bormotov, O.L. Figovsky // Proceedings of the International Conference on Role of Concrete in Nuclear Facilities 2005 International Congress – Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities. Ser. "Role of Concrete in Nuclear Facilities – Proceedings of the International Conference". – University of Dundee, Concrete Technology Unit. Dundee, Scotland, 2005. – С. 69-76.
12. Бормотов А.Н. Интегрированный комплекс математического моделирования и многокритериального синтеза композиционных материалов / А.Н. Бормотов, А.А. Бормотова // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 3 (36). – С. 97-103.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Elshin I.M. Sinteticheskie smoly v stroitel'stve [Synthetic resins in construction] / I.M. Elshin N.A. Moshchanskij, V.A. Olekhovich, G.M. Berman. – Kiev, 1969. – 160 p. [in Russian]
2. Solomatov V.I. Elementy obshchej teorii kompozicionnyh stroitel'nyh materialov [Elements of the general theory of composite building materials] / Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo i arhitektura [University News. Construction and architecture]. – 1980 – № 6. – P. 61-70. [in Russian]
3. Bormotov A.N. Matematicheskoe modelirovanie i mnogokriterial'nyj sintez kompozicionnyh materialov [Mathematical modeling and multicriteria synthesis of composite materials] / A.N. Bormotov, I.A. Proshin, E.V. Korolev. – Penza, Izd-vo PGTA [Publishing house PSTA], 2011. – 352 p. [in Russian]
4. Bormotov A.N. Matematicheskoe modelirovanie i mnogokriterial'nyj sintez kompozicionnyh materialov special'nogo naznacheniya [Mathematical modeling and multicriteria synthesis of composite materials for special purposes] : dis. ... of PhD in Engineering : 05.13.18 : defense of the thesis 21.12.2011 : approved 30.08.2012 / Bormotov Aleksej Nikolaevich [Bormotov Alexey Nikolaevich]. – Penza, Penzenskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet [Penza State Technological University], 2011 – 316 p. [in Russian]
5. Bormotov A.N. Teoreticheskie osnovy komp'yuternogo modelirovaniya strukturoobrazovaniya dispersnyh system [Theoretical foundations of computer modeling of structure formation of disperse systems] / Bormotov A.N., Proshin I.A., Vasil'kov A.V. // Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Tambov State Technical University]. – 2011. – V. 17. – № 2. – P. 542-551. [in Russian]
6. Bormotov A.N. Polimernye kompozicionnye materialy dlya zashchity ot radiacii : monografiya [Polymeric composite materials for radiation protection: monograph]. – М., Paleotip [Paleotype], 2012. – 272 p. [in Russian]
7. Bormotov A.N. Issledovanie matematicheskikh modelej strukturoobrazovaniya kompozicionnyh materialov analiticheskimi metodami [Research of mathematical models of structure formation of composite materials by analytical

methods] / A.N. Bormotov, I.A. Proshin, A.V. Vasil'kov // Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Bryansk State Technical University]. – 2011. – № 2 (30). – P. 62-70. [in Russian]

8. Bormotov A.N. Issledovanie reologicheskikh svoystv kompozitsionnykh materialov metodami sistemnogo analiza [The study of the rheological properties of composite materials by systems analysis] / A.N. Bormotov, I.A. Proshin // Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Tambov State Technical University]. – 2009. – V. 15. – № 4. – P. 916-925. [in Russian]

9. Bormotov A.N. Komp'yuternoe modelirovaniye evolyucii strukturoobrazovaniya liofil'nykh sistem pri nalichii sol'vatnykh sloev [Computer simulation of the evolution of structure formation of lyophilic systems in the presence of solvate layers] / A.N. Bormotov, I.A. Proshin, A.V. Vasil'kov // Vestnik Izhevskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Izhevsk State Technical University]. – 2011. – № 2. – P. 198-203. [in Russian]

10. Bormotov A.N. Komp'yuternoe modelirovaniye evolyucii strukturoobrazovaniya liofil'nykh sistem [Computer simulation of the evolution of structure formation of lyophilic systems] / A.N. Bormotov, I.A. Proshin, A.V. Vasil'kov // Vestnik Izhevskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta [Bulletin of the Izhevsk State Technical University]. – 2011. – № 4. – P. 126-130. [in Russian]

11. Proshin A.P. The Extra-Heavy Concrete For Protection From Radiation / A.P. Proshin, E.V. Korolev, A.N. Bormotov, O.L. Figovsky // Proceedings of the International Conference on Role of Concrete in Nuclear Facilities 2005 International Congress – Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities. Ser. "Role of Concrete in Nuclear Facilities – Proceedings of the International Conference". – University of Dundee, Concrete Technology Unit. Dundee, Scotland, 2005. – C. 69-76. [in English]

12. Bormotov A.N. Integrirovannyj kompleks matematicheskogo modelirovaniya i mnogokriterial'nogo sinteza kompozitsionnykh materialov [The integrated complex of mathematical modeling and multicriteria synthesis of composite materials] / A.N. Bormotov, A.A. Bormotova // Regional'naya arhitektura i stroitel'stvo [Regional architecture and construction]. – 2018. – № 3 (36). – P. 97-103. [in Russian]
