

УДК 669.017:539.43:548.4

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

### МУЛЬТИФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ СТРУКТУР ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Мультифрактальный анализ позволяет с достаточной степенью точности и достоверности охарактеризовать устойчивость и адаптивность внутренней структуры полимерных материалов, являющихся сложными гетерогенными системами, в процессе воздействия внешних эксплуатационных факторов [1].

Ранее [2] выполнен анализ устойчивости структуры и адаптивности фурано-эпоксидных материалов (ФАЭД) в зависимости от соотношения ингредиентов в полимерной системе.

В рамках мультифрактального анализа функция  $d_i$  вида  $d_i = V_n / V_{n+1}$  связана с параметрами, контролирующими неравновесные фазовые переходы в процессе эволюции структуры композита и описывает самоподобие последовательного изменения критических параметров, контролирующих переход от одной точки неустойчивости системы к другой.  $V_n$  и  $V_{n+1}$  соответственно значение предыдущего и последующего критического параметра,  $d^{1/m} = A$  – мера адаптации системы после воздействия внешних факторов,  $d_i$  – мера устойчивости нелинейной динамической системы,  $a = 1/m$  – параметр, характеризующий способность адаптироваться к изменению внешнего фактора,  $m$  – число перестроек структуры (показатель периодичности) [3–7].

Представляло интерес в рамках фрактально-синергетического подхода проанализировать влияние внешних факторов (температурное воздействие и термовлажностная обработка) на устойчивость и адаптивность структур фурановых и фурано-эпоксидных композитов, состав которых представлен в табл. 1 и табл. 4.

Методика анализа устойчивости и адаптивности структур композитов с использованием концепции «золотой пропорции» [8] изложена в работе [2]. Определение динамической вязкости исходных и наполненных систем осуществлялось на реовискозиметре «Реотест-2» с узлом типа «цилиндр-цилиндр». Физико-механические испытания композитов проводились по стандартным методикам, оценка коэффициента однородности осуществлялась по результатам статистического анализа образцов композита при испытании на изгиб.

Таблица 1 – Характеристика исследованных наполненных и ненаполненных фурановых и фурано-эпоксидных систем

Номер	Характеристика состава
1	Фурфуролацетоновый мономер марки ФАМ
2	Фурано-эпоксидный олигомер ФАЭД-20(20)
3	Фурано-эпоксидный олигомер ФАЭД-60(20)
4	Мономер ФАМ, наполненный каолином
5	Мономер ФАМ, наполненный кварцевым песком
6	ФАЭД-20(20), наполненный каолином
7	ФАЭД-60(20), наполненный кварцевым песком

В табл. 2–3 представлены экспериментальные и расчетные данные, характеризующие реологическое поведение исходных и наполненных (кварцевым песком и каолином) фурановых (на основе фурфуролацетонового мономера ФАМ) и фурано-

эпоксидных систем в диапазоне исследованных температур (15–60 °С), которые отвечают интервалу температур осуществления технологического процесса формирования изделий из этих материалов. Точки перегиба на реологических кривых (в логарифмических координатах) являются точками бифуркации, при достижении которых прежняя структура становится нестабильной, и в процессе адаптации самоорганизуется в более устойчивую структуру.

Таблица 2 – Значение динамической вязкости исследованных систем при температурах, отвечающих точкам бифуркации

Номер состава	Концентрация наполнителя, %	Температура, °С	Динамическая вязкость $\eta$ , Па с	$\ln(\eta)$
1	-	15	0,114	- 2,172
		40	0,080	- 2,523
2	-	17	0,164	- 1,806
		42	0,094	- 2,369
3	-	27	1,639	- 0,494
		42	0,301	- 1,200
4	16,7	19	0,141	- 1,962
		40	0,094	- 2,364
5	16,7	19	0,120	- 2,119
		39	0,092	- 2,389
6	16,7	19	0,293	- 1,227
		40	0,125	- 2,080
7	16,7	19	0,225	- 1,491
		42	0,110	- 2,205

Таблица 3 – Значение критических параметров вязкости, отвечающие точкам бифуркации, показатели устойчивости и адаптивности структуры систем на основе ФАМ и ФАЭД в исследованном температурном диапазоне

Номер состава	$B_n/B_{n+1}$	$d_i$	$A_m$	$m$	$a$	$A_m^*$	$-m^*$	$a^*$
1	0,705	0,255	0,711	4	0,25	0,958	32	0,031
2	0,570	0,324	0,569	2	0,50	0,869	8	0,125
3	0,184	0,213	0,213	1	1,00	0,988	128	0,008
4	0,669	0,465	0,682	2	0,50	0,682	2	0,500
5	0,763	0,324	0,754	4	0,25	0,869	8	0,125
6	0,426	0,213	0,461	2	0,50	0,988	128	0,008
7	0,490	0,232	0,482	2	0,50	0,977	64	0,031

Анализ данных, приведенных в табл.3, показывает, что исследованные фурановые и фурано-эпоксидные композиционные системы обладают достаточно низкой устойчивостью ( $d_i = 0,213 - 0,324$ ), кроме композита 4 – наполненного каолином мономера ФАМ, однако чрезвычайно высокой способностью к адаптации внутренней структуры композиционной системы к термическому воздействию в области технологически обоснованных температур: критическое значение мер адаптивности  $A_m^*$  находится в интервале 0,869–0,988, а возможное число перестроек структуры  $m$  (показатель периодичности) варьируется в широком диапазоне 8–128.

Особо следует отметить реологическое поведение фурфуролацетонового мономера ФАМ, наполненного каолином (композиция 4) – система, обладая наивысшей устойчивостью из группы исследованных материалов, характеризуется низкой адаптивностью ( $A_m^* = 0,682$ ) и минимальным набором возможностей для перестройки структуры ( $m = 2$ ) при термическом воздействии на материал.

Химическая природа дисперсного наполнителя (каолин и кварцевый песок) не оказывает существенного влияния на анализируемые параметры для фурано-эпоксидных связующих: параметр, характеризующий устойчивость системы находится на уровне 0,213–0,232; а показатель адаптивности системы к внешнему воздействию составляет 0,977–0,988 при высоком значении показателя периодичности 64–128.

Таблица 4 – Характеристика исследованных фурано-эпоксидных композитов

Номер	Характеристика состава
1	Незаполненный полимер, % масс.: ФАЭД-50(20)-83; полиэтиленполиамин-17
2	Композит, содержащий 70 масс. % кварцевого песка
3	Композит, содержащий 70 масс. % кварцевого песка, модифицированного низкомолекулярным полиизобутиленом
4	Композит, содержащий 70 масс. % кварцевого песка, модифицированного поливиниловым спиртом
5	Композит, содержащий 70 масс. % кварцевого песка, модифицированного натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы
6	Композит, содержащий 70 масс. % кварцевого песка и 2 масс. % хлорида алюминия (катализатора структурирования ФАМ)
7	Композит, содержащий 70 масс. % кварцевого песка и 2 масс. % хлорида железа III (катализатора структурирования ФАМ)
8	Композит, содержащий 70 масс. % кварцевого песка и 3 масс. % хлорида цинка (катализатора структурирования ФАМ)
9	Композит, содержащий 72 масс. % продукта совместного помола кварцевого песка и хлорида алюминия
10	Композит, содержащий 72 масс. % продукта совместного помола кварцевого песка и хлорида железа (III)
11	Композит, содержащий 73 масс. % продукта совместного помола кварцевого песка и хлорида цинка

В табл. 5–7 приведены опытные и расчетно-оценочные данные, описывающие влияние термовлажностной обработки исследованных фурано-эпоксидных композитов, на устойчивость и адаптивность внутренней структуры полимерных систем. Температурно-влажностная обработка осуществлялась путем кипячения образцов композита в дистиллированной воде в течение 30 минут. К подобного рода внешним воздействиям наиболее чувствительны межфазные слои композиционных систем, что позволяет смоделировать поведение композита в процессе более длительной экспозиции при воздействии влаги и температурного фактора меньшей интенсивности.

Таблица 5 – Прочность при изгибе и коэффициент однородности композитов

Номер композита	Разрушающее напряжение (МПа) при изгибе		Коэффициент однородности	
	в исходном состоянии	после термовлажностной обработки	в исходном состоянии	после термовлажностной обработки
1	81,0	63,5	0,84	0,66
2	71,5	53,0	0,63	0,45
3	80,3	67,0	0,69	0,57
4	76,5	58,8	0,65	0,46
5	78,4	61,2	0,60	0,54
6	89,7	76,7	0,60	0,52
7	85,5	71,2	0,69	0,58
8	83,8	67,6	0,70	0,55
9	93,5	84,2	0,78	0,70
10	88,9	78,7	0,73	0,65
11	87,1	75,0	0,71	0,61

Таблица 6 – Значение критических параметров прочности при изгибе, отвечающие точкам бифуркации, показатели устойчивости и адаптивности структуры композитов на основе ФАЭД при старении

Номер композита	$B_n/B_{n+1}$	$d_i$	$A_m$	M	A	$A_m^*$	$m^*$	$a^*$
1	0,784	0,380	0,785	4	0,250	0,785	4	0,250
2	0,741	0,285	0,731	4	0,250	0,925	16	0,062
3	0,834	0,232	0,833	8	0,125	0,977	64	0,016
4	0,769	0,324	0,754	4	0,250	0,869	8	0,125
5	0,781	0,380	0,785	4	0,250	0,785	4	0,250
6	0,855	0,285	0,855	8	0,125	0,985	16	0,062
7	0,833	0,232	0,833	8	0,125	0,977	64	0,016
8	0,807	0,213	0,824	8	0,125	0,988	128	0,008
9	0,901	0,213	0,908	16	0,062	0,988	128	0,008
10	0,885	0,324	0,869	8	0,125	0,869	8	0,125
11	0,863	0,324	0,869	8	0,125	0,869	8	0,125

Таблица 7 – Значение критических параметров коэффициента однородности, отвечающие точкам бифуркации, показатели устойчивости и адаптивности структуры композитов на основе ФАЭД при старении

Номер композита	$B_n/B_{n+1}$	$d_i$	$A_m$	M	A	$A_m^*$	$m^*$	$a^*$
1	0,785	0,380	0,785	4	0,250	0,785	4	0,250
2	0,714	0,255	0,711	4	0,250	0,958	23	0,031
3	0,826	0,213	0,824	8	0,125	0,998	128	0,008
4	0,708	0,255	0,711	4	0,250	0,958	32	0,031
5	0,794	0,380	0,785	4	0,250	0,785	4	0,250
6	0,867	0,324	0,869	8	0,125	0,869	8	0,125
7	0,841	0,255	0,843	8	0,125	0,958	32	0,031
8	0,786	0,380	0,785	4	0,250	0,785	4	0,250
9	0,897	0,213	0,908	16	0,062	0,988	128	0,008
10	0,890	0,213	0,908	16	0,062	0,988	128	0,008
11	0,859	0,285	0,855	8	0,125	0,925	16	0,052

Как видно из данных мультифрактального анализа, представленного в табл. 6–7, исследованные фурано-эпоксидные композиционные материалы обладают невысоким уровнем показателя устойчивости внутренней структуры к воздействию термовлажностной обработки ( $d_i = 0,213–0,380$ ). Однако способность системы к перестройке и адаптации структуры у анализируемых систем достаточно высока:  $A_m^* = 0,785–0,998$ ,  $m = 4–128$ . Отмечается незначительная тенденция повышения уровня адаптивности системы для композитов, содержащих катализаторы структурирования фурфурилидеацетонов мономера ФАМ (хлоридов алюминия, железа, цинка), введенных в систему непосредственно или в виде продукта совместного помола с наполнителем, по сравнению с композитами с модифицированной полимером (полиизобутиленом, поливиниловым спиртом, карбоксиметилцеллюлозой) поверхностью. Не обнаружено четкой корреляционной зависимости между способом введения катализатора структурирования в систему (непосредственно или в виде модифицированного наполнителя) и уровнем адаптивности системы к термовлажностной обработке. Однако необходимо отметить, что уровень адаптивности композитов при этом достаточно высокий, что позволяет композиционной системе, перестраиваясь, адаптироваться к внешним эксплуатацион-

ным факторам. При этом следует учитывать, что в качестве критерия оценки устойчивости и адаптивности структуры к внешнему воздействию выбран чрезвычайно чувствительный параметр прочностных свойств – разрушающее напряжение при изгибе и сопряженный с ним показатель – коэффициент однородности. Прочность при изгибе наиболее чувствительна к структурным изменениям на границе раздела фаз «полимер – наполнитель». Количество параллельных опытов на одну экспериментальную точку составляло 10–13, коэффициент вариации находился в интервале 2,5–5,7 %.

Таким образом, проведенный в рамках фрактально-синергетического подхода анализ устойчивости и адаптивности структур фурановых и фурано-эпоксидных систем к воздействию термической и термовлажностной обработки, показал наличие высокого адаптационного уровня исследованных полимерных систем, позволяющий использовать изделия из разработанных материалов в жестких условиях эксплуатации (физически и химически агрессивные среды) с сохранением их работоспособности благодаря адаптации структуры к факторам внешнего воздействия.

#### Литература

1. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994, 383 с.
2. Рассоха А.Н., Черкашина А.Н. Фрактально-синергетический анализ устойчивости структур фурано-эпоксидных материалов // Интегровані технології та енергозбереження, 2004, №2, с. 110–112.
3. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985. 423 с.
4. Новиков В.У., Иванова В.С., Недвига С.И. Фрактально-синергетический аспект анализа устойчивости структур в полимерных материалах // Пласт. массы, 2003, № 10, с. 17–22.
5. Новиков В.У., Козлов Г.В. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода // Успехи химии, 2002. Т.69, № 6, с. 572–586.
6. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир. 1973. 280 с.
7. Иванова В.С. Мультифрактальный метод тестирования устойчивости структур в материалах. М.: Интерконтакт. 2000
8. Шевелев И.Ш., Марутаев М.А., Шмелев И.П. Золотое сечение. Три взгляда на природу гармонии. М.: Стройиздат, 1990.

УДК 669.017:539:548.4

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

#### **МУЛЬТИФРАКТАЛЬНИЙ АНАЛІЗ СТІЙКОСТІ СТРУКТУР ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПЗИТИВ**

За допомогою фрактально-синергетичного підходу проаналізовано вплив зовнішніх чинників (температура та температурно-вологісна обробка) на стійкість та адаптивність структур фуранових та фурано-епоксидних композитів. Виявлено композиційні системи з високим рівнем стійкості та адаптації структур до впливу досліджених факторів.