

*Трофимова Л.Є.*

Одеська державна академія будівництва та архітектури

## АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Запропоновано для опису аномальної поведінки деяких дисперсних систем і матеріалів залучити топологічний підхід, заснований на теорії катастроф. Дослідницькою програмою передбачено рішення задач, пов'язаних із описом та аналізом таких явищ, коли збільшення інтенсивності технологічного впливу призводить до якісно нової поведінки системи. Наведені приклади застосування цього підходу для дослідження ефектів, що є характерними для деформації зсуву структурованих дисперсій. Проаналізовані процеси структуроутворення дисперсних систем у динамічних умовах. Показано, що використання нових уявлень для опису еволюції дисперсій в умовах різних технологічних операцій дає змогу підняти на новий рівень моделювання фізико-хімічних процесів під час одержання сучасних композиційних матеріалів.*

**Ключові слова:** дисперсні системи, структуроутворення, фізико-хімічна динаміка, топологічний підхід.

**Постановка проблеми.** Для технології отримання різних композиційних матеріалів (зокрема, будівельних) є характерним ряд загальних і типових фізико-хімічних процесів, що пов'язані зі взаємодією і взаємним розподілом дисперсних фаз та включають зміщення, транспортування, ущільнення, деформацію дисперсних систем. Такі процеси неминуче супроводжуються утворенням і розпадом дисперсних структур. Ці важливі особливості структуроутворення висококонцентрованих дисперсій в умовах динамічних дій кардинальним чином впливають на технологію високоякісних дисперсних матеріалів. У зв'язку з цим вирішення комплексної проблеми отримання більшості будівельних композитів із заданою структурою і прогнозованими експлуатаційними показниками за умови підвищення енергоефективності їх виробництва нерозривно пов'язане з теоретичними і експериментальними дослідженнями в області фізико-хімії базових дисперсних систем.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Для більшості структурованих дисперсних систем у різноманітних гетерогенних хіміко-технологічних процесах отримання композиційних матеріалів (наприклад, розчинів і бетонів), що здійснюються з вимушеною конвекційною дифузією дисперсних фаз, нерівноважний динамічний стан є домінуючим. Тому визначальні елементи регулювання цими процесами повинні базуватися на

сучасних уявленнях і принципах фізико-хімічної динаміки – нового наукового напрямку фізико-хімії дисперсних систем, що останніми роками отримав розвиток завдяки дослідженням Н.Б. Урьєва та його школи [1].

Основу фізико-хімічної динаміки структурованих дисперсій складають уявлення про закономірності і методи реалізації оптимального динамічного стану систем. Саме так можуть бути досягнуті найменший рівень в'язкості і максимальна плинність структури, що є необхідною умовою отримання матеріалів із заданими властивостями.

Для опису процесів розвитку дисперсних структур у динамічних умовах традиційно використовуються методи, засновані на реологічних вимірах, побудові й аналізі повних кривих течії. Розуміння природи аномальної реологічної поведінки дисперсій відкриває можливість створення регульованого ізотропного динамічного стану. У зв'язку з цим питання про інформативну інтерпретацію нетривіальних реологічних даних, отриманих за допомогою віскозиметрів, практично важливе для вирішення багатьох матеріалознавчих завдань (наприклад, коли збільшення технологічних дій призводить до якісно нової поведінки системи).

**Постановка завдання.** Головною метою цієї роботи є встановлення закономірностей утворення, стійкості і руйнування структурованих

дисперсних систем у гетерогенних фізико-хімічних процесах отримання будівельних композитів із заданими властивостями. Дослідницька програма передбачає рішення завдань, що пов'язані з описом і аналізом таких явищ, коли збільшення інтенсивності технологічних дій призводить до якісно нової поведінки системи. Методологічна основа досліджень – аналіз процесів структуроутворення дисперсних систем у динамічних і статичних умовах із позицій синергетики і теорії катастроф.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Нині накопичений значний об'єм результатів експериментальних досліджень структурних змін у різноманітних дисперсіях, що є базовими для отримання більшості різних будівельних матеріалів. Аналіз зібраної інформації показав, що існує ціла категорія стрибкоподібних явищ, наочною ілюстрацією яких служить нестандартна геометрія реологічних, кінетичних та інших графічних залежностей (зокрема, S-виду).

Відомо, що розчини і бетони на основі мінеральних або органічних в'язучих речовин, шлікери для виготовлення кераміки, суміші для фарбування і безліч подібних дисперсій можуть трактуватися як системи, що самоорганізуються; еволюція яких у просторі та часі супроводжується утворенням дисипативних структур. Оскільки більшості згаданих систем властиві вказані вище ефекти, обумовлені порушенням безперервності розвитку процесів найрізноманітніших видів, доцільно доповнити [2] синергетичний підхід [3, 4] до вивчення особливостей структуроутворення методами теорії катастроф [5], що досліджує раптові якісні перебудови систем внаслідок плавної зміни зовнішніх умов або внутрішніх властивостей.

У теорії катастроф система, що еволюціонує, розглядається як динамічна, функціонування котрої описується відповідною системою рівнянь, до складу яких входять т. зв. «параметр стану» та «параметри управління».

Еволюція системи з одним параметром стану завжди може бути описана за допомогою деякого потенціалу. Такі модельні уявлення (тобто канонічні потенційні функції типу «складка» і «зборка» зі стандартизованою геометрією) рекомендується [4] використовувати в описі дисипативних структур. Ці моделі мають структурну стійкість (тобто здатність зберігати якісні особливості не тільки за незначних, але нерідко і за значних змін будь-яких параметрів) і тому відбивають деякий екстремальний режим поведінки досліджуваних систем. Із цих позицій і розгля-

дається низка запитань, пов'язаних із різними аспектами технології дисперсних будівельних матеріалів. Враховується [1], що такі істотно різні з погляду технології процеси як перемішування, ущільнення (формування), транспортування тощо неминуче супроводжуються виникненням і руйнуванням дисперсних структур.

За відомою класифікацією Г.М. Бартенєва і Н.В. Ермілової [6], для структурованих дисперсних систем характерне існування двох типів кривих течії. Досить добре вивченим реологічним кривим типу I властива однозначна залежність в'язкості  $\eta$  і градієнта швидкості зсуву  $\dot{\epsilon}$  від напруження  $P$ . У менш вивчених кривих типу II спостерігаються області зміни в'язкості або швидкості розвитку деформації, яким відповідає неоднозначна зміна напруження: падіння  $P$  у певному інтервалі  $\dot{\epsilon}$ . Такий аномальний ефект проявляється у S – формі залежностей, що вказані вище.

Можливе трактування аномалії процесу течії як наслідку утворення в системі локального розриву суцільності структури (тобто зсув не поширюється на увесь об'єм дисперсії), що деформується, вперше було дано в [7]. Теорія цього явища розвинена на основі уявлень про присутність у структурі локальних мікроефектів, коалесценція яких в умовах зсуву обумовлює зародження макронеоднорідності. Розрив суцільності експериментально виявляється за різким спадом напруження зсуву за умови досягнення критичної для цієї системи швидкості деформації у міру її підвищення в дуже вузькому інтервалі значень. Подальший ріст  $P$  зі збільшенням  $\dot{\epsilon}$  відбиває поведінку системи тільки в області розриву, а не в усьому її об'ємі. Таке явище призводить до спотворення результатів вимірів і, відповідно, до неможливості побудови повної реологічної кривої (про що свідчить наявність петель гістерезису).

З метою подальшого розвитку уявлень про еволюцію структурованих дисперсних систем пропонується [2] доповнити пояснення їх аномальної поведінки особливостями коагуляції в динамічних умовах моделями синергетики і теорії катастроф. Оскільки наочною ілюстрацією кардинальних змін у характері течії структурованих дисперсій є S-форма реологічних кривих, передбачається, що їх аномальний хід ідентичний стандартній кривій множинних стаціонарних станів [3]. Усі точки, що знаходяться на верхньому і нижньому ділянках цієї кривої, належать до стійких, а на проміжній ділянці – до нестійких стаціонарних станів у системі. Такий екстремальний характер залежності відображає мож-

лівість існування трьох стаціонарних режимів за одного і того ж значення деякого управляючого параметра. Точки перегину кривої відповідають біфуркаційним значенням цього параметра, за яких відбуваються стрибкоподібні перемикання з одного режиму в інший, а також змінюється число стаціонарних станів зі одночасною зміною типу стійкості, причому нестійкі стани на проміжній ділянці практично ніколи не реалізуються в реальних системах. Отже, модельній залежності властиві якісні ознаки, що характерні в загальному випадку для кривих течії типу II. Аналогія, мабуть, не лише зовнішня, але і смислова: відповідно до праць Г.М. Бартенєва і Н.В. Ермілової, в деякій області різкого падіння в'язкості  $\eta$  за одного і того ж напруження зсуву  $P$  спостерігаються два стійких та один нестійкий режими течії. Цей факт із погляду динаміки й організації нерівноважних систем може трактуватися, ймовірно, як бістабільність. Таким чином, передбачається, що стандартну  $S$ -залежність доцільно розглядати як найбільш адекватну модель реальної картини втрати первинної стійкості потоку і переходу на новий стійкий режим течії. Це допущення в ситуаціях, коли отримання експериментальних даних ускладнене, дозволяє прогнозувати характер реологічних кривих.

У разі кривих течії, петлі гістерезису на яких обумовлені розривом суцільності, ця модель, очевидно, описує явище стрибкоподібного переходу системи, що деформується, зі стану з практично незруйнованою структурою в якісно новий стан зі специфічним шаруватим характером руйнування. «Граничне» напруження, за якого фіксуються видозміни кривих течії, розглядається як біфуркаційне. Розташована між точками перегину аномальна ділянка відповідає, швидше за все, станам об'ємного ізотропного руйнування структури, що не реалізуються, оскільки отримання повної реологічної кривої в діапазоні варіації ефективної в'язкості  $\eta_{ef}$  від значень найбільшої в'язкості практично незруйнованої структури до мінімальної в'язкості гранично зруйнованої структури здійснюється лише за наявності «чистого однорідного зсуву». Нижня ділянка універсальної графічної залежності в цій ситуації відповідає спотвореним результатам вимірів, що відображають фактично тільки процеси тертя між шарами, які обмежені поверхнями ковзання, і можливого часткового руйнування структури в зонах, які безпосередньо примикають до розриву. Такий підхід, відповідно до експериментальних даних, трактує стрибок на реологічній кривій як наслідок розви-

тку під дією зовнішніх силових полів із мікронеоднородностей структури дисперсії макронеоднородності – розриву суцільності [1; 7].

Для досить широкого класу дисперсних систем (зокрема на мінеральних в'язучих) може бути отриманий повний набір реологічних кривих зі зростаючою  $S$ -подібністю у міру збільшення концентрації твердої фази  $\phi$ , значення якої регламентує саму вірогідність виникнення розриву неперервності і його вид. З урахуванням такого ефекту виявляється інформативним трактувати утворення і розвиток аномальності течії за деформації зсуву як катастрофу «зборка», оскільки розглянута крива стаціонарних станів є її поперечними перерізами за фіксованих значень  $\phi$ . Стандартна модельна поверхня, що узагальнює окремі ефекти, наочно ілюструє якісні структурні перебудови дисперсій у ході їх еволюції в динамічних умовах. Можливість такого опису свідчить про загальний характер даного явища.

Як вказувалося раніше, структуровані дисперсії, що знаходяться далеко від термодинамічної рівноваги в полі зовнішніх сил, є типовими синергетичними дисипативними системами. У процесі їх еволюції в динамічних умовах відбувається істотна перебудова мікроструктури за деякого критичного значення швидкості зсуву (параметра, що відповідає точці біфуркації). Реалізується розпад первинної структури на шари (тобто обмежені поверхнями ковзання локальні об'єми). У середині цих об'ємів контакти між частками дисперсних фаз не порушуються і зберігається та міра неоднорідності, яка відповідала моменту виникнення первинної (статичної) структури в системі. Спостерігається [1; 7] розрив поперечних відносно напрямку потоку зв'язків між структурними елементами початкової просторової сітки, що складалася з комірок, і витіснення рідкої фази з проміжку між частинками під час розпаду меж комірок. Спостерігається тенденція до трансформації структури з комірок у шарувату, яка при зменшенні концентрації твердої фази в достатніх для самоорганізації межах стає найчіткіше вираженою. Комірочки витягуються у напрямі зсуву і утворюються дисипативні шаруваті структури, розвитку яких передують ущільнення в локальних об'ємах мікроагрегатів частинок із поступовим формуванням площин зсуву в зонах найбільшого скупчення дефектів упаковки.

Таким чином, момент виникнення шаруватості є передвісником переходу до накопичення безповоротних ушкоджень під дією зовнішніх силових полів. Накладення на систему вібрації з оптимальними

параметрами докорінно змінює характер її руйнування. Має місце руйнування ущільнених шарів із лавинним утворенням мікроагрегатів частинок за одночасного формування структури у вигляді комірок із ослабленими коагуляційними контактами; зони ковзання зникають. Із погляду синергетики такий ефект може бути пояснений [8] збільшенням міри нерівноваженості системи в умовах додаткової дії вібрацією, внаслідок чого структура, як правило, подрібнюється. Це трактування перебуває у якісній відповідності з результатами експериментальних досліджень: поєднання безперервного зсуву з ортогонально спрямованою до нього осциляцією викликає [1; 7] розпад структури на агрегати, розмір яких зменшується, а число збільшується зі зростанням інтенсивності вібрації  $I = a^2 w^3$  ( $a$  – амплітуда коливань,  $w$  – кругова частота). Також відбувається зменшення розмірів мікронеоднорідностей і більш рівномірний їх розподіл за об'ємом, що сприяє ізотропному руйнуванню структури. Такий сценарій проявляється в поступовій формозміні ходу кривих течії: від явно S-подібних графічних залежностей до лінійних.

Окрім S-образності, існують ще й інші ознаки, які вказують на можливість використання методів теорії катастроф у дослідженні тих або інших процесів, що ініціюють виникнення розривів у розвитку системи (зокрема, N-образність). Також цей підхід може бути застосований для опису переходу трьохфазних дисперсних систем Т-Р-Г з високов'язким дисперсійним середовищем від стану віброущільнення до псевдорозрідження в умовах деформації зсуву під дією вібрації. Як відомо з [1], закономірності взаємодії високодисперсної та грубодисперсної твердих фаз між собою і з рідким середовищем у процесі структуроутворення в динамічних умовах під час отримання різноманітних матеріалів (наповнених полімерних композитів, бетонів, технічної кераміки тощо) подібні, хоча відмінності за хімічним складом і механізмом тверднення для складових частин первинної суміші можуть бути значні. За даними [1], графічна залежність ефективної в'язкості високонаповненої дисперсної системи від прискорення вібрації має вигляд вістря, що утворене двома гілками в точці зі значенням  $g_{кр}$ , яке обумовлює максимальну величину  $\eta_{ef}$ . Критичне прискорення вібрації відповідає межі переходу дисперсії зі стану віброущільнення в стан псевдорозрідження. Видається вірогідним опис досліджуваного переходу за допомогою модельної поверхні типу «зборка», оскільки вищезгадана експериментальна графічна залежність за

формою тотожна півкубічній параболі, що є проекцією цієї катастрофи на площину параметрів управління  $g$  і  $\eta_{ef}$  згідно з принципом максимального зволікання. Цей принцип є одним із двох основних напрямків, які пов'язують геометрію катастроф із еволюцією системи [5]. Біфуркаційна крива складається з двох ліній складок, що з'єднуються в точці зборки, та розділяє простір управління на області, які відповідають різним режимам функціонування системи. Якісні зміни в поведінці дисперсії настають тільки у тому разі, коли «траєкторія», що задана варіацією управляючих параметрів, покидає область усередині цієї кривої; у подібній ситуації, напевно, здійснюється перехід віброущільнення – псевдорозрідження.

Якісна особливість типу «вістря» присутня також на характерних концентраційних залежностях в'язкості розчинів чотирьох зразків поліп-бензаміду (ПБА) різної молекулярної маси, що отримані і досліджені В.Г. Кулічіхіним, А.Я. Малкінін, С.П. Папковим зі співробітниками [9]. На графіках виразно видно головну особливість цих залежностей – існування різко вираженого максимуму в'язкості  $\eta$  в діапазоні концентрацій  $C$ , що відповідають переходу розчину в рідкокристалічний стан. Встановлений максимум в'язкості відповідає інверсії ізотропної та анізотропної фаз (моменту, коли РК-фаза стає матрицею). Як правило, критична концентрація переходу знижується зі збільшенням молекулярної маси полімеру.

Екстремальний характер графіків, що наведені в [9], є найбільш наочним проявом відзнак властивостей реології рідкокристалічних полімерних систем. Звертає на себе увагу той факт, що узагальнена концентраційна залежність в'язкості розчину ПБА за формою аналогічна проекції катастрофи «зборка» на площину параметрів  $\eta$  та  $C$ . Лінії складок відповідають саме тим комбінаціям вказаних параметрів, які призводять до стрибкоподібних змін стану системи.

Отже, якісні особливості поведінки («ознаки катастрофи») досліджуваних дисперсних систем обумовлюють можливість моделювання загальної картини процесів структуроутворення, що сприяє прогнозуванню і вивченню окремих аномальних явищ, які спостерігаються у структурованих дисперсіях.

**Висновки.** Таким чином, порушення неперервності процесів різних типів можна представити у вигляді стандартних катастроф, що відповідають моделям дисипативних структур. Цей факт свідчить про стійкість топологічних моделей типу «складка» і «зборка» (тобто про придатність для

опису реальних систем). Виявлення в експериментальних графічних залежностях цих чітко помітних геометричних структур дозволяє зробити припущення про загальний характер даних явищ. Слід враховувати наявність основних напрямів, що зв'язують геометрію катастроф із досліджуваною системою. Вибір одного з принципів визначається природою самого явища. Так, принцип максимального зволікання доцільно використовувати для опису й аналізу явищ, що пов'язані з втратою фізико-хімічної стійкості та гістерезисних ефектів. Гістерезис є однією із основних якісних особливостей катастрофи «зборка» під час використання принципу максимального зволікання.

Отже, розуміння якісної сторони виявлених нетривіальних ефектів дає важливу відправну точку для подальших досліджень дисперсій у критичних виробничих ситуаціях, що виникають під час отримання композитів на їх основі.

Для подальшого розвитку уявлень про закономірності і механізм утворення, стійкості і руйнування вказаних вище дисперсій доцільно доповнити моделювання процесів структуроутворення, що базується на уявленні про якісні стрибки в поведінці об'єкта, припущенням про можливий м'який характер біфуркації. Такий підхід дозволить розширити спектр завдань, пов'язаних із оптимізацією режимів функціонування системи.

### Список літератури:

1. Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. М.: Интеллект, 2013. 232 с.
2. Трофимова Л.Е., Урьев Н.Б. Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем и материалов. Одесса: Астропринт, 2011. 36 с.
3. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
4. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
5. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. М.: Мир, 1980. 608 с.
6. Бартенев Г.М., Ермилова Н.В. К теории реологических свойств твердообразных дисперсных структур. Два типа реологических кривых течения. Коллоидный журнал. 1969. Т. 31. № 2. С. 169–175.
7. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980. 320 с.
8. Скворцов Г.Е. О закономерностях неравновесных процессов. Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. № 17. С. 15–18.
9. Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П. Вискозиметрические критерии перехода растворов полип-бензамида в жидкокристаллическое состояние. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1974. Т. 16. № 1. С. 169–174.

### АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Предложено для описания аномального поведения некоторых дисперсных систем и материалов привлечь топологический подход, основанный на теории катастроф. Исследовательской программой предусмотрено решение задач, связанных с описанием и анализом таких явлений, когда увеличение интенсивности технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы. Приведены примеры использования данного подхода при исследовании эффектов, характерных для сдвигового течения структурированных дисперсий. Проанализированы процессы структурообразования дисперсных систем при динамических воздействиях. Показано, что использование новых представлений для описания эволюции дисперсий в условиях различных технологических операций дает возможность поднять на новый уровень моделирование физико-химических процессов при получении современных композиционных материалов.*

**Ключевые слова:** дисперсные системы, структурообразование, физико-химическая динамика, топологический подход.

### ANALYSIS OF PROCESSES OF STRUCTURE FORMATION OF COMPOSITION MATERIALS

*It is suggested for description of aberrant behavior of some disperse systems and materials to attract the topology approach based on the theory of catastrophes. Research program includes solution of tasks connected to description and analysis of such phenomena when increasing the intensity of technological treatment leads to qualitatively new system behaviour. Such an approach is demonstrated by the results of studying phenomena typical of the shear flow of structured dispersions. The processes of disperse systems formation are analysis in dynamic conditions. Use of new ideas for disperse systems evolution under conditions of different technological operations let us raise physics-chemical processes modeling to the new level to create modern compositions.*

**Key words:** disperse systems, structure formation, physics-chemical dynamics, topological approach.