

УДК 678.5: 621.382-181.48

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

**КЛАСТЕРИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
В ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТАХ***Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

При получении полимерных композитов, содержащих дисперсные наполнители различного гранулометрического состава, как правило, образуются кластерные агрегаты преимущественно фрактальной структуры [1–3]. Данный эффект, вероятно, обусловлен взаимодействием частиц наполнителя, а также наличием при смешении ингредиентов системы и формировании изделий из полимерных композитов малых дивергентных потоков частиц наполнителя, способствующих формированию кластеров [4].

Известно [4], что если поток P характеризуется наличием точек $r(xyz)$, в которых дивергенция отлична от нуля, $divP(xyz) \neq 0$, то это означает возможность существования источников и стоков потока, т.е. в объеме ΔV в окрестностях точки (xyz) может наблюдаться накопление дисперсных частиц наполнителя, приводящих к формированию кластерного агрегата. Причем кластерная система обладает динамичным характером.

Представляло интерес исследовать влияние дисперсного наполнителя на процесс кластеризации и структурно-топологические характеристики в наполненных полимерных системах.

В качестве связующего выбраны фурано-эпоксидные реакционноспособные олигомеры на основе ФАЭД-20 (20), представляющие собой продукт термомеханического совмещения фурфуролацетонового мономера марки ФАМ и эпоксидианового олигомера марки ЭД-20 в массовом соотношении 80 : 20. Наполнителями служили дисперсные системы – кварцевый песок (мука) – КП, каолин – КН, периклаз – ПК соответствующего гранулометрического состава.

Изучение процессов кластеризации кварцевого песка, каолина и периклаза в фурано-эпоксидном связующем проводили в рамках реологического подхода. Вязкость исследованных систем осуществляли на ротационном реовискозиметре «РЕОТЕСТ-2» с узлом типа «коаксиальные цилиндры».

Реологические свойства наполненных фурано-эпоксидных систем определяются отношениями термо- и гидродинамических взаимодействий.

Оценку сил, действующих между частицами наполнителя, можно охарактеризовать потенциалом Ван-дер-Ваальса, который для случая $\Delta \ll a$ в приближении Дерягина определяется соотношением [5]:

$$W_{vdw} \approx \frac{-A_h \cdot a}{12 \cdot \delta},$$

где A_h – постоянная Гамакера; $\delta = 2 \cdot \Delta$ – расстояние между частицами. Так как для кварцевого песка (муки), диспергированного в ФАЭД, численное значение константы Гамакера не известно, то ее оценки использовали положение теории Лифшица :

$$A_h = \frac{3}{4} \cdot kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 + \frac{3 \cdot h \cdot \nu \cdot (n_1^2 - n_2^2)^2}{16 \cdot \sqrt{2} \cdot (n_1^2 + n_2^2)^{3/2}},$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления наполнителя и ФАЭД; ε_1 и ε_2 – диэлектрическая проницаемость твердой и жидкой фаз; ν – главная частота поглощения света диоксидом кремния, с^{-1} ; h и k – постоянные Планка и Больцмана; T – температура, К.

Определено, что для частиц кварцевого песка (муки) в жидком РСО типа ФАЭД-20(20) константа Гамакера составляет $A_h = 2,26 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Одним из технологических приемов стабилизации системы – препятствию образования частицами наполнителя в суспензии структурных агрегатов, которые под действием силы тяжести оседают: создание на поверхности слоя из адсорбированных молекул ингредиентов ФАЭД.

Минимальная толщина такого слоя определяется условием – Ван-дер Ваальсовский потенциал должен быть преодолен энергией броуновского движения, т.е. $W_{vdw} < k \cdot T$.

Для оценки силы притяжения между частицами кварцевого песка в среде ФАЭД, используя закон силы $F = \partial W / \partial \delta$, получаем соотношение:

$$F_{vdw} \approx \frac{A_h \cdot a}{12 \cdot \delta^2}.$$

При течении наполненной фурано-эпоксидной композиции на частицы дисперсного наполнителя наряду с силами притяжения Ван-дер-Ваальса действуют гидродинамические силы, которые стараются оторвать в агрегатах (кластерах) частицы друг от друга. Максимальная гидродинамическая сила F_m при сдвиговом течении наполненных ФАЭД составляет: $F_m = 6,12 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a^2 \cdot \dot{\gamma}$.

Значение предельной скорости сдвига (деформации) $\dot{\gamma}_{кр}$, при которой в системе агрегаты (кластеры) частиц начинают исчезать, можно найти из условия: $F_m \geq F_{vdw}$. Откуда следует соотношение

$$\dot{\gamma}_{кр} = \frac{A_h}{73,44 \cdot \pi \cdot \delta^2 \cdot a^2 \cdot \eta}.$$

Для системы ФАЭД-20(20) – кварцевый песок (мука) предельная скорость сдвига $\dot{\gamma}_{кр}$ составляет 2056 с^{-1} . Приведенный результат носит оценочный характер, так как расчет проведен для монофракционного наполнителя. Однако данный показатель хорошо коррелируется с характеристикой реальной реологической системы ($\dot{\gamma}_{кр} = 2087 \text{ с}^{-1}$).

Зависимость относительного числа частиц наполнителя в кластере в исследованных связующих на основе ФАМ и ФАЭД-20(20) – оценивали в рамках реологического подхода.

Наличие структурообразующих элементов (кластеров) в ФАЭД по данным реологических исследований может быть доказано косвенным образом в результате анализа эксперимента, позволяющего доказать существование и оценить относительное число частиц наполнителя в структурообразующем элементе.

Форма кривых аналогична кривым изменения относительной вязкости растворов разветвленных полимеров и экспериментальные данные хорошо аппроксимируются с

помощью соотношения, типичного для полимерных систем: $\ln \eta_{омнi} = k \cdot \varphi_i \cdot N_i \cdot M$, где k , – константа; φ_i – текущая концентрация дисперсной фазы; N_i – количество частиц наполнителя в кластере, M – средняя «молекулярная масса» частиц, составляющего кластер. При $\varphi \rightarrow \varphi_o \approx 0$ $\ln \eta_{омн,o} \approx \varphi_o$, что позволяет оценить относительное количество частиц наполнителя в кластере N по отношению к количеству частиц N_o при малых значениях концентраций φ_o по соотношению

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{\ln \eta_{омнi}}{\varphi_i}$$

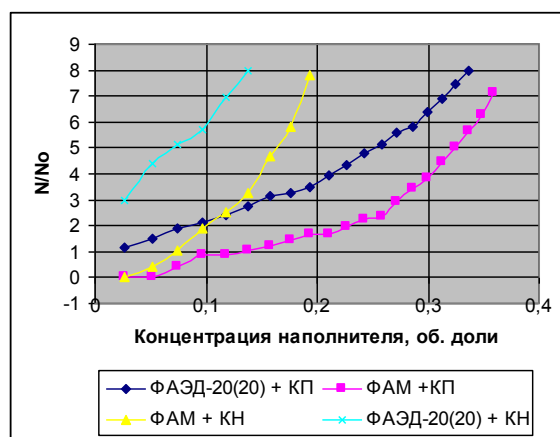


Рисунок 1 – Изменение относительного числа частиц в кластере от концентрации дисперсного наполнителя (температура 20 °С).

Как видно из приведенных данных (рис. 1) природа и концентрация дисперсного наполнителя оказывает существенное влияние на характер и скорость процесса кластеризации в ФАМ и ФАЭД-20(20). Максимальная скорость кластеризации структуры наблюдается в случае использования каолина.

Анализ экспериментальных данных (рис. 1) позволяет в общем виде выделить три участка с различной скоростью роста агрегатов. Ширина концентрационного диапазона и скорость образования кластеров определяется свойствами дисперсного наполнителя.

На первом участке наблюдается необратимая агрегация с быстрым образованием кластеров конечных размеров. Второй участок характеризуется относительно низкой скоростью роста числа частиц в кластере. При этом $\eta_{омн}$ значительно повышается, что, вероятно, обусловлено формированием большого числа мелких агрегатов без образования перколяционного кластера. На третьем участке наблюдается интенсивный рост агрегатов, то есть имеет место кластер – кластерная агрегация, которая в итоге приводит к образованию бесконечного перколяционного кластера.

В табл. 1 представлены некоторые структурные параметры для композиций на основе ФАЭД-20(20).

Вторые производные зависимости $A = f(\varphi)$ на различных участках имеют разные знаки (характеризуют выпуклость-вогнутость графической зависимости). Это позволяет качественно описать структуру кластеров конечных размеров.

В рассмотренных системах структура кластеров имеет преимущественно сферическую форму. Для композиции ФАМ+КП в области малых концентраций (до 13 об. %) в некоторой мере характерна линейная структура кластеров.

Таблица 1 – Структурные параметры наполненных композиций ФАЭД-20(20)

Участок	$\Delta A/\Delta \varphi$		Концентрация, %	$C_s, \%$	
	каолин	кварцевый песок		каолин	кварцевый песок
1	0,30	0,80	5,0	3,33	1,25
2	0,14	0,25	10,0	4,54	1,82
3	0,23	0,64	12,5	5,00	1,84

Примечание: $A=N/N_0$, C_s – концентрация кластеров в системе, масс. %.

Увеличение температуры приводит к снижению числа частиц в кластере (табл. 2). В области температур выше 50 °С кластерные образования практически разрушаются.

Таблица 2 – Влияние температуры на структурные параметры наполненных ФАЭД-20(20)

$T, ^\circ\text{C}$	$\varphi, \text{об. \%}$	$\eta_{\text{отн}}$	N	$C_s, \%$
20	<u>10,1</u>	<u>1,654</u>	<u>4,98</u>	<u>2,03</u>
	9,7	1,271	2,47	4,05
40	<u>10,1</u>	<u>1,264</u>	<u>2,32</u>	<u>4,45</u>
	9,7	1,139	1,34	7,24
65	<u>10,1</u>	<u>1,107</u>	<u>1,01</u>	<u>10,1</u>
	9,7	1,071	1,00	9,7

Примечание: числитель – ФАЭД-20(20)+КН, знаменатель – ФАЭД-20(20)+КП.

Некоторые структурно-топологические параметры исследованных систем представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Структурно-топологические параметры композиций на основе ФАЭД-20(20)

Наполнитель	$C_{кр}, \%$	$C < C_{кр}$			$C > C_{кр}$		
		a	k	d_1	a	k	d_2
Каолин	10,30	0,716	0,0562	1,40	0,573	0,0209	1,74
Кварцевый песок	19,95	0,638	0,0066	1,57	0,409	0,0021	2,44

Параметры, приведенные в табл. 3, характеризуются следующим образом: $C_{кр}$ – концентрация дисперсной фазы, при которой начинается формироваться непрерывная флуктуационная сетка из индивидуальных частиц и кластеров различных размеров; a – параметр, характеризующий «рыхлость» кластеров; k – константа, зависящая от природы материала и степени взаимодействия дисперсной фазы и связующего; d_1, d_2 – фрактальная размерность кластерных агрегатов при различных концентрациях дисперсной фазы.

Исходя из полученных экспериментальных данных и проведенного анализа, можно сделать вывод, что с изменением концентрации дисперсной фазы заметно изменяется и ее структура. В области низких концентраций наполнителя рост числа первичных агломератов частиц по мере повышения степени наполнения не сопровождается заметным изменением их структуры вплоть до образования контактирующими агломе-

ратами неупорядоченого просторового каркаса аналогічного вихідної структури дисперсної фази в вільному стані.

Дальніше збільшення вмісту наповнювача супроводжується частковим руйнуванням первинних агрегатів і перестройкою сформованого ними просторового каркаса в структуру взаємодіючих індивідуальних частинок з вільним частинкою іммобілізованого в агрегатах фурано-епоксидного зв'язуючого.

Відповідно зміні ступеня іммобілізації ФАЭД з ростом ступеня наповнення відношення η_o/η_m проходить через максимум, що характерно для рихлої упаковки частинок наповнювача. В області концентрацій дисперсної фази, близької до граничної ступеня наповнення, різниці між найбільшою і найменшою ньютонівською в'язкістю досліджуваних фурано-епоксидних систем незначительні.

Сопоставлення отриманих експериментальних даних свідчить про те, що найбільш схильні до структуризації каолин, в меншій мірі – периклаз і кварцовий пісок.

Таким чином, виконаний комплекс досліджень з достатньою ступенню точності і достовірності дозволяє на якісному і, в певній мірі, кількісному рівні охарактеризувати процеси кластеризації досліджуваних дисперсних наповнювачів в фурано-епоксидних системах, що дає можливість прогнозувати фізико-механічні і експлуатаційні властивості наповнених фурано-епоксидних композитів і виробів на основі цих матеріалів.

Література

1. Шалурина Н.В., Родулгин В.М., Грямова Г.Д. і др. Агрегація коллоїдних частинок в отверждающихся системах // Коллоїдний журнал.– 1994.– Т. 56, №3.– С. 451–454.
2. Патлажан С.А., Мисочко Е.Я., Снегур С.А. Особливості структурних агрегатів частинок полімерів кремнієвої кислоти в полярній і неполярній середовищах / Высокомолекулярні сполучення.– 1993.– Т. А35, № 12.– С. 1991–1996.
3. Высоккий В.В., Ролдугин В.И., Прямова Т.Д., Шаурина М.В. О фрактальных и перколяционных характеристиках металлонаполненных полимерных пленок // Коллоїдний журнал.– 1995.– Т.57, №3.– С. 299–303.
4. Жарнова О.А. Методи генерації кластерних систем // Тезиси доповідей XII республіканської наукової конференції аспірантів, магістрантів і студентів, – Гродно, 2004.– С. 342–343.
5. Палчевскис Э, Файтельсон Л., Якобсонс Э. Реология органодисперсий нанопорошков оксида алюминия, используемых в конструкционной керамике // Механика композитных материалов.– 2005.– Т. 41, № 3.– С. 373–390.

УДК 678.5: 621.382-181.48

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

КЛАСТЕРИЗАЦІЯ ДИСПЕРСНОГО НАПОВНЮВАЧА В ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТАХ

В роботі наведені теоретичні та експериментальні дані, щодо процесів кластеризації дисперсних наповнювачів (кварцовий пісок, каолин, периклаз) в фурано-епоксидних полімерах.