

УДК 678.5

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Постановка задачи. При формировании рациональной структуры фурано-эпоксидных композитов, обладающих комплексом высоких прочностных, технологических и эксплуатационных свойств, в значительной мере необходимо учитывать структурно-реологические, механические свойства дисперсных наполнителей, а также энергетические параметры поверхности этих систем.

Цель. Представляло интерес исследовать структурно-реологические, поверхностные и другие свойства дисперсных наполнителей, используемых для получения фурано-эпоксидных композитов различного функционального назначения.

Определение свойств дисперсных наполнителей. В качестве дисперсных наполнителей использованы промышленные марки кварцевого песка (КП), каолина (КН), периклаза – оксида магния (ПК), карбоната кальция (КК), графита (ГР).

Определение структурно-реологических свойств дисперсных наполнителей – истинной ρ и насыпной $\rho_{нас}$ плотности, коэффициента заполнения объема φ_m , пористости ε , плотности после уплотнения ρ_y , уплотняемости V , индекса трения I , угла естественного откоса α осуществлялась по известным методикам [1]. Количество параллельных опытов на одну экспериментальную точку: 15–20.

Поверхностную энергию исследованных наполнителей (КП, КН, ПК, КК, ГР) определяли с использованием краевых углов смачивания тестовой жидкостью – дистиллированной водой, характеристика которой приведена в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-химические параметры дистиллированной воды

Жидкость	M , кг/кмоль	ρ , кг/м ³	V , м ³ /кмоль	σ_l , мДж/м ²	σ_l^d , мДж/м ²	σ_l^d , мДж/м ²
Вода	18	1000	0,018	72,8	21,8	51

Краевые углы смачивания дистиллированной водой поверхности исследованных дисперсных систем определяли по известной лабораторной методике [2].

Оценка максимального размера частиц R_{max} (мкм), соответствующего связным дисперсным системам, для группы исследованных наполнителей проводилась по известной методике в рамках модели Ребиндера-Щукина-Марголяна с учетом истинной плотности ρ (кг/м³), дальности действия молекулярных сил h_c (примерно 0,3 нм), константы Гаммакера A (для частиц с гладкой поверхностью $A = 10^{-20}$ Дж) [3]:

$$R_{max} = \sqrt{\frac{A}{12 \cdot \rho \cdot g \cdot h_c^2}}.$$

Значение R_{max} для исследованных дисперсных наполнителей находится в пределах 450–540 мкм, т.е. анализируемые системы относятся к группе высокодисперсных связных порошков, обладающих способностью к агрегируемости [4].

Сила молекулярного притяження между частицами наполнителя F_c (Н) в первом приближении определяется степенью дисперсности и для интервала диаметров частиц 0,1–500 мкм находится в пределах: $(0,463 \cdot 10^{-9} - 2,314 \cdot 10^{-6})$ Н.

Прочность дисперсной системы, связанная с силами притяжения частиц друг к другу σ_o - аутогезией- (отождествляемой с прочностью порошка при растяжении, т.е. на разрыв) для исследованных материалов варьируется в диапазоне 185,5–0,037 кПа.

Величина σ_n , характеризующая нормальное напряжение, при отсутствии дополнительной нагрузки определяется только весом исследованных наполнителей, и находится в пределах: 0,001325–6,625 Па.

В соответствии с критерием связности дисперсных систем [3], видно, что $\sigma_o \gg \sigma_n$, т.е. в анализируемых дисперсных материалах преобладает сцепление частиц за счет поверхностных сил.

Экспериментальные данные о структурно-реологических свойствах анализируемых дисперсных систем приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Структурно-реологические свойства исследованных наполнителей

Наполнитель	ρ , кг/м ³	$\rho_{нас}$, кг/м ³	φ_m ,	ε , %	ρ_y , кг/м ³	U	I ,	α , град
КП	2650	1410	0,53	47	1530	0,071	1,077	23
КН	2580	880	0,34	66	985	0,107	1,119	42
ПК	3800	1970	0,52	48	2110	0,066	1,071	21
КК	2710	960	0,35	64	1182	0,188	1,231	49
ГР	2650	760	0,29	71	950	0,201	1,252	39

Увеличение сил аутогезии, обусловленных различной природой (молекулярной, электрической, магнитной, капиллярной, силами механического зацепления) и трения в дисперсной системе вызывает рост величины индекса трения.

Для материалов, сцепление которых незначительно (например, КП, ПК), угол внутреннего трения γ в первом приближении равен углу естественного откоса α , для наполнителей с более высоким уровнем сцепления (КН, КК, ГР), образующих нелинейную поверхность откоса, средний угол откоса α , как правило, больше угла внутреннего трения γ . Величина α в определенной мере определяется дисперсностью системы. Например, для КП со средним диаметром частиц 515 мкм α составляет 22 град, 325 мкм – 23 град, 200 мкм – 25 град, менее 125 мкм – 34 град. При этом увеличивается угол внутреннего трения γ .

В табл. 3 представлены данные, характеризующие поверхностную энергию исследованных дисперсных наполнителей .

Таблица 3 – Краевые углы смачивания и поверхностная энергия наполнителей

Наполнитель	Φ	$\cos \theta$	θ , град	σ_s , мДж/м ²	w , %
КП	0,998	0,871	29	450	7,95
КН	0,943	0,556	56	480	5,75
ПК	0,992	0,758	41	1200	7,05
КК	0,986	0,936	21	320	7,59
ГР	0,952	0,643	50	127	6,75

Примечание: w – коэффициент вариации.

Зная результаты измерения контактных углов с помощью уравнения θ , параметра Джирификалко-Гуда Φ (табл. 3) и учитывая соотношение $\sigma_s = 2\pi$ (где π – поверхностное давление адсорбированной пленки, мДж/м²) [5], можно с достаточной степенью точности оценить поверхностное натяжение твердого тела σ_s [6]:

$$\cos \theta = 2\Phi \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_l} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 - \frac{\pi}{\sigma_l}.$$

Оценка энергетических параметров смачивания проводили в соответствии с методикой [6]. Поверхностную энтальпию смачивания ΔH определяли из соотношения [5]: $\Delta G = f \cdot \Delta H$, где $f = 0,67$ (для смачивания водой гидрофильных и гидрофобных поверхностей).

Энергетические параметры смачивания тестовой жидкостью поверхности наполнителей приведены в табл. 4. Следует отметить, что вода является основным ингредиентом (часто единственным) эксплуатационных сред, в которых функционируют изделия из фурано-эпоксидных композитов.

Таблица 4 – Энергетические параметры смачивания поверхности, мДж/м²

Наполнитель	Жидкость	W_a	ΔZ	W_e	π	W_p	$-\Delta G$	$-\Delta H$
КП	Вода	136,2	0,93	63,4	225	- 9,4	136,2	203,3
КН	Вода	113,3	0,78	40,5	240	-32,3	113,3	169,1
ПК	Вода	128,0	0,88	55,2	600	-17,6	128,0	191,1
КК	Вода	140,9	0,97	68,1	160	- 4,7	140,9	210,3
ГР	Вода	119,6	0,82	46,8	64	- 26	119,6	178,5

Примечание: ΔZ – относительная работа адгезии (безразмерная величина).

Проводилась также оценка влияния степени дисперсности D (величина, обратная диаметру частиц d) исследованных наполнителей на термодинамические параметры поверхностного слоя (табл. 5): поверхностной энергии Гиббса G_s , характеризующей изменение свойств и структуры поверхности; химического потенциала $\Delta \mu$, обуславливающего реакционную способность поверхностного слоя [7,8].

Изменения, произошедшие с исследованными наполнителями в процессе диспергирования (приложения механических сил), сопровождаются переходом дисперсной системы в состояние с более высокой поверхностной энергией G_s и химическим потенциалом $\Delta \mu$.

Анализ данных табл. 5 свидетельствует о том, что термодинамические параметры поверхности исследованных наполнителей (G_s , $\Delta \mu$) зависят от химической природы дисперсной системы и степени диспергирования. По увеличению степени энергонасыщенности и потенциальной реакционной способности наполнители расположены в ряду: ГР – КК – КП – КН – ПК. При уменьшении размера частиц с 1000 мкм до 0,01 мкм энергонасыщенность дисперсной системы возрастает в 10⁵ раз.

Энергия, аккумулированная в активированном поверхностном деформационном объеме, при определенных условиях «разряжается» в химических реакциях и физико-химических процессах: в изменении кинетического фактора реакций структурирования фурано-эпоксидных олигомеров вследствие снижения энергетического барьера, повышение каталитической активности в результате увеличения площади свободной по-

верхности и повышения сорбционной способности, увеличения способности передачи структурной информации эстафетным методом при формировании межфазного слоя в фурано-эпоксидных композитах.

Таблица 5 – Термодинамические параметры поверхности наполнителей

Параметр	Значение параметра							
	1000	100	10	1	0,5	0,1	0,05	0,01
d , мкм	10^3	10^4	10^5	10^6	$2 \cdot 10^6$	10^7	$2 \cdot 10^7$	10^8
D , мкм ⁻¹	10^3	10^4	10^5	10^6	$2 \cdot 10^6$	10^7	$2 \cdot 10^7$	10^8
G_s , Дж/кг								
- КП	1,02	10,19	101,89	1018,9	2037,7	10189	20377	101890
- КН	1,12	11,16	111,63	1116,3	2232,6	11163	22326	111630
- ПК	1,89	18,95	189,47	1894,7	3789,4	18947	37894	189470
- КК	0,71	7,08	70,85	708,5	1417,0	7085	14168	70849
- ГР	0,30	2,98	29,76	296,7	595,2	2976	5952	29760
$\Delta\mu$, Дж/кг								
- КП	0,68	6,79	67,92	679,2	1358,5	6792	13585	67920
- КН	0,74	7,44	74,42	744,2	1488,4	7442	14884	74420
- ПК	1,26	12,63	126,32	1263,2	2526,3	12632	25663	126320
- КК	0,47	4,72	47,23	472,3	944,6	4723	9446	47230
- ГР	0,20	1,98	19,84	198,4	396,9	1984	3969	19840

В ряде случаев для регулирования структуры межфазного слоя в фурано-эпоксидных композитах возникает необходимость модифицировать поверхность дисперсного наполнителя низко – и высокомолекулярными веществами. Поэтому целесообразно оценить геометрические параметры поверхности модифицированных наполнителей.

Расстояние L (мкм) между поверхностью частиц модификатора с учетом среднего диаметра d_m (мкм) и объемного содержания V_m (об. доли) модифицирующего агента в продукте совместного помола КП и модификатора при условии простой кубической упаковки можно оценить по соотношению [9]:

$$L = d_m (0,806 \cdot \sqrt[3]{1/V_m} - 1)$$

Анализ полученных данных (рис. 1, табл. 6) показывает, что степень покрытия (СП) модификатором частиц наполнителя (кварцевого песка), например, при среднем диаметре 10 мкм в исследованном диапазоне концентраций модификатора 0,005–0,05 об. доли в системе не превышает 50 %. Поэтому для формирования равномерного дискретно-мозаичного слоя модифицирующего агента на поверхности частиц наполнителя (особенно при концентрациях 0,01–0,03 об. доли) необходимы частицы модификатора с наноразмерным уровнем (порядка 10–50 нм).

Выводы. Таким образом, проведенные исследования позволили с достаточной степенью точности и достоверности определить структурно-реологические, физико-механические и поверхностные свойства дисперсных наполнителей фурано-эпоксидных композитов, что позволяет целенаправленно регулировать структуру и свойства полимерных композиционных материалов.

Таблица 6 – Степень покрытия модификатором частиц наполнителя

V_m об. доли	0,005	0,01	0,015	0,02	0,03	0,05
СП, %	21	27	31	34	38	46

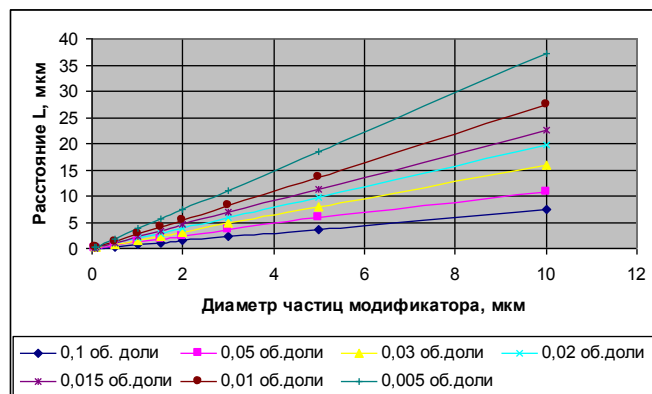


Рисунок 1 – Залежність відстані L від діаметра частинок модифікатора при різних його концентраціях

Література

1. Андрианов Е.И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
2. Практикум по полимерному материаловедению / Под ред. П.Г. Бабаевского.- М.: Химия, 1980.– 256 с
3. Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков.– М:Химия, 1992. – 256 с.
4. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы.– М:Химия, 1980.– 320 с.
5. Тарасевич Ю.И. Энергетика взаимодействия воды и других жидкостей с поверхностью гидрофильных и гидрофобных сорбентов по данным теплот смачивания // Теор. и эксперим. химия.– Т.44, 2008.– № 1 с. 1–23.
6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. Под ред. А.Я. Малкина.– М.: Химия, 1976.– 415 с.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.– М.: Мир, 1979.– 568 с.
8. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии.– 2-е изд.– М.: Химия, 1988.– 464 с.
9. Калашников В.И., Мороз М.Н., Худяков В.А. Нанотехнологии гидрофобизации минеральных порошков стеаратами металлов // Строительные материалы.– 2008.– №8.– С. 45–47.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

ВЛАСТИВОСТІ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

В статті наведені експериментальні данні про структурно-реологічні, механічні властивості дисперсних наповнювачів (кварцовий пісок, каолін, периклаз, карбонат кальцію, графіт) фурано-епоксидних композитів. Визначені поверхневі властивості дисперсних систем: поверхнева енергія, залежність термодинамічних параметрів поверхневого шару від ступеню дисперсності.

стаття надійшла до редакції 01.10.2008 р.