

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

**ВЛИЯНИЕ АРМИРУЮЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА
ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Фурано-эпоксидные композиционные материалы (ПКМ), обладая комплексом ценных прочностных, технологических и эксплуатационных свойств, находят применения в качестве защитных антикоррозионных материалов в различных отраслях индустрии [1], полимермастик, полимербетонов и др. [2]. С целью улучшения некоторых свойств композитов (например, стойкости к действию ударных нагрузок) в состав полимерной системы вводят армирующий наполнитель. При этом возникает ряд технологических трудностей при формировании оптимальной структуры композита с армирующим ингредиентом.

Представляло интерес исследовать влияние армирующего наполнителя на некоторые свойства фурано-эпоксидных композиционных систем с целью выбора оптимального состава полимерного связующего, обеспечивающего проектирование композитов с требуемым уровнем эксплуатационных свойств. В качестве объекта сравнения выбраны дисперсные наполнители, широко применяемые в инженерном полимерном материаловедении.

В качестве объектов исследования использовали фурано-эпоксидный реакционноспособный олигомер (PCO), представляющий собой продукт термомеханического совмещения фурфуролацетонного мономера марки ФАМ и эпоксидианового олигомера марки ЭД-20 при различном массовом соотношении компонентов (ФАЭД). Модификаторами PCO служили: каменноугольная смола (КУС), низкомолекулярный полиизобутилен (НМПИБ), госсиполовая смола (ГС), битум (БН). Структурирующим агентом выбран аминофенольный отвердитель марки Агидол АФ-2 в количестве, обеспечивающим максимальную прочность исследуемых фурано-эпоксидных материалов. В качестве наполнителей использовались стекловолокно (СВ), кварцевый песок (КП), каолин (КН), периклаз (ПК). Полимерными модификаторами поверхности наполнителей выбраны некоторые поливинилацетаты: поливинилбутираль (ПВБ), поливинилбутиральфурфураль (ПВБФ).

Оценка показателей смачивания и растекания PCO осуществлялась по известной лабораторной методике [3], основанной на измерении усилия смачивания при контакте в течение 30 мин вертикально расположенной пробы (длиной 0,1 м), сформированной из плотно уложенных в ряд стеклянных монопитей, с поверхностью исследуемого связующего – ФАМ, ФАЭД-20(20), ФАЭД-50(20) и усилия отрыва при отделении пробы от поверхности PCO. Адгезионную прочность в системе «связующее – СВ» определяли в соответствии с методикой работы [4]. Количество параллельных опытов на одну экспериментальную точку – 10–12.

Определяли комплекс показателей: динамический краевой угол смачивания θ , кинетическую высоту менискообразования H , скорость смачивания $v_{см}$, скорость растекания v_p , динамическую работу растекания W , работу адгезии W_a , энергию смачивания W_3 , коэффициент растекания по Гаркинсу W_p , свободную энергию адгезии ΔG , энергию когезии W_k .

Оценка оптимальной длины СВ l_{opt} для фурано-эпоксидных ПКМ осуществлялась с учетом двух факторов: критической длины волокна l_c , обеспечивающей передачу

напряжения на СВ и технологичностью формирования композитов. При этом принимался тот факт, что структуру анализируемого СВ можно представить состоящей из отдельных звеньев, длина которых равна статистически определяемому расстоянию между дефектами волокна. Критическая длина СВ l_c должна быть меньше расстояния между дефектами.

Критическую длину волокна l_c при известном диаметре d (в нашем случае – 10 мкм), разрушающем напряжении при растяжении СВ $\sigma_f=3,4$ ГПа [5] и экспериментально определяемом разрушающем напряжении при сдвиге на границе раздела «СВ-фурано-эпоксидная матрица» τ_i (для исследованных систем: 9,5–26,7 МПа) можно оценить из соотношения [4]:

$$l_c = \frac{d \cdot \sigma_f}{2\tau_i}.$$

При этом l_c для исследованных фурано-эпоксидных ПКМ составляет 0,65–1,8 мм. Для полной передачи напряжения на СВ длина волокон в коротковолокнистых композитах должна быть значительно (не менее чем в 10–100 раз) больше l_c [6], т.е. 6,5–65 мм.

С технологической точки зрения (обеспечения необходимой текучести композиции, формирования оптимальной, монолитной структуры) длина СВ не должна превышать, как правило, 10 мм. l_c в значительной мере зависит от характера и уровня взаимодействия в системе «фурано-эпоксидная матрица-СВ» и может целенаправленно регулироваться варьированием соотношения поверхностной энергии СВ (изменяется в результате модификации поверхности СВ полиацетальями – ПВБ, ПВБФ и др.) и поверхностного натяжения жидкой матрицы на основе ФАЭД (изменяется путем введения модификаторов – КУС, БН, НМПИБ и др.) перед стадией совмещения ингредиентов при формировании композита. При этом l_c повышается в среднем на 35–40 %.

Поэтому l_{opt} стекловолокна для исследованных фурано-эпоксидных композитов в среднем составляет 10 мм.

Величина критического объема V_c стекловолокна в фурано-эпоксидных ПКМ (с учетом определяемого параметра, характеризующего текучесть полимерной матрицы σ_{mm}) на основе ФАЭД (при l_{opt} и $10 l_{opt}$), оцениваемая из соотношения:

$$V_c = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_f}{\sigma_f - \sigma_{mm}} \left(1 - \frac{l_c}{l}\right)},$$

находится на уровне 0,73–0,75 масс. доли.

В табл. 1–2 приведены опытные данные по смачиванию и растеканию исследованных РСО на поверхности СВ и оценочные характеристики энергетических параметров этих процессов.

Таблица 1 – Параметры смачивания и растекания

Связующее	σ , мН/м	θ , град	H , м	$v_{см}$, град/с	v_p , 10^{-6} м/с	W , 10^{-6} Дж
ФАМ	66,42	20,2	0,0115	0,0112	6,3889	3,857
ФАЭД-20(20)	64,67	24,5	0,0107	0,0136	5,9444	3,595
ФАЭД-50(20)	54,30	33,2	0,0095	0,0184	5,2778	2,267

Таблица 2 – Энергетические параметры смачивания и растекания, Н/м

Связующее	W_a	W_s	W_p	ΔG	W_k
ФАМ	128,75	62,33	-4,69	-128,75	132,84
ФАЭД-20(20)	123,52	58,85	-5,82	-123,52	129,34
ФАЭД-50(20)	111,93	50,93	-9,95	-111,93	108,6

Для всех исследованных фурановых (мономер ФАМ) и фурано-эпоксидных – ФАЭД-20(20), ФАЭД-50(20) – связующих наблюдается самопроизвольное растекание РСО по поверхности волокнистого наполнителя ($W_p < 0$). При этом скорость растекания v_p связующего на поверхности СВ с увеличением содержания эпоксидного компонента в РСО несколько снижается, например для ФАЭД-50(20) в среднем на 20 %.

Определение адгезионной прочности при равномерном сдвиге (касательных напряжений) τ_i в системе «СВ-полимерная матрица» (табл. 3) для исследованных систем свидетельствует о высоком уровне прочности адгезионного контакта для систем на основе ФАЭД, который можно целенаправленно регулировать, модифицируя поверхность СВ модификаторами (полиацеталами), выполняющих функцию аппретирующего агента. При этом, учитывая, что $\tau_i \cong \sigma_{mm} / \sqrt{3}$, можно оценить параметр, характеризующий текучесть матрицы на основе ФАЭД σ_{mm} (МПа), который находится для исследованных полимерных систем в пределах 5,5–15,4 МПа (табл. 3).

Таблица 3 – Адгезионная прочность при сдвиге в системе «СВ – связующее»

Связующее	Модификатор-аппрет	τ_i , МПа	σ_{mm} , МПа	$K_{одн}$
ФАМ + АФ-2	–	9,5	5,48	0,58
ФАМ + АФ-2	ПВБ	11,8	6,81	0,62
ФАМ + АФ-2	ПВБФ	12,5	7,22	0,65
ФАЭД-20(20) + АФ-2	–	15,7	9,06	0,70
ФАЭД-50(20) + АФ-2	–	21,4	12,36	0,75
ФАЭД-50(20) + АФ-2	ПВБ	25,5	14,72	0,78
ФАЭД-50(20) + АФ-2	ПВБФ	26,7	15,41	0,81

Примечание: режим структурирования связующего: 20 °С – 24 ч, 60 °С – 2 ч, 80 °С – 4 ч; $K_{одн}$ – коэффициент однородности системы, определяемый по результатам статистического анализа.

На основании анализа данных адгезионной прочности при равномерном сдвиге в системе «СВ - композиция на основе ФАЭД» (табл. 3) в первом приближении проведена оценка вклада вида взаимодействия (химического, физико-химического α и механического β) на уровень прочности адгезионного контакта τ_i . Химический и физико-химический характер взаимодействия оценивали по разнице между параметром растворимости СВ δ_{cm} и полимерной матрицы δ_m , механический – за счет сил трения, обу-

словленний шероховатістю поверхності СВ, визначеною на основі аналізу мікрофотографій поверхності аналізованого СВ. В результаті аналізу отримана кореляційна залежність (коефіцієнт кореляції 0,81) лінійного типу $\tau_i = 258,5 \cdot \alpha + 2,75 \cdot \beta - 5,48$, що характеризує вплив хімічного та фізико-хімічного взаємодія на величину касательних напружень на границі розділу «СВ – композиція на основі ФАЭД» (параметр α в 103,8 рази вище параметра β).

Кількісно для досліджуваних полімерних систем рівень адгезійного взаємодія на границі розділу фаз «СВ-полімерна матриця» можна визначити, використовуючи аналітичну залежність $\tau_i = c \cdot \sigma_f \cdot \sqrt{G_m/E_g}$, де c – коефіцієнт, що характеризує рівень адгезійного взаємодія (максимальне значення $c = 1$), G_m – модуль сдвига матриці, МПа, E_g – модуль пружності СВ = 72,4 ГПа, σ_f – міцність СВ = 3,4 ГПа. Для фуранових композиційних матеріалів (зв'язуюче ФАМ+АФ-2) c знаходиться в межах 0,024–0,032, для фурано-епоксидних полімерних систем (ФАЭД-20 +АФ-2) в інтервалі 0,042–0,051; (ФАЭД-50 +АФ-2) – 0,066–0,068. Модифікація поверхності СВ поліацеталами, як правило, призводить до збільшення параметра c на 50–80 %, т.е. в разі систем ФАЭД-50 + АФ-2 параметр рівня адгезійного взаємодія c становить 0,063–0,092. Во всіх розглянутих варіантах значення параметра c значно менше 1, що свідчить про недостатньо високому рівні адгезійного взаємодія на границі розділу «композиція на основі ФАМ (ФАЭД) – СВ».

Введення в склад фурано-епоксидних композитів коротковолокнистого армуючого наповнювача (до 5 мас. %), як правило, збільшує стійкість ПКМ до ударних навантажень (ударну в'язкість) в 2–6 разів, досягаючи значень 15–22 кДж/м².

Фурано-епоксидний композиційний матеріал, що містить дисперсний або волокнистий наповнювач, при експлуатації повинен бути монолітним, герметичним (відсутність порушення зв'язу на границі розділу фаз при деформуванні полімерного композита) і забезпечувати міцність конструкції в час тривалого часу. Тому до вибору інгредієнтів фурано-епоксидних композитів необхідно підходити з позицій аналізу їх спільного функціонування при механічному навантаженні і забезпеченні монолітності композитів при експлуатації.

Незалежно від виду механічного навантаження умови (критерії) монолітності і фізико-механічної сумісності наповнювача і полімерного зв'язуючого мають вигляд [7]:

$$\frac{E_m}{E_f} \geq 0,06; \quad \frac{\sigma_m}{\sigma_f} \geq 0,06; \quad \frac{\tau_m}{\sigma_f} \geq 0,04,$$

де E , σ , τ – відповідно модуль пружності (МПа), руйнівне напруження при стисненні (МПа) полімерної матриці – ФАЭД-50(20)+АФ-2 і наповнювача – КП, КН, ПК, СВ, а також адгезійна міцність при рівномірному сдвігу, МПа.

При одночасному механічному навантаженні і нагріванні ПКМ до температури T (в розглядаваних варіантах до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) в критеріях монолітності учитуються коефіцієнт лінійного термічного розширення фурано-епоксидної матриці α_m і дисперсного і волокнистого наповнювача α_f :

$$\frac{E_m}{E_f} \geq \frac{0,064}{1 - 1,2 \cdot T(\alpha_m - 2,33 \cdot \alpha_f)} \quad (\text{для досліджуваних композитів} - 0,065 - 0,067);$$

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_f} \geq 0,06 - \frac{(\alpha_m - 2,33 \cdot \alpha_f) \cdot E_m \cdot T}{\sigma_f} \quad (\text{в даному випадку} - 0,058 - 0,059);$$

$$\frac{\tau_m}{\sigma_f} \geq 0,04 + \frac{0,06 \cdot (\alpha_m - 2,33 \cdot \alpha_f) \cdot T \cdot E_m}{\sigma_f} \quad (\text{в аналізованих випадках} - 0,041 - 0,043).$$

Виконання наведених умов по монолітності при раціональному співвідношенні еластично-міцнісних властивостей матриці і наповнювача є обов'язковим для отримання високоміцних і герметичних композитів (табл. 4). Удельний внесок (коефіцієнти значимості) параметрів E_m , σ_m , τ_m в властивості композита неоднакові.

Таблиця 4 – Параметри монолітності досліджуваних систем

Композит	Значення критеріального параметра		
	E_m/E_f	σ_m/σ_f	τ_m/σ_f
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП	0,054	0,151	0,049
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КН	0,104	0,533	0,173
ФАЭД-50(20)+АФ-2+ПК	0,039	0,094	0,031
ФАЭД-50(20)+АФ-2+СВ	0,037	0,023	0,007

Аналіз отриманих даних (табл. 4) показав, що вимоги до властивостей полімерних матриць, виходячи з критерію монолітності матеріала, для деяких систем і видів впливу в певній ступені перевищують рівень властивостей розроблених фурано-епоксидних систем. Це характерно для багатьох промислових густосетчатих полімерних матриць [8]. Практично повністю критеріям монолітності і герметичності відповідає система ФАЭД-50(20)+АФ-2+КН, не витримує пред'являються вимог композит ФАЭД-50(20)+АФ-2+СВ. Решта досліджені системи на основі ФАЭД-50(20) – наповнювачі КП і ПК – частково (по деяким критеріям) відповідають пред'являемым вимогам по монолітності і герметичності. Крім того, реалізувати «ідеальні» критерії ускладнено через технологічні причини – не забезпечується необхідний рівень міцності міжфазного шару і рівномірність

распределения значения этого параметра по поверхности структурного элемента наполнителя.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что введение в состав фурано-эпоксидных ПКМ армирующего наполнителя (СВ) повышает уровень прочностных свойств. При этом существенное влияние на характер взаимодействия в системе «связующее – СВ» оказывает модифицирование полимерного связующего (ФАЭД) и поверхности СВ исследованными модифицирующими агентами.

Литература

1. Гончаров В.Н., Рассоха А.Н., Шашора Л.Д. Исследование теплостойких антикоррозионных покрытий на основе фурано-эпоксидных полимеров // Нефтяная и газовая промышленность.– 1991, № 4, с. 36–38.
2. Михайлов К.В., Патуроев В.В., Крайс Р. Полимербетоны и конструкции на их основе.– М.: Стройиздат, 1989.– 345 с.
3. Киселев В.И., Удачин О.В., Сафрыгина И.А. Оценка показателей смачивания и растекания // Химическая промышленность. Сер.: Стеклопластик и стеклопластики.– М.: НИИТЭХИМ.– 1991.– Вып. 1.– С.18–20.
4. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер – волокно.– М.: Химия, 1987.– 192 с.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ./Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981.– 736 с.
6. Промышленные полимерные композиционные материалы. Пер с англ./ Под ред. П.Г. Бабаевского.– М.: Химия, 1980.– 472 с.
7. Трофимов Н.Н., Канович М.З Основы создания полимерных композитов.– М.: Наука, 1999.– 540 с.
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.– С.-Петербург: Изд. Профессия, 2006.– 490 с.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

ВПЛИВ АРМУЮЧОГО НАПОВНЮВАЧА НА ВЛАСТИВОСТІ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

В роботі проаналізовано вплив армуючого наповнювача (скловолокна) на деякі властивості фураноз-епоксидних композиційних матеріалів