

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н., Алешко С.Е.

АГРЕГАТИВНАЯ И СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

При создании дисперснонаполненных фурано-эпоксидных полимерных композиционных материалов строительного назначения важную роль играют структурно-реологические свойства наполнителей, агрегативная и седиментационная устойчивость системы, которые в значительной степени обеспечивают структурные характеристики композитов [1,2].

Представляло интерес исследовать влияние химической природы и фракционного состава на структурно-реологические свойства дисперсных наполнителей, а также параметры агрегативной и седиментационной стойкости фурано-эпоксидных реакционноспособных систем, содержащих исследованные наполнители.

Фурано-эпоксидные реакционноспособные олигомеры (ФАЭД) представляют собой продукт термического совмещения фурфуролацетонового мономера ФАМ или ФА или эпоксидиановых олигомеров (ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22) и сочетают положительные качества фурановой и эпоксидной составляющих: имеют высокую смачивающую способность поверхности наполнителя, достаточную адгезию и механическую прочность. Источником получения фурановых соединений являются возобновляемые продукты (древесина, отходы сельского хозяйства и другие пентозансодержащие природные материалы).

В качестве дисперсных наполнителей (НП) использовали неорганические (кварцевый песок – КП, каолин – КН, периклаз – ПК, карбонат кальция – КК, графит – ГР) и полимерные (полиметилметакрилат – ПММА, поливиниловый спирт – ПВС, пентапласт – ППЛ, поливинилхлорид суспензионный – ПВХС) материалы различной степени дисперсности.

Модификаторами поверхности служили неорганические материалы типа кислот Льюиса (хлориды алюминия, кобальта, железа и др.), а также высокомолекулярные соединения из группы полиацеталей (поливинилбутираль – ПВБ, поливинилбутираль-фурфураль – ПВБФ, поливинилформаль – ПВФ, поливинилэтинал – ПВЭ). Модификация поверхности дисперсных НП осуществлялась механохимическим способом по двум технологиям – совместным помолом в шаровой мельнице систем: «НП – модификатор» («сухая» технология) и «НП – модификатор – растворитель» («мокрая» технология).

Для сравнительной оценки реологических параметров дисперсных систем, отличающихся плотностью и формой частиц, целесообразно также использовать показатели "уплотняемость" и "индекс трения", при определении которых дисперсная система оценивается в двух разных состояниях – при свободной насыпке и после уплотнения [3].

Определение структурно-реологических свойств дисперсных наполнителей в двух средах (воздух и дистиллированная вода) – истинной ρ и насыпной $\rho_{нас}$ плотности, коэффициента заполнения объема φ_m , пористости ε , плотности после уплотнения ρ_y , уплотняемости U , индекса трения I , угла естественного откоса α – осуществлялась по известным методикам [3]. Количество параллельных опытов на одну эксперименталь-

ную точку: 15–20 (табл. 1). Седиментационные параметры изучали с использованием стандартных лабораторных методик, обеспечивающих получение достоверных и воспроизводимых результатов; погрешность опыта составляла не более 5–7 %.

Таблица 1 – Структурно-реологические свойства исследованных наполнителей (дисперсионная среда – воздух)

Наполнитель	ρ , кг/м ³	$\rho_{нас}$, кг/м ³	φ_m	ε , %	ρ_y , кг/м ³	Y	I	α , град
КП								
– фр. 1000–630 мкм	2650	1540	0,58	42	1630	0,055	1,058	<u>22,0</u> 14,0
– фр. 400–630 мкм	2650	1448	0,55	45	1545	0,063	1,067	<u>22,5</u> 14,5
– фр. 250–400 мкм	2650	1410	0,53	47	1530	0,078	1,085	<u>22,8</u> 15,0
– фр. 125–250 мкм	2650	1337	0,50	50	1474	0,093	1,102	<u>24,7</u> 16,0
– фр. менее 125 мкм	2650	1157	0,44	56	1380	0,162	1,193	<u>33,6</u> 22,5
КП-М (кислоты Льюиса-«сухая» технология)								
– фр. 400–630 мкм	2657	1355	0,51	49	1639	0,173	1,210	<u>26,0</u> 17,0
– фр. 250–400 мкм	2657	1315	0,49	51	1500	0,122	1,141	<u>25,3</u> 16,0
– фр. 125–250 мкм	2657	1295	0,48	52	1418	0,087	1,095	<u>27,5</u> 18,0
– фр. менее 125 мкм	2657	1142	0,43	57	1145	0,003	1,002	<u>35,8</u> 24,0
КП- М (полиацетали-«сухая» технология)								
– фр. 400–630 мкм	2600	1305	0,50	50	1595	0,182	1,222	28,5
– фр. 250–400 мкм	2600	1260	0,48	52	1455	0,134	1,155	27,4
– фр. 125–250 мкм	2600	1225	0,47	53	1382	0,114	1,128	25,8
– фр. менее 125 мкм	2600	1103	0,42	58	1125	0,019	1,020	33,2
КП-М (полиацетали –«мокрая» технология)								
– фр. 400–630 мкм	2600	1345	0,52	48	1610	0,165	1,197	27,5
– фр. 250–400 мкм	2600	1300	0,50	50	1480	0,122	1,138	26,0
– фр. 125–250 мкм	2600	1280	0,49	51	1400	0,086	1,094	28,8
– фр. менее 125 мкм	2600	1130	0,43	57	1140	0,009	1,009	34,5
КН – фр. менее 125 мкм	2580	880	0,34	66	985	0,107	1,119	42
ПК – фр. менее 630 мкм	3800	1970	0,52	48	2110	0,066	1,071	21
КК – фр. менее 125 мкм	2710	960	0,35	64	1182	0,188	1,231	49
ГР	2650	760	0,29	71	950	0,201	1,252	39

Примечание: знаменатель – угол естественного откоса при падении дисперсного материала с высоты 1 м.

Основным параметром наполнителей, влияющим на формирования структуры и свойств дисперсных систем, является коэффициент заполнения объема φ_m . Этот параметр при анализе свойств композитов на основе ФАЭД используется в оценке модуля упругости, коэффициента линейного термического расширения, теплофизических характеристик, деформируемости композитов, а также реологических свойств исследуемых систем.

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) показал, что для исследованных дисперсных наполнителей фракцией более 125 мкм параметр φ_m практически не зависит от диаметра частиц и приближается к среднестатистической плотности кубической упаковки частиц (примерно 0,55). При уменьшении диаметра частиц наблюдается тенденция к снижению φ_m , что связано с формированием относительно крупных и прочных агрегатов отдельных частиц в виде кластеров с определенной степенью фрактальности. Т.е. параметр φ_m для группы анализируемых наполнителей (табл. 1) определяется их природой, формой частиц, распределением частиц по размерам, взаимодействием между частицами, характеризующими их устойчивость (параметр индекса трения I).

В дисперсной системе образуются два типа пор – внутри агрегата (кластера) и вне его. При этом суммарная пористость ε возрастает и это приводит к уменьшению насыпной плотности $\rho_{нас}$ и параметра φ_m .

Увеличение сил аутогезии, обусловленных различной природой (молекулярной, электрической, магнитной, капиллярной, силами механического зацепления) и трения в исследованных дисперсных наполнителях вызывает рост величины индекса трения I (табл. 1).

Для материалов, связность которых незначительна (например, КП, ПК), угол внутреннего трения γ в первом приближении равен углу естественного откоса α , для наполнителей с более высоким уровнем связности (КН, КК, ГР), образующих нелинейную поверхность откоса, средний угол α , как правило, больше угла внутреннего трения γ . Величина α в значительной мере определяется дисперсностью системы (табл. 1).

Для оценки влияния матрицы (жидкого реакционноспособного олигомера - РСО) на параметр φ_m проведены определения структурно-реологических свойств КП различных фракций (табл. 2) в дистиллированной воде (поверхностные натяжения мономера ФАМ и воды достаточно близки и составляют соответственно 66,42 мН/м и 72,5 мН/м).

Таблица 2 – Структурно-реологические свойства кварцевого песка (дисперсионная среда – вода)

Наполнитель	ρ , кг/м ³	$\rho_{нас}$, кг/м ³	φ_m	ε , %	ρ_y , кг/м ³	γ	I	ΔV , %
КП								
– фр. 1000–630 мкм	2650	1360	0,51	49	1560	0,128	1,147	1,62
– фр. 400–630 мкм	2650	1337	0,50	50	1493	0,104	1,067	1,81
– фр. 250–400 мкм	2650	1435	0,54	46	1640	0,124	1,085	1,67
– фр. 125–250 мкм	2650	1371	0,52	48	1532	0,105	1,102	3,07
– фр. менее 125 мкм	2650	1176	1,00	0	1176	0	1,000	3,77

Примечание: ΔV – изменение объема системы при совмещении КП и воды.

Как видно из табл. 2, зависимость параметров φ_m , $\rho_{нас}$, ρ_y , Y , I от дисперсности (среднеэффективного диаметра) КП нелинейная. Например, для фракций менее 125 мкм значение φ_m приближается к 1. При этом примерно в 2,3 раза возрастает изменение объема системы при совмещении КП и воды ΔV .

Установлено, что для высокодисперсных исследованных наполнителей (фракция более 40 мкм) эффект смачивания и поверхностное натяжение фурано-эпоксидного РСО практически не оказывает влияния на φ_m . Высокодисперсные наполнители (особенно фракция менее 10 мкм) в присутствии РСО в некоторой мере изменяют φ_m , что, обусловлено, вероятно, с разрушением агрегатов (кластеров) или их раздвижкой.

Особый интерес представляет определение структурно-реологических свойств (табл. 3) дисперсных систем полимерной природы (полиметилметакрилат, поливиниловый спирт, пентапласт, суспензионный поливинилхлорид), выполняющих в фурано-эпоксидных ПКМ функции наполнителей-модификаторов.

Таблица 3 – Структурно-реологические свойства полимерных наполнителей (дисперсионная среда – воздух)

Наполнитель	ρ , кг/м ³	$\rho_{нас}$, кг/м ³	φ_m	ε , %	ρ_y , кг/м ³	Y	I	α , град
ПММА	1190	650	0,55	45	720	0,097	1,11	35
ПВС	1220	620	0,51	49	740	0,162	1,19	39
ППЛ	1400	410	0,29	71	510	0,192	1,32	32
ПВХС	1400	620	0,44	66	690	0,101	1,11	30

Как видно из табл. 3, основные параметры исследованных свойств этих наполнителей находятся на уровне, присущем минеральным дисперсным системам.

Параметрами динамического состояния исследованных систем на основе ФАЭД-50(20) и НП (КП, КН, ПК, ГР) служили: время микропроцессов, характеризующее совокупность явлений, которые относятся к отдельным частицам НП и закономерностям их взаимодействия с ФАЭД-50(20), критерий агрегируемости НП в ФАЭД-50(20) и его седиментационная устойчивость.

Определяли (табл. 4) время межчастичных взаимодействий за счет поверхностных сил τ_1 , теплового движения частиц НП за счет внутренней энергии колебаний молекул ФАЭД-50(20) τ_2 , инерционных движений частиц НП за счет внешних сил τ_3 , седиментации под действием силы тяжести τ_4 (среднее значение для исследованных НП при различных значениях диаметра частиц d).

Динамическая вязкость ФАЭД-50(20) – 0,8835 Па с, плотность 1200 кг/м³, средняя сила взаимодействия в контактах между частицами в олигомерной суспензии НП $\approx 10^{-9}$ с.

Сумма времен релаксаций τ_i каждого из факторов (с учетом долевого вклада) определяет общую величину времени микропроцессов τ . Варьируя условиями, в которых складывается динамическое состояние системы ФАЭД-50(20) + НП, можно целенаправленно регулировать технологические свойства структурирующихся фурано-эпоксидных систем. Для исследованных вариантов композитов, имеющих диаметр частиц более 100 мкм, вклад инерционных τ_3 , и седиментационных τ_4 эффектов более существенен, чем межчастичное взаимодействие τ_1 и тепловое движение τ_2 (табл. 4).

Таблица 4 – Время микропроцессов τ_1 (с) в системе ФАЭД-50(20) + НП

d , мкм	τ_1	τ_2 при T , °C			τ_3	τ_4
		20	50	80		
0,5	$0,22 \cdot 10^{-3}$	0,0247	0,0218	0,0205	$3,39 \cdot 10^{-10}$	1232000
1	$0,88 \cdot 10^{-3}$	0,198	0,174	0,164	$1,36 \cdot 10^{-9}$	301800
10	0,088	19,79	17,42	16,43	$1,36 \cdot 10^{-7}$	3018
100	8,835	1979,5	1741,7	1643	$1,36 \cdot 10^{-5}$	30,18
1000	883,5	197950	174170	164300	$1,36 \cdot 10^{-3}$	0,3018

Агрегативная устойчивость и реологические свойства системы «ФАЭД – КП» связаны между собой – равновесие в процессах «агрегирование – пептизация (диспергирование)» частиц КП определяется соотношением между их энергией теплового движения и энергией коагуляционного контакта E_k , определяемой с учетом величины предельного напряжения сдвига суспензий τ_o , расстояния между частицами h (между частицами, находящимися в коагуляционном контакте 0,5–1,0 нм) и размером частиц КП r из соотношения: $E_k = 4 \cdot \tau_o \cdot h \cdot r^2$ (табл. 5).

Таблица 5 – Параметры агрегативной устойчивости исследованных систем

Система	h , нм	τ_o , Па	r , мкм	$P, 10^{-8}$ Н	E_k В	
					Дж, 10^{-18}	Ед. КТ
ФАЭД-50(20) + КП	0,75	360	5	3,6	27	6522
ФАЭД-50(20) + КП(ПВБ)	0,75	480	5	4,8	36	8696
ФАЭД-50(20) + КП(ПВБФ)	0,75	570	5	5,7	42,75	10326
ФАЭД-50(20) + КП(ПВЭ)	0,75	510	5	5,1	38,25	9239
ФАЭД-50(20) + КП(ПВФ)	0,75	540	5	5,4	40,5	9783

Примечание: значение E_k при 20 °C; P – прочность коагуляционного (через прослойку ФАЭД) контакта двух частиц КП со средним диаметром 5 мкм.

Как видно из данных табл. 5 значение энергии коагуляционного контакта для исследованных систем существенно (в 6552–10326 раз) превышает энергию теплового движения, что в значительной мере обуславливает склонность концентрированных фурано-эпоксидных суспензий (высоконаполненных композиций) к структурированию (формированию структур с различной степенью фрактальности). Модификация поверхности КП полиацеталами приводит к увеличению степени структурирования систем «ФАЭД – КП». По степени влияния модификаторы убывают в ряду ПВБФ – ПВФ – ПВЭ – ПВБ.

Характерным общим свойством свободнодисперсных систем является склонность к оседанию частиц дисперсной фазы – седиментация (табл. 6).

Скорость седиментации частиц дисперсной фазы U_1 в среде реакционноспособных олигомеров оценивали по формуле:

$$U_1 = \frac{2 \cdot g \cdot (\rho - \rho_o) \cdot r^2}{9 \cdot \eta},$$

где ρ , ρ_o – плотности частиц дисперсной фазы (кварцевого песка, $\rho = 2650$ кг/м³) и дисперсионной среды (олигомера) соответственно; g – ускорение свободного падения, $g = 9,81$ м/с²; r – радиус частиц, м; η – динамическая вязкость среды, Па·с.

Исследуемые материалы относятся к концентрированным системам ($\varphi > 25$ об. долей), поэтому при оценке скорости седиментации U_2 необходимо учитывать фактор

повышения сопротивления системы частиц движению жидкого олигомера по сравнению с сопротивлением единичной частицы:

$$U_2 = (1 - \frac{\varphi}{\varphi_{\max}})^{\lambda} \cdot U_1,$$

где φ , φ_{\max} – степень наполнения и максимальная плотность упаковки, об. доли; λ – показатель, зависящий от типа дисперсной системы.

Способность к седиментации принято выражать через константу седиментации S , которая определяется скоростью седиментации. Для сферических частиц, к которым относится фракция кварцевого песка, эта константа равна:

$$S = \frac{2 \cdot r^2 (\rho - \rho_o)}{9 \cdot \eta},$$

где t_1 , t_2 , t_3 – расчетное (для разбавленных и концентрированных систем) и экспериментальное время оседания частиц кварцевого песка в столбе жидкости (олигомера) высотой 2 см. соответственно, с.

Таблица 6 – Седиментационные характеристики исследованных систем

Олигомер	ρ_o , кг/м ³	$D_{эс}$, мкм	U_1 , 10 ⁻³ , м/с	U_2 , 10 ⁻³ , м/с	S , 10 ⁻⁴ , с	t_1 , с	t_2 , с	t_3 , с	ОС
ФАМ	1150	785	16,76	18,32	17,08	1,2	1,3	2,0	ПЛ
		515	7,21	9,75	7,35	2,8	2,9	3,5	ПЛ
		325	2,88	3,87	2,93	6,9	7,4	8,5	ПЛ
		187	0,95	1,15	0,97	21,0	22,2	25,0	ПЛ
		75	0,16	0,28	0,16	125,0	130	140,0	РХ
ФАЭД-20(20)	1160	785	8,89	9,95	9,06	2,2	2,9	3,0	ПЛ
		515	3,82	4,21	3,89	5,2	5,7	7,0	ПЛ
		325	1,53	1,76	1,56	13,1	14,5	16,5	РХ
		187	0,51	0,69	0,52	39,2	42,3	45,0	РХ
		75	0,09	0,15	0,09	222,0	230	235,0	РХ
ФАЭД-50(20)	1170	785	1,64	1,73	1,67	12,2	13,1	14,0	ПЛ
		515	0,71	0,74	0,72	28,2	30,5	32,5	ПЛ
		325	0,28	0,32	0,28	71,4	73,4	75,5	РХ
		187	0,09	0,11	0,09	222,2	228	230,0	РХ
		75	0,02	0,03	0,02	1000	1010	1060	РХ

Примечание: ОС – осадок; ПЛ – плотный, компактный; РХ – рыхлый.

В агрегативно-устойчивых системах седиментация частиц кварцевого песка происходит достаточно медленно с образованием плотного компактного слоя. Это обусловлено тем, что сформированные поверхностные слои препятствуют агрегированию частиц. При этом частицы кварцевого песка вследствие проскальзывания друг относительно друга переходят в положение с минимальной потенциальной энергией.

В агрегативно-неустойчивой системе процесс седиментации частиц кварцевого песка происходит более интенсивно вследствие образования агрегатов. Образующийся осадок имеет рыхлую структуру, занимает больший объем вследствие того, что вероятность сохранения частицами кварцевого песка того случайного расположения, в котором они оказались при первом контакте, очень высока. При этом силы сцепления между ними соизмеримы с силой тяжести или выше ее.

Существенное влияние на скорость седиментации, структуру осадка оказывает средний размер частиц кварцевого песка. Крупные частицы с диаметром 300 мкм и более в агрегативно-неустойчивых системах вследствие заметной силы тяжести образуют компактный, плотный осадок. Мелкие частицы (диаметр менее 200 мкм) в агрегативно-устойчивых системах образуют объемный, рыхлый осадок вследствие анизотропии образующихся первичных агрегатов или флоккул цепочечной или спиральной структуры.

Для того, чтобы твердые частицы КП суспензии «PCO – КП» не осаждались под действием силы тяжести и находились во взвешенном состоянии, импульс силы, вызывающий тепловое (броуновское) движение частиц КП, должен быть равен импульсу гравитации. При этом верхняя граница размера частиц КП в фурановых (мономер ФАМ) и фурано-эпоксидных (ФАЭД) PCO в интервале температур 20–80 °С находится в пределах 3,56–5,07 мкм.

Используя верхнюю границу размера частиц КП и скорость седиментации дисперсного наполнителя в исследованных PCO, можно достаточно точно определить режимы формования композитов с заранее заданными свойствами.

Таким образом, проведенный комплекс экспериментальных и расчетно-теоретических исследований позволяет целенаправленно регулировать структуру и свойства фурано-эпоксидных композиционных материалов строительного назначения на стадии формирования композитов.

Литература

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие; Пер. с англ./Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981.– 736 с.
2. Соломатов В.И., Бобрышев А.Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве / Под ред. В.И. Соломатова.– М.: Стройиздат, 1988.– 312 с.
3. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – 3-е изд. перераб.– Л.: Химия, 1987. – 264 с.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М., Алешко С.С.

АГРЕГАТИВНА ТА СЕДИМЕНТАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ ДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ В ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ РЕАКЦІЙНИХ СИСТЕМАХ

Розглянуті питання агрегативної та седиментаційної стійкості дисперсних наповнювачів (кварцовий пісок, периклаз, каолін, карбонат кальція, графіт) в фурано-епоксидних реакційно здатних олігомерах. Наведені структурно-реологічні властивості досліджених наповнювачів.

Rassokha A.N., Cherckasyna A.N., Aleshko S.E.

DISPERSE FILLER AGGREGATE AND SEDIMENTATION STABILITY FOR FURAN EPOXY REACTION SYSTEM

Research results aggregate and sedimentation stability of disperse filler for furan epoxy polymer system are presented. Such filler as quarts sand, kaolin and graphite are considered.