

УДК 678.5

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГРЕДИЕНТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционные материалы на основе фурано-эпоксидных реакционноспособных олигомеров (PCO типа ФАЭД и ФЭО), структурированные аминными и аминифенольными отвердителями рекомендуется использовать в качестве конструкционных и защитных систем в различных отраслях промышленности.

Представляло интерес исследовать влияние природы и соотношения ингредиентов композиции (PCO, модификаторы) на процесс формирования структуры и свойства разработанных фурано-эпоксидных связующих и полимерных композиционных материалов на их основе.

В качестве объектов исследования использовали фурано-эпоксидный PCO, представляющий собой продукт термомеханического совмещения фурфуролацетонного мономера (марки ФАМ или ФА) и эпоксидианового олигомера ЭО (марки ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22) при различном соотношении компонентов. Модификаторами служили: каменноугольная смола (КУС), низкомолекулярный полиизобутилен (НМПИБ), госсиполовая смола (ГС), битум (БН), фурфурамид (ФФ). Структурирующими агентами выбраны аминный отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) и аминифенольный – марки Агидол АФ-2 в количествах обеспечивающих максимальную прочность исследованных фурано-эпоксидных материалов.

С целью выбора оптимальных параметров технологического процесса (температура, время) совмещения фурановых и эпоксидных ингредиентов для получения однородного PCO представляло интерес в рамках концепции неравновесной термодинамики оценить время, в течение которого при определенной температуре устанавливается стационарная скорость диффузии ЭО в фурановом компоненте системы.

При этом оценивалось состояние термодинамического равновесия, реализуемое в физически бесконечно малых частях неравновесной в целом системы (так называемое локальное равновесие) [1]. Для перехода к макроскопическим параметрам анализируемого процесса совмещения компонентов PCO необходимо учитывать функции пространственных координат и времени, то есть флуктуации состава в различных точках объема системы в течение времени совмещения ингредиентов смеси.

Исходными данными для анализа служили коэффициент взаимодиффузии ЭО в системе D_v ($\text{м}^2/\text{с}$), молекулярная масса эпоксидного олигомера M_i (г/моль), и температура процесса совмещения T (К).

При анализе учитывался тот факт, что в рассматриваемой бинарной системе (ФАМ + ЭО) на коэффициент диффузии в общем случае могут оказывать влияние внешние факторы: температура, давление и состав системы [2]. С нашей точки зрения наиболее важным для решения поставленной задачи является температура. Коэффициент взаимодиффузии ЭО в системе D_v в диапазоне рассматриваемых температур и концентраций составляет значения порядка 10^{-11} – 10^{-12} $\text{м}^2/\text{с}$ [3]. Молекулярная масса выбранных ЭО (ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16) находится в пределах менее 300–540 г/моль, технологически обоснованная температура - 20–80 °С (293–353 К).

Исходя из второго закона Ньютона $f = m \cdot a$ с учетом двух действующих при совмещении ингредиентов сил: диффузионной силы Y_i и силы трения f_i , имеем соотношение:

$$Y_i + f_i = m \cdot \frac{dw_i}{dt}$$

При этом сила трения связана со скоростью движения частицы (молекулы ЭО) w_i зависимостью $w_i = -B_i \cdot f_i$, где B_i – подвижность частицы. Подставив это соотношение в предыдущее и интегрируя с учетом начальных условий $t = 0$ и $w_i = 0$ находим

$$w_i = Y_i \cdot B_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{B_i m_i}\right) \right].$$

При $t \rightarrow 0$, разлагая экспоненту в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами, получаем $w_i \approx \frac{Y_i \cdot t}{m_i}$, т.е. при малых временах процесса совмещения ЭО и ФАМ движение молекул ЭО равноускоренное, но при $t \rightarrow \infty$ очевидно, что $w_i = Y_i \cdot B_i$, т.е. движение частиц равномерное. На основании этого, представляется возможным оценить время, за которое скорость диффузии молекул ЭО в системе станет равной порядка 99 % от своего стационарного значения, т.е. $w_i = 0,99 \cdot Y_i \cdot B_i$. В результате очевидных преобразований имеем формулу $t = m_i \cdot B_i \cdot \ln 10^2$. Подвижность связана с коэффициентом диффузии D_v соотношением $D_{vi} = B_i \cdot k \cdot T$. (k – постоянная Больцмана).

Тогда $t = \frac{M_i D_{vi} \ln 10^2}{RT}$, где $M_i = m_i N_A$, $R = k N_A$ (N_A – число Авогадро).

Данные оценки представлены в табл. 1

Таблица 1

Эпоксидный олигомер	Подвижность $B_i \cdot 10^9$ (с/кг) при T (°C)		Время $t \cdot 10^{13}$ (с) при T (°C)	
	20	80	20	80
ЭД-16	<u>2,47</u>	<u>2,05</u>	<u>10,21</u>	<u>8,47</u>
	24,7	20,5	1,02	0,85
ЭД-20	<u>2,47</u>	<u>2,05</u>	<u>7,56</u>	<u>6,27</u>
	24,7	20,5	0,76	0,63
ЭД-22	<u>2,47</u>	<u>2,05</u>	<u>5,67</u>	<u>4,71</u>
	24,7	20,5	0,57	0,47

Примечание: значение коэффициента взаимодиффузии D_v в числителе – 10^{-11} м²/с, в знаменателе – 10^{-12} м²/с.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что стационарная скорость движения частиц (молекул ЭО) под действием диффузионной силы устанавливается практически мгновенно.

Поэтому при получении ФАЭД совмещение мономера ФАМ (или ФА) с ЭО целесообразно осуществлять при температурах 40–60 °C в течение непродолжительного промежутка времени – до 0,5 ч. При этом получается однородный продукт без видимых

структурних аномалій, фізико-хімічні та технологічні властивості (щільність, в'язкість і др.) якого практично однаково у всіх точках об'єму системи.

При формуванні однорідної, гомогенної (однофазної) термодинамічно стійкої суміші РСО на основі ФАЭД і модифікаторів спостерігається зменшення ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса) ΔG при суміщенні інгредієнтів [4]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Ентальпія змішування ΔH при відсутності специфічних взаємодій між компонентами ФАЭД і модифікаторами (сольватація, комплексоутворення і др.) оцінюється за формулою [4,5]:

$$\Delta H = V_m \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2$$

де V_m – молярний об'єм суміші інгредієнтів, δ_i – параметр розчинності i -го інгредієнта; φ_i – молярні частки.

З вищевикладеного випливає, що розчинення модифікаторів у компонентах ФАЭД (мономер ФАМ, ФА і ЭО) можливо при приблизно рівності параметрів розчинності модифікатора і компонентів зв'язуючого σ_s .

При цьому оптимальну молекулярну масу модифікатора M_m з урахуванням температури кипіння $T_{\text{к}}$, щільності ρ_m модифікатора, а також константи $k = 89,12 \text{ Дж/моль К}$ можна оцінити за співвідношенням [5]:

$$M_m = \frac{k \cdot T_{\text{к}} \cdot \rho_m}{\sigma_s^2}$$

Для оцінки M_m приймали для модифікаторів температурний діапазон кипіння 200–300 °С, щільність 800–1200 кг/м³. Параметр розчинності σ_s для мономера ФАМ і ЭО оцінювали за адитивною схемою.

Оптимальна молекулярна маса M_m , при якій модифікатор повністю розчиняється у зв'язуючому з утворенням однофазного складу, становить для мономера ФАМ 49–89 г/моль, для ЭО (у випадку ЭД-20) 84–153 г/моль.

Отримані дані суттєво нижче середніх молекулярних мас досліджуваних модифікаторів зв'язуючих на основі ФАЭД і ФЭО (каменноугольної смоли – 800–1000 г/моль, бітума – 1600–1800 г/моль, госсиполової смоли ≈ 1000 г/моль, низькомолекулярного поліізобутилена – 1050–1200 г/моль, фурфуріамада – 267 г/моль). Ймовірно, у фурано-епоксидному зв'язуючому можуть частково розчинятися тільки низькомолекулярні фракції (у діапазоні оптимальних M_m) досліджуваних модифікаторів.

Таким чином, з позицій термодинамічного підходу слід передбачати, що при введенні у склад ФАЭД або ФЭО вибраних модифікуючих агентів утворюється мікрогетерогенна структура полімерної матриці.

Топологічну структуру густосшитих фурано-епоксидних полімерів можна розглядати як неперервну тривимірну структуру, що складається з локальних згущень (густосшитих «ядер») і розріджених дефектних зон, концентруючих топо-

логические дефекты [6,7]. Густосшитые участки этой структуры проявляются в виде глобулярных агрегатов с большой плотностью молекулярной упаковки .

С целью направленного регулирования свойств фурано-эпоксидных полимеров и композитов на их основе целесообразно проводить межструктурную модификацию выбранными материалами (КУС, ГС, НМПИБ, БН), в результате которой добавки-модификаторы оказываются вытесненными из более плотных глобул в рыхло упакованные дефектные зоны, квазиадсорбируясь на поверхности густосшитых «ядер». При этом общая структурная организация фурано-эпоксидного полимера практически не изменяется.

Минимальное количество модификатора C_m (масс. %), необходимого для формирования на поверхности глобулярного образования («ядра») с эффективным диаметром d (мкм) мономолекулярного слоя, можно ориентировочно оценить из соотношения [6]: $d = 0,2/C_i$.

Учитывая, что морфологический анализ композиций ФАЭД-20 – ФАЭД-40 показал преимущественное наличие глобул со среднеэффективным диаметром $d = 0,015 – 0,040$ мкм и незначительное количество сферических структурных элементов $\approx 1,5–2,0$ мкм, то количество модификатора (моно-, ди-, тримолекулярный слой) составляет (табл. 2):

Таблица 2

Диаметр d , мкм	Количество модификатора C_m (масс. %) при толщине слоя (в молекулах)		
	Моно	Ди	Три
0,015	13,3	26,6	39,9
0,040	5,0	10,0	15,0
1,5	0,13	0,26	0,39
2,0	0,1	0,2	0,3

Таким образом, диапазон оптимальных концентраций модифицирующего агента фурано-эпоксидных полимеров в случае мономолекулярного слоя находится в интервале 5–13,3 масс. %. Введение большего количества модификаторов (вариант ди- и тримолекулярной квазиадсорбции), как правило, приводит к трансформированию структуры фурано-эпоксидных полимеров и, как правило, к ухудшению комплекса прочностных и эксплуатационных свойств.

По результатам механических испытаний разработанных фурано-эпоксидных материалов при известном коэффициенте Пуассона μ можно оценить (табл. 3) величины фрактальной (хаусдорфовой) размерности d_H структуры материала, фрактальной размерности поверхности разрушения для хрупкого $d_{\delta}^{\delta\delta}$ и вязкого $d_{\delta}^{\delta\delta\delta}$ типов разрушения, размерности областей избыточной локализации энергии D_f , доли флуктуационного свободного объема f по известным соотношениям [8,9]:

$$d_H = (d-1) \cdot (1+\mu); \quad d_{\delta}^{\delta\delta} = \frac{10 \cdot (1+\mu)}{7-3\mu}; \quad d_{\delta}^{\delta\delta\delta} = \frac{2 \cdot (1+4\mu)}{1+2\mu}; \quad D_f = \frac{2 \cdot (1-\mu)}{1-2\mu}; \quad f = K \frac{1+\mu}{1-2\mu},$$

где d – размерность евклидова пространства, равная в данном случае 3; K – константа, принятая равной примерно 0,012 [9].

Таблиця 3

Матеріал	M	d_H	$d_{\delta}^{\delta\delta}$	$d_{\delta}^{\delta\delta\zeta}$	D_f	f
ФАЭД-50(20)+ПЭПА	0,30	2,60	2,13	2,75	3,50	0,039
ФАЭД-50(20)+АФ-2	0,30	2,60	2,13	2,75	3,50	0,039
ФАЭД-50(20)+КУС+ПЭПА	0,35	2,70	2,27	2,82	4,33	0,054
ФАЭД-50(20)+КУС+АФ-2	0,33	2,66	2,21	2,79	3,72	0,047
ФАЭД-50(20)+БН+ПЭПА	0,34	2,68	2,24	2,81	4,00	0,052
ФАЭД-50(20)+БН+АФ-2	0,32	2,64	2,18	2,78	3,78	0,044
ФАЭД-50(20)+ГС+ПЭПА	0,35	2,70	2,27	2,82	4,33	0,054
ФАЭД-50(20)+ГС+АФ-2	0,33	2,66	2,21	2,79	3,72	0,047
ФАЭД-50(20)+НМПИБ+ПЭПА	0,36	2,72	2,30	2,84	4,57	0,058
ФАЭД-50(20)+НМПИБ+АФ-2	0,33	2,66	2,21	2,79	3,72	0,047

Анализ данных, приведенных в табл. 3 свидетельствует о фрактальности структуры исходных и модифицированных (КУС, БН, ГС, НМПИБ) фурано-эпоксидных полимеров ($d_H = 2,6-2,7$). Структурирующий агент (ПЭПА, Агидол АФ-2) существенного влияния на d_H не оказывают.

Поверхность разрушения исследованных образцов при низких (не более 40 °С) и повышенных (более 60 °С) температурах эксплуатации характеризуется незначительным уровнем фрактальности $d_{\delta}^{\delta\delta} = 2,13-2,3$ и $d_{\delta}^{\delta\delta\zeta} = 2,75-2,84$. При этом в случае хрупкого разрушения поверхность образца в зоне разрушения практически плоская, а при вязком – имеет высокую неоднородность структуры, что подтверждается экспериментальными данными фрактографического анализа.

Размерность областей локализации избыточной энергии D_f , в первом приближении равная показателю статистической гибкости полимерной цепи C_{∞} , находится в пределах 3,5–4,57. Это позволяет оценить величину вектора Бюргера b [10]: 33,8–38,6 нм.

Свободный флуктуационный объем f , характеризующий степень неупорядоченности структуры полимерной матрицы и скорость молекулярных перегруппировок, для исследованных фурано-эпоксидных композиций составляет 0,039–0,058.

При этом анализ структуры изучаемых систем в рамках кластерной модели [11] показывает, что постоянная компонента флуктуационного объема $f_{i\hat{n}\delta}$, связанная с областями узлов химической шивки равна 0,024 [12], а переменная составляющая $f_{i\hat{a}\delta}$, характеризующая кластерную сетку физических зацеплений и обуславливающая упругость материала, его локальную пластичность, существенно зависит от химической природы модификаторов. Для исходных фурано-эпоксидных полимеров отношение $f / f_{i\hat{a}\delta}$ равно 1,625, а при введении модификаторов увеличивается до 1,958–2,417.

Изменение энтропии структуры исследованных материалов ΔS , обусловленное относительным флуктуационным объемом f , определенное согласно [10] по соотношению $\Delta S = (3-5)Rf \ln f$, для немодифицированных ФАЭД равно – 3,15–5,27 Дж/кг моль, а в случае структурной модификации находится в интервале – 3,66–6,86 Дж/кг моль.

Таким образом, проведенный комплексный анализ влияния химической природы и концентрации ингредиентов связующего на структуру и свойства фурано-

эпоксидных материалов позволяет сделать вывод о том, что ФАЭД на стадии совмещения ФАМ (ФА) и ЭО имеет гомогенную однофазную структуру, а в случае введения в систему исследованных модификаторов наблюдается микрофазовое расслоение, усиливающееся при структурировании РСО. При механическом разрушении фурано-эпоксидных композитов поверхность разрыва имеет вид фрактальной структурой, более четко выраженной в области повышенных температур.

Литература

1. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. Изд.2-е, испр. и доп. – М.:МЦНПО, 2005.– 160 с.
2. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. – М.: Химия, 1987.– 312 с.
3. Чалых А.Е., Шмалый О.Н., Бухтев А.Е. Взаимодиффузия в эпоксидных олигомерах // Высокомолекулярные соединения.– Т.А44.– № 11, 2002.– С. 1985–1989.
4. Полимерные смеси Т.1 и 2 / Под ред. Д.Пола и С. Ньюмена.– Пер. с англ., М.: Мир, 1981.– 550 и 543 с.
5. Гарькина И.А. Модификаторы для серных композитов специального назначения // Химия и химическая технология.– 2008.– Т.51.– Вып. 5.– С. 70–75.
6. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров.– М.: Химия, 1971.– 364 с.– библиогр. С. 359
7. Хозин В.Г., Мурафа А.В., Череватский А.М. Принципы усиления эпоксидных связующих // Механика композитных материалов.– 1987.– № 1.– С. 130–135.
8. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Обобщенная фрактальная модель процесса текучести аморфных стеклообразных полимеров // Механика композиционных материалов и конструкций.– 2008.–Т.14.– № 2.– С.174–187.
9. Машуков Н.И., Васнецова О.А., Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Полимерные покрытия на основе полиэтилена с пониженной газопроницаемостью // Лакокрасочные материалы.
10. Сандитов Д.С., Козлов Г.В. О природе корреляций между упругими модулями и температурой стеклования аморфных полимеров // Физика и химия стекла.– 1993.–Т.19.– №4.– С. 593–601.
11. Козлов Г.В. Новиков В.У., Заиков Г.Е. Функциональность кластеров в эпоксиполимерах // Пластические массы.– 2002.– №5.– С. 33–34.
12. Белоусов В.Н., Белошенко В.А., Козлов Г.В., Липатов Ю.С. Флуктуационный объем и структура полимеров // Украинский химический журнал.– 1996.– Т.62.– №1.– С. 62–65.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ТА КОНЦЕНТРАЦІЇ ІНГРЕДІЄНТІВ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

В роботі наведені дані комплексного аналізу впливу хімічної природи та концентрації інгредієнтів фурано-епоксидних систем (реакційноздатний олігомер ФАЕД та ФЕО, модифікатори – кам`яновугільна смола, бітум, низькомолекулярний поліізобутилен, госиполова смола, фурфурамід; тужавлювачі – поліетиленполіамін та Агідол АФ-2) на структуру і властивості фурано-епоксидних сполучників та композитів на їх основі.