

УДК 678.5

Рассоха А.Н., Черкашина А.Н.

**ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЕ ФУРАНО-ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ
С АКТИВИРОВАННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

Действие воды на полимерные композиты (ПКМ) строительного назначения многообразно по своему характеру. Вода является непременным компонентом внешней среды, воздействующей на ПКМ, в условиях эксплуатации. Поэтому стойкость к воздействию влаги для создаваемых композитов строительного назначения является одним из главных параметров их работоспособности и долговечности.

Процесс диффузии влаги в фурановых и фурано-эпоксидных ПКМ условно можно разделить на несколько составляющих:

1. Молекулы воды, диффундирующие в полимерную матрицу, способствуют снижению межмолекулярного взаимодействия макромолекул или их фрагментов, вызывая пластифицирующий эффект. Побочным эффектом пластификации может быть растворение и вынос некоторых компонентов ПКМ (в фурано-эпоксидных системах - аминоксодержащих структурирующих агентов, катализаторов структурирования фурановой компоненты - хлоридов алюминия или железа и др.) в водную среду. Кроме этого, возможно также проявление химических процессов взаимодействия полимерной матрицы с водой (например, гидролиз с участием фрагмента макромолекулы, содержащей связь $-C=N-$).

2. Диффундирующие в ПКМ молекулы воды, локализуются на границе раздела фаз "полимерная матрица - дисперсный наполнитель", в межфазном слое. В результате адсорбции воды в межфазном слое (МФС) нарушается прочность адгезионного контакта, проявляется пластифицирующий эффект, образуются микротрещины в областях, прилегающих к зоне контакта "полимер-наполнитель". Это является, как правило, основной причиной существенного и необратимого снижения физико-механических характеристик ПКМ строительного назначения, а, следовательно, значительного сокращения гарантированного срока эксплуатации изделий и систем из данных ПКМ.

Сорбция воды в ПКМ с жестким, непористым наполнителем, не сорбирующим влагу (к этой группе относятся кварцевый песок и кварцевая мука, каолин, периклаз) характеризуется, в основном, сорбцией воды полимерной матрицей и структурной пористостью ПКМ. Эти параметры могут изменяться при варьировании температуры окружающей среды, в результате процессов "старения" (возникновение трещин и пор усадочного характера, химические реакции с участием воды, вымывание низкомолекулярных фракций и др.).

Представляло интерес исследовать влияние модификации поверхности кварцевого песка (КП) путем совместного его помола с катализатором структурирования фурфурилиденацетонов (компонента фурано-эпоксидного олигомера – ФАЭД) хлоридами алюминия, железа, кобальта, а также поверхностной обработке используемого дисперсного наполнителя выбранными полиацетальными (поливинилбутираль – ПВБ, поливинилбутиральфурфураль – ПВБФ, поливинилэтинал – ПВЭ) на стойкость композитов к действию влаги.

Предварительный анализ сорбции влаги структурированными ненаполненными полимерными системами показал, что время установления равновесного влагосодержания τ_p при фиксированной температуре существенно зависит от толщины образца – с

увеличением толщины τ_p растет, предельное влагопоглощение w_∞ , зависит от размеров образца и термической предыстории. Процесс сорбции влаги с достаточной степенью точности и достоверности может быть рассмотрен в рамках одномерной диффузии, описываемый уравнением Фика

По методу групповых вкладов для фурановых, эпоксидных материалов в исходном (монофурфурилиденацетон – МФА, дифурфурфурилиденацетон – ДИФА, мономер ФАМ, эпоксидный олигомер – ЭО, ФАЭД) и в структурированном (отвердители ДЭТА, Агидол АФ-2, полиэтиленполиами ПЭПА) состоянии проведена оценка теоретической изотермы адсорбции. Предполагалось, что каждая полярная группа или фрагмент молекулы (количество N), входящих в состав ингредиентов исследованных материалов, сорбирует влагу согласно гидратному числу при известной молекулярной массе повторяющегося звена M (г/моль).

Вначале определяли равновесное влагосодержание в каждом ингредиенте системы $w_\infty^{расч.}$, а затем с учетом массового содержания проводилась оценка сорбционной емкости материалов в целом (табл. 1).

Сорбционной способностью по отношению к воде обладают: в фурановых ингредиентах – фрагмент фуранового кольца –**О**-, кетогруппа **С=О**; в эпоксидных – эфирная группа –**О**-, гидроксильная –**ОН**, фениленовый фрагмент –**С₆Н₄**-; в структурированных системах – иминогруппа –**NH**- (ДЭТА, Агидол АФ-2), гидроксильная –**ОН**, фениленовый фрагмент –**С₆Н₄**- (Агидол АФ-2).

Таблица 1 – Влагосодержание фурановых, эпоксидных и фурано-эпоксидных материалов

Материал	M, г/моль	N	$w_\infty^{расч.}$ (г/100 г) при p/p_s		$w_\infty^{расч.}$ стр/ $w_\infty^{расч.}$ олиг при p/p_s	
			0,7	1,0	0,7	1,0
МФА	128	2	1,687	5,625	-	-
ДИФА	214	3	1,262	4,206	-	-
ФАМ	188	2,7	1,389	4,632	-	-
МФА+ДЭТА	162	2	8,555	12,222	5,071	2,173
ДИФА+ДЭТА	240	3	5,925	9,0	4,695	2,140
ФАМ+ДЭТА	217	2,7	6,714	9,967	4,834	2,152
МФА+АФ-2	268	4	10,229	20,854	6,063	3,707
ДИФА+АФ-2	348	5	7,981	16,578	4,731	2,947
ФАМ+АФ-2	324	4,7	8,665	17,861	6,231	3,857
ЭО (ЭД-20)	340	6	0,455	2,171	-	-
ЭО+ДЭТА	738	13	9,371	22,933	20,595	10,563
ЭО+АФ-2	831	15	9,946	24,747	21,859	11,399
ФАЭД-20	218	3,37	1,202	4,140	-	-
ФАЭД-50	264	4,35	0,922	3,401	-	-
ФАЭД-20+ДЭТА	321	4,76	7,245	12,560	6,027	3,034
ФАЭД-50+ДЭТА	477	4,85	8,964	16,449	9,722	4,837
ФАЭД-20+АФ-2	425	6,76	8,921	19,240	7,422	4,359
ФАЭД-50+АФ-2	577	9,85	9,305	21,303	10,092	6,264

Примечание: относительная влажность эксплуатационной среды $p/p_s = 0,7$ (воздух), $p/p_s = 1,0$ (водная среда).

В табл. 2 приведены экспериментальные данные параметров сорбции фурановых и фурано-эпоксидных материалов как в исходном, так и в модифицированном состоянии (модификаторы: каменноугольная смола – КУС, госсиполовая смола – ГС, низкомолекулярный полиизобутилен – НМПИБ, битум – БН). Отвердители – ПЭПА, Агидол АФ-2 и аминофенольные агенты УП-583Д и УП-583 Т.

Таблица 2 – Параметры сорбции фурановых и фурано-эпоксидных полимеров

Материал	w_{∞} , %	τ_p , сут	$D \cdot 10^{13}$, м ² /с	S , кг/м ³	$P \cdot 10^{13}$, Кг/мс
ФАМ+АФ-2	0,85	300	1,05	10,88	11,42
ФАМ+ПЭПА	1,15	310	1,15	13,44	15,46
ФАЭД-20(20)+АФ-2	0,95	320	1,13	11,68	13,20
ФАЭД-50(20)+АФ-2	1,25	280	1,85	15,31	28,32
ФАЭД-20(16)+АФ-2	0,87	300	1,43	10,70	15,30
ФАЭД-50(16)+АФ-2	1,20	280	1,65	14,70	24,25
ФАЭД-20(22)+АФ-2	0,90	290	1,58	11,07	17,49
ФАЭД-50(22)+АФ-2	1,28	275	1,93	15,68	30,26
ФАЭД-20(20)+ПЭПА	1,25	300	1,75	14,14	24,74
ФАЭД-50(20)+ПЭПА	1,42	290	2,15	17,39	37,39
ФАЭД-50(20)+УП-583Д	1,20	280	1,80	14,25	25,65
ФАЭД-50(20)+УП-583Т	1,22	280	1,82	15,05	27,39
ФАЭД-50(20)+ КУС+АФ-2	1,10	220	1,42	13,47	19,13
ФАЭД-50(20)+ ГС+АФ-2	1,30	260	1,73	15,92	27,55
ФАЭД-50(20)+НМПИБ+АФ-2	1,15	240	1,54	14,03	21,61
ФАЭД-50(20)+БН+АФ-2	1,20	260	1,68	14,70	24,70
ФЭО-20(20)+АФ-2	0,75	170	0,58	9,90	5,74
ФЭО-50(20)+АФ-2	1,05	190	0,95	13,65	12,97

Сопоставительный анализ расчетного количества сорбируемой влаги (табл. 1) и экспериментальных значений равновесного влагопоглощения (табл. 2) показал, что для всех исследованных систем теоретически рассчитанный параметр сорбции существенно превышает полученное при эксперименте значение этой характеристики. При этом очевиден факт, что чем больше полярных групп имеется в анализируемой системе, тем выше сорбционное сродство к материалу (табл. 1). Однако различие между теоретической оценкой и экспериментальными данными можно объяснить различной доступностью фрагментов молекул системы, а также наличием надмолекулярных образований в стеклообразных полимерах (глобулы), в которых упорядоченные структурные элементы менее доступны для влаги, но на их поверхности и в межглобулярной зоне полярные группы активно взаимодействуют с молекулами воды.

В первом приближении по данным сорбции влаги можно оценить объем зоны упорядочения в структуре материала: $w^{эксн} = w_{\infty}^{расч} \cdot (1 - \varphi)$, где φ – объемная доля зон с упорядоченной структурой. Для системы ФАЭД-50(20)+ ДЭТА(ПЭПА) φ составил примерно 91,37 %, для системы ФАЭД-20(50)+АФ-2 – 94,13 %, что качественно согласуется с теоретическими положениями.

Влагопоглощение фурано-эпоксидных материалов имеет сложный характер и в общем виде определяется массопереносом воды в образец (прямой процесс) и встреч-

ным диффузионным потоком, включающий поток воздуха, захваченным структурой в процессе формирования материала, и водорастворимые или частично водорастворимые компоненты материала из объема и межфазного слоя композита (обратный процесс).

На основании анализа полученных экспериментальных и расчетно-теоретических данных можно сделать вывод о том, что повышение равновесного влагосодержания фурано-эпоксидных композитов при введении в полимерную матрицу дисперсных наполнителей связано, главным образом с изменением структуры и свойств полимера в МФС. При этом дефектность структуры материала (наличие пор) оказывает определенное влияние на w_{∞} , однако оно существенно меньше влияния МФС.

Представляло интерес для наполненных фурано-эпоксидных систем проанализировать влияние частиц дисперсной фазы («эффект композита») на процесс сорбции влаги, не описываемый уравнением Фика (процесс нефиковской сорбции), который определяли как разность между влагопоглощением композиционного материала и полимерного связующего в блоке, %/кг (табл. 3):

$$dw_c = \frac{\Delta(\Delta w)_c - \Delta(\Delta w)_m}{\rho_c \cdot V_o} = dc_c - (1 - \mu_f) \cdot \frac{\rho_c}{\rho_m} \cdot dc_m.$$

Таблица 3 – Разность между количеством влаги в композите и полимерной матрице

Материал	$w_{\infty}^c - w_{\infty}^m$, %	$(w_{\infty}^c - w_{\infty}^m)/m$, 10^{-3} , %/кг	$(w_{\infty}^c - w_{\infty}^m)/ \Delta\tau_p $, 10^{-5} , %/сут
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП	0,70	1,40	1,167
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КПА	0,35	0,70	1,750
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КПЖ	0,45	0,90	2,250
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КПК	0,60	1,20	1,200
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП(ПВБ)	0,50	1,00	1,111
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП(ПВБФ)	0,33	0,66	-
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП(ПВЭ)	0,50	1,00	2,500
ФЭО-50(20)+АФ-2+КП	0,63	1,26	0,262
ФЭО-50(20)+АФ-2+КПА	0,38	0,76	0,181
ФЭО-50(20)+АФ-2+КПЖ	0,54	1,08	0,235
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КН	1,68	3,36	1,200
ФАЭД-50(20)+АФ-2+ПК	1,09	2,18	0,991

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показал, что наблюдается влияние поверхности дисперсной фазы на процесс сорбции влаги в фурано-эпоксидный композит.

Критерий гомотронности Фурье (Fo), отражающий временной фактор процесса массопереноса в композитах, оценивали для исследованных материалов по известной формуле:

$$Fo = \frac{D \cdot \tau}{R^2}.$$

В табл. 4 приведены значения критерия Фурье для 14 суток (временной интервал, используемый для определения коэффициента диффузии), 1 года и 10 лет (экономически обоснованный срок эксплуатации защитных покрытий на бетонных и металлических поверхностях).

Таблица 4 – Критерий гомохронности Фурье для некоторых исследованных систем

Материал	Критерий Фурье Fo через			$Fo/Fo_{бет}, 10^{-7}$
	14 сут.	1 год	10 лет	
ФАЭД-50(20)+АФ-2	0,0089	0,2334	2,334	3700
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП	0,0635	1,6577	16,577	26280
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КПА	0,0462	1,2061	12,061	19120
ФАЭД-50(20)+АФ-2+КП(ПВБФ)	0,0477	1,2427	12,427	19700
ФАЭД-50(20)+КУС+АФ-2	0,0069	0,1791	1,791	2840
ФЭО-50(20)+АФ-2	0,0046	0,1198	1,198	1100
ФАЭД-50(20)+ГС+АФ-2	0,0084	0,2183	2,183	3470
ФАЭД-50(20)+НМПИБ+АФ-2	0,0075	0,1943	1,943	3100
ФАЭД-50(20)+БН+АФ-2	0,0081	0,2119	2,119	3350
Бетон	24,1920	60,8	6308	-

Для нивелирования градиента влагосодержания в элементах из композитов необходимо в 1100–3700 раз больше времени для ненаполненных систем и в 19100–26500 раз – для материалов, содержащих дисперсный наполнитель (исходный и модифицированный) в сравнении с конструкцией из бетона (при одинаковой толщине элемента). При этом обработка поверхности дисперсного наполнителя как кислотами Льюиса (хлориды алюминия, железа, кобальта), так и полиацеталями (ПВБ, ПВБФ, ПВЭ) приводит к уменьшению времени выравнивания влагонасыщения по толщине в элементах из полимерных композитов по сравнению с материалом, содержащим немодифицированный кварцевый песок соответственно на 7–37 % и 9,5–33 %.

Равновесное влагосодержание в изделиях из разработанных композитов в условиях постоянного воздействия влаги может наступить через весьма длительный срок (год и более), а при периодическом изменении влагосодержания окружающей среды (эксплуатация на открытых площадках или в грунтах с переменной, в зависимости от сезона, влажностью) этот эффект маловероятен. В результате в тонких элементах из полимерных композитов (покрытия на бетонных и стальных поверхностях, изделия и конструкции с малым размерным сечением – до 10 см) постоянно наблюдается значительный градиент влагосодержания по сечению элемента. В массивных изделиях и конструкциях (толщиной более 10 см) градиент влагосодержания имеет место в поверхностном слое, в глубинных слоях среднее значение влагосодержания остается практически неизменным.

Таким образом, проведенный комплекс исследований процесса диффузии, сорбции и влагопереноса в разработанных фурано-эпоксидных композиционных материалах показал высокую стойкость данных материалов к действию влаги и возможность их использования в качестве объемных композитов и защитных композиционных систем на металлических и стальных поверхностях.

УДК 678.5

Рассоха О.М., Черкашина Г.М.

ВОЛОГОПОГЛИНАННЯ ФУРАНО-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИТИВ З АКТИВОВАНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

В статті наведені розрахунково-теоретичні та експериментальні данні параметрів сорбції та дифузії вологи в фурано-епоксидні композити з активованим наповнювачем.